



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Análisis de la viabilidad de obtención de aleaciones Ti-Mg  
para aplicaciones biomédicas.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Biomédica

AUTOR/A: Navarro García, Marta

Tutor/a: Amigó Borrás, Vicente

Cotutor/a externo: MILIAN MEDINA, LARA

Director/a Experimental: CORREA ROSSI, MARIANA

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIERÍA  
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA BIOMÉDICA



# ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD DE OBTENCIÓN DE ALEACIONES Ti-Mg PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

AUTOR: NAVARRO GARCÍA, MARTA

TUTOR: AMIGÓ BORRÁS, VICENTE

COTUTORES: CORREA ROSSI, MARIANA  
MILIÁN MEDINA, LARA

Curso Académico: 2021-22



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría agradecer a Vicente Amigó, no tan solo por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto, sino por guiarme en todo momento y ayudarme a crecer y a creer más en mí.

También quería darle las gracias a Mariana Correa, mi cotutora, por estar ahí siempre que la he necesitado, sin importar la hora y el día de la semana que fuese. A Lara Milián, por enseñarme tanto.

Gracias a mis compañeros de laboratorio, ellos han hecho que las largas jornadas en la UPV hayan sido mucho más amenas.

Y, finalmente, no puedo olvidarme de mi familia. Voy a estar eternamente agradecida a mis padres, por apoyarme desde el primer día que decidí seguir este camino, por ayudarme y quererme siempre. También a mis abuelos, no me he olvidado de aquella promesa, todo es por vosotros.

## RESUMEN

En este trabajo se pretende sintetizar aleaciones Ti-xMg con x=3, 6, 10 y 20% en peso. El interés a la hora de alea estos elementos se debe a que el Ti es un material biocompatible, de elevada resistencia mecánica y frente a la corrosión, mientras que el Mg es biodegradable y osteoinductor, permitiendo de esta manera reducir el módulo elástico de la aleación y, a su vez, fomentar el crecimiento de nuevo hueso.

Dada la baja solubilidad entre el Ti y el Mg en estado sólido, se recurre a la técnica de aleado mecánico para llevar a cabo el aleado de los polvos elementales. La alta complejidad de la técnica hace necesario un análisis exhaustivo de distintos parámetros, como el diámetro y la proporción de bolas, la velocidad y tiempo de molienda, etc. Todos estos factores han sido estudiados en la puesta a punto de la investigación. También se ha utilizado la técnica de la mezcla elemental de polvos para poder realizar un análisis comparativo entre las dos rutas de fabricación.

Se han realizado estudios de caracterización microestructural mediante microscopía óptica y electrónica. También se han llevado a cabo ensayos mecánicos para evaluar el comportamiento de la aleación ante cargas de flexión, compresión y tracción. El comportamiento químico se ha evaluado mediante ensayos de resistencia frente a la corrosión y liberación de iones en saliva artificial Ringer Hartmann modificada. Por último, se ha realizado una caracterización biológica de las muestras con los ensayos de citotoxicidad, adhesión y proliferación, empleando para ello células pulpares (DPSC) y MG-63, provenientes de osteosarcoma.

Como resultado se concluye que la baja solubilidad y los puntos de fusión tan dispares entre el Ti y el Mg, han impedido retener más de un 2% de Mg. También se observa que aunque el AM brinda ciertas ventajas a la hora de reducir el módulo elástico a flexión, las propiedades en cuanto a resistencia frente a la corrosión, adherencia y proliferación son muy deficientes si se compara con las muestras obtenidas por ME. Así, el Ti-10Mg sería en un principio la combinación que mejores oportunidades ofrece.

Palabras clave: Ti-xMg, biocompatible, osteoinductor, biodegradable, módulo elástico, hueso, solubilidad, aleado mecánico, flexión, compresión, tracción, resistencia frente a la corrosión, liberación de iones caracterización biológica.

## **ABSTRACT**

In this work it is intended to synthesize Ti-xMg alloys with x=3, 6, 10 and 20% by weight. The interest in alloying these elements is due to the fact that Ti is a biocompatible material, with high mechanical resistance and resistance to corrosion, while Mg is biodegradable and osteoinductive, thus allowing the elastic modulus of the alloy to be reduced. and, in turn, encourage the growth of new bone.

Given the low solubility between Ti and Mg in the solid state, the mechanical alloying technique is used to alloy the elemental powders. The high complexity of the technique requires an exhaustive analysis of different parameters, such as the diameter and proportion of balls, the speed and grinding time, etc. All these factors have been studied in the development of the investigation. The elemental mixture of powders technique has also been used to carry out a comparative analysis between the two manufacturing routes.

Microstructural characterization studies have been carried out using optical and electron microscopy. Mechanical tests have also been carried out to evaluate the behavior of the alloy under bending, compression and traction loads. The chemical behavior has been evaluated by resistance tests against corrosion and release of ions in modified Ringer Hartmann artificial saliva. Finally, a biological characterization of the samples has been carried out with the cytotoxicity, adhesion and proliferation tests, using pulp cells (DPSC) and MG-63, from osteosarcoma.

As a result, it is concluded that the low solubility and the very different melting points between Ti and Mg have prevented the retention of more than 2% of Mg. It is also observed that although AM offers certain advantages when it comes to reducing the flexural elastic modulus, the properties in terms of resistance to corrosion, adherence and proliferation are very poor when compared to the samples obtained by ME. Thus, Ti-10Mg would initially be the combination that offers the best opportunities.

Keywords: Ti-xMg, biocompatible, osteoinductive, biodegradable, elastic modulus, bone, solubility, mechanical alloying, bending, compression, traction, corrosion resistance, ion release, biological characterization.

## RESUM

En aquest treball es pretén sintetitzar aliatges Ti-xMg amb  $x=3,6,10,20\%$  en pes. L'interés d'aliar aquests elements s'explica perquè el Ti és un material biocompatible, de elevada resistència mecànica i corrosiva, mentre que el Mg és biodegradable i osteoinductor, i permet així reduir el mòdul elàstic de l'aliatge i, alhora, augmentar el creixement de nou os.

Per la baixa solubilitat entre el Ti i el Mg en estat sòlid, es recorreix a la tècnica d'aliatge mecànic per a dur a terme l'aliatge. L'elevada complexitat de la tècnica fa necessari un anàlisi exhaustiu de diversos paràmetres, com són el diàmetre i la proporció de boles, la velocitat i temps de mólta, etc. Tots aquests factors han sigut estudiats al llarg de la posada a punt de la investigació. També s'ha utilitzat la tècnica de la barreja elemental de pols per a poder realitzar un anàlisi comparatiu entre les dos rutes de fabricació.

S'han dut a terme estudis de caracterització microestructural mitjançant microscopia òptica i electrònica. També s'han realitzat assajos mecànics per a evaluar el comportament de l'aliatge front a càrregues de flexió, compressió i tracció. El comportament químic s'ha determinat amb assajos de resistència a la corrosió i alliberament d'ions en saliva artificial Ringer Hartmann modificada. Per últim, s'ha realitzat una caracterització biològica de les mostres amb assajos de citotoxicitat i proliferació, mitjançant cèl·lules pulpars (DPSC) i MG-63, provinents d'osteosarcoma.

Com a resultat, es conclou que la reduïda solubilitat i els punts de fusió tan dispars entre el Ti i el Mg, han impedit retindre més d'un 2% de Mg. També s'ha observat que encara que el AM ofereix una sèrie d'avantatges a l'hora de reduir el mòdul elàstic a flexió, les propietats respecte a la resistència front a la corrosió i la proliferació cel·lular són molt deficientes si es compara amb les mostres obtingudes per BE. Així, el Ti-10Mg seria en un principi la combinació que millors oportunitats ens ofereix.

Paraules clau: Ti-xMg, biocompatible, osteoinductor, biodegradable, mòdul elàstic, os, solubilitat, aliatge mecànic, flexió, compressió, tracció, resistència front a la corrosió, alliberament d'ions, caracterització biològica.

## Documento 1. MEMORIA

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1.	Antecedentes históricos .....	1
1.2.	Propiedades físicas del Titanio.....	1
1.3.	Interés a nivel biomédico del Ti.....	3
1.3.1.	Biocompatibilidad.....	4
1.4.	Propiedades físicas del Mg.....	5
1.5.	Interés a nivel biomédico del Mg.....	5
1.6.	Aleaciones Ti-Mg.....	6
1.7.	Diagrama de equilibrio Ti-Mg .....	7
1.8.	Motivación .....	8
1.9.	Problemática.....	9
2.	OBJETIVOS .....	11
3.	PLANIFICACIÓN.....	12
3.1.	Fase 0: puesta a punto de la investigación .....	12
3.2.	Fase 1: obtención de las aleaciones por mezcla elemental de polvos y aleado mecánico 13	
3.3.	Fase 2: caracterización microestructural de las muestras.....	13
3.4.	Fase 3: caracterización mecánica de las muestras.....	14
3.5.	Fase 4: caracterización química de las muestras .....	14
3.6.	Fase 5: caracterización biológica de las muestras .....	14
4.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
4.1.	Obtención de las aleaciones por técnicas de pulvimetalurgia convencional.....	14
4.1.1.	Obtención y caracterización de los polvos.....	14
4.1.2.	Mezclado de las aleaciones en polvo .....	14
4.1.3.	Aleado mecánico.....	17
4.1.4.	Mezcla elemental .....	19
4.1.5.	Compactación de los polvos .....	19
4.1.6.	Caracterización de las muestras en verde. ....	20
4.1.7.	Sinterización de los compactos .....	21
4.1.8.	Caracterización de las muestras sinterizadas .....	24
4.2.	Caracterización microestructural de las aleaciones.....	26
4.2.1.	Preparación metalográfica .....	26
4.2.2.	Estudio de las fases mediante difracción de rayos X.....	27
4.2.3.	Análisis superficial mediante microscopía óptica.....	27
4.2.4.	Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido .....	28
4.3.	Caracterización mecánica de las muestras .....	28

4.3.1.	Ensayo de flexión a 4 puntos .....	28
4.3.2.	Ensayo de microcompresión .....	29
4.3.3.	Ensayo de microtracción .....	30
4.3.4.	Ensayo de microdureza .....	31
4.4.	Caracterización química de las muestras .....	32
4.4.1.	Estudio de la liberación de iones .....	32
4.4.2.	Estudio de la resistencia a la corrosión .....	33
4.5.	Ensayos biológicos .....	35
4.5.1.	Ensayo de citotoxicidad .....	35
4.5.2.	Ensayo proliferación .....	37
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39
5.1.	Obtención de las aleaciones por técnicas de pulvimetalurgia .....	39
5.2.	Caracterización microestructural de las aleaciones .....	41
5.2.1.	Estudio de la difracción de rayos X .....	41
5.2.2.	Análisis mediante microscopía óptica .....	42
5.2.3.	Análisis mediante microscopía electrónica de barrido .....	44
5.3.	Caracterización mecánica de las aleaciones .....	49
5.3.1.	Ensayo de flexión a 4 puntos .....	49
5.3.2.	Ensayo de compresión .....	51
5.3.3.	Ensayo de tracción .....	53
5.3.4.	Ensayos de microdureza .....	53
5.4.	Caracterización química de las aleaciones .....	54
5.4.1.	Ensayo de liberación de iones .....	54
5.4.2.	Ensayos de resistencia frente a la corrosión .....	55
5.5.	Caracterización biológica de las aleaciones .....	61
5.5.1.	Ensayo de citotoxicidad .....	61
5.5.2.	Ensayo de proliferación .....	63
6.	CONCLUSIONES .....	65
7.	LÍNEAS FUTURAS .....	65
8.	BIBLIOGRAFÍA .....	66

## Documento 2. PRESUPUESTO



## Índice de figuras

Figura 1. Celdas unidad de las estructuras cristalinas del Ti con su respectivo valor del parámetro parámetro de red y la temperatura a la que se produce la transformación alotrópica (Lehmus et al.,2013) .....	2
Figura 2. A) Principales planos de deslizamiento del Ti- $\alpha$ . B) Planos en los que se producen las maclas en el Ti- $\alpha$ (Amigó et al., 2020). .....	2
Figura 3. Diagrama de fases binario .....	3
Figura 4. Diagrama de fases de algunas aleaciones comerciales .....	3
Figura 5. Módulo elástico de varias aleaciones comparado con el del hueso.....	4
Figura 6. Diagrama de equilibrio Ti-Mg desarrollado con ThermoCalc. ....	8
Figura 7. Planificación de la investigación. ....	12
Figura 8. Molino de bolas planetario modelo PM 400/2 del fabricante <i>Retsch</i> .....	17
Figura 9. Ti-20Mg tras aleado mecánico, completamente pegado a las bolas.....	18
Figura 10. Prensa hidráulica WPP 50 del fabricante y distribuidor <i>Stürmer Maschinen GmbH</i> .....	20
Figura 11. Horno Carbolite HVT 15-75-450 .....	21
Figura 12. Ciclo de sinterización utilizado para las muestras Ti-3Mg. ....	22
Figura 13. Ciclo de sinterización de las muestras Ti-3Mg teniendo en cuenta la variación de la temperatura con la variación de la presión de saturación. ....	23
Figura 14. Mg sublimado pegado a la pared del difusor.....	23
Figura 15. Ciclo de sinterizado con el que se sinterizan las muestras de Ti-6,10Mg obtenidas por AM y las Ti-3,6,10,20Mg obtenidas por ME finales.....	24
Figura 16. Equipo montado para la realización de Arquímedes en la balanza de precisión KERN 770.....	25
Figura 17. Embutidora modelo LaboPress-3 del fabricante <i>Struers</i> . ....	26
Figura 18. Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) modelo AURIGA compact, de la marca ZEISS. ....	28
Figura 19. Soporte empleado para el ensayo de flexión a 4 puntos.....	29
Figura 20. Probetas y soporte utilizados para el ensayo de microtracción. ....	31
Figura 21. Microdurómetro Vickers HMV-2 series de la casa <i>Shimadzu</i> ® y software EasyTest.....	32
Figura 22. A) Circuito equivalente para capa simple de óxido; B) Circuito equivalente para doble capa porosa de óxido.....	34
Figura 23. Placa de 96 pocillos empleada para realizar el ensayo de citotoxicidad. ....	36
Figura 24. Placa de 48 pocillos utilizada para realizar los ensayos de proliferación. Se emplean dos placas, una con DPSC y otra con MG-63.....	37
Figura 25. DRX de los polvos y los sinterizas obtenidos tras el AM. ....	41
Figura 26. DRX de las muestras sinterizadas obtenidas por ME.....	42
Figura 27. Micrográficas obtenidas por microscopía óptica de las superficies de las muestras sinterizadas. A) Ti-6Mg obtenida por AM; B) Ti-10Mg obtenida por AM; C) Ti-3Mg obtenida	

por ME; D) Ti-6Mg obtenida por ME; E) Ti-10Mg obtenida por ME; F) Ti-20Mg obtenida por ME.....	43
Figura 28. Imágenes de microscopía óptica de las aleaciones Ti-3, 6, 10Mg obtenidas por ME.....	43
Figura 29. Micrográficas obtenidas por microscopía electrónica de las superficies de las muestras sinterizadas. A) Ti-3Mg obtenida por ME; B) Ti-6Mg obtenida por ME; C) Ti-10Mg obtenida por ME; D) Ti-20Mg obtenida por ME; E) Ti-6Mg obtenida por AM; F) Ti-6Mg obtenida por AM.....	45
Figura 30. Análisis de línea correspondiente a la muestra de Ti-10Mg ME. ....	46
Figura 31. Análisis de línea correspondiente a la muestra de Ti-6Mg MA.....	46
Figura 32. Fases presentes en la aleación Ti-6Mg: A) Fabricada por ME y B) Fabricada por AM.....	47
Figura 33. Euler de la aleación Ti-6Mg ME; B) Euler de la aleación Ti-6Mg AM. ....	48
Figura 34. Gráfico tensión (MPa)-deformación(mm/mm) obtenido tras someter las muestras al ensayo de flexión a 4 puntos. ....	50
Figura 35. Valores de módulo de elasticidad a flexión obtenidos para las distintas aleaciones en función el porcentaje de microporosidad y del porcentaje real de Mg. ....	50
Figura 36. Gráfico tensión (MPa)-deformación(mm/mm) obtenido tras someter a las muestras al ensayo de microcompresión.....	52
Figura 37. Valores de módulo de elasticidad a compresión obtenidos para las distintas aleaciones en función el porcentaje de microporosidad y del porcentaje real de Mg.....	52
Figura 38. Tasas de liberación de iones ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ).....	54
Figura 39. Tasa de liberación de iones de Mg ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ) en función de la porosidad obtenida por Arquímedes.....	55
Figura 40. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones Ti-3,6,10,20Mg obtenidas por ME y por AM.....	56
Figura 41. Curvas de potencial de circuito abierto (OCP) para las aleaciones Ti-3,6,10,20Mg obtenidas por ME y por AM.....	57
Figura 42. Diagramas de Bode de las aleaciones Ti-Mg obtenidas por ME y AM. ....	59
Figura 43. Diagramas de Nyquist de las aleaciones Ti-Mg obtenidas por ME y AM. ....	59
Figura 44. Resultados del ensayo de citotoxicidad con células MG-63 para las distintas aleaciones estudiadas. ....	62
Figura 45. Resultados del ensayo de citotoxicidad con DPSC para las distintas aleaciones estudiadas.....	62
Figura 46. Resultados del ensayo de proliferación con MG-63 para las distintas aleaciones estudiadas.....	63
Figura 47. Resultados del ensayo de proliferación con DPSC para las distintas aleaciones estudiadas.....	64

## Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas del hueso natural y algunos implantes. ....	5
Tabla 2. Número de probetas de las distintas aleaciones fabricadas mediante AM para la puesta a punto de la investigación. ....	13
Tabla 3. Número de probetas de las distintas aleaciones fabricadas mediante AM y ME para la realización de la investigación .....	13
Tabla 4. Masa necesaria para la puesta a punto.....	15
Tabla 5. Masa necesaria para ME.....	15
Tabla 6. Masa necesaria para AM. ....	15
Tabla 7. Masa realmente empleada para la puesta a punto.....	16
Tabla 8. Masa realmente empleada para ME.....	16
Tabla 9. Masa realmente empleada para aleado mecánico AM. ....	16
Tabla 10. Parámetros empleados y masa obtenida para la aleación mecánica del Ti-6Mg. y del Ti-10Mg. ....	19
Tabla 11. Composición de la saliva Ringer-Hartmann modificada.....	33
Tabla 12. Densidad en verde promedio y porosidad en verde promedio de las aleaciones obtenidas por AM y por ME de polvos.....	39
Tabla 13. Parámetros geométricos obtenidos por Arquímedes de las muestras sinterizadas.....	40
Tabla 14. Contenido final de Mg (%) en las distintas muestras sinterizadas. ....	40
Tabla 15. Comparación entre los parámetros de red según el método de preparación .....	42
Tabla 16. Porcentaje de macroporosidad respecto al área total de las aleaciones anteriores.	43
Tabla 17. Fracción de las fases presentes en función de la ruta de fabricación, ME o AM, para la aleación Ti-6Mg.....	47
Tabla 18. Resultados del ensayo de flexión a 4 puntos. ....	49
Tabla 19. Resultados de tensión máxima, deformación máxima y módulo de elasticidad obtenidos tras el ensayo de microcompresión. ....	51
Tabla 20. Valores de microdureza obtenidos para las distintas aleaciones. ....	53
Tabla 21. Valores de $I_{corr}$ , $E_{corr}$ , OCP, $R_p$ y $V_c$ para las aleaciones Ti-3,6,10,20Mg obtenidas por ME y por AM. ....	57
Tabla 22. Valores del ajuste del montaje mediante un circuito equivalente de capa simple.	60

**Documento 1.**  
**MEMORIA**

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Antecedentes históricos

La explotación de metales para aplicaciones biomédicas se remonta al siglo XVIII cuando se comenzaron a emplear por primera vez en la reparación de fracturas óseas. Inicialmente, únicamente se tuvo en cuenta las propiedades mecánicas de los mismos, entre las que cabe destacar su alta resistencia, obviando los aspectos relacionados con la resistividad a la corrosión y las infecciones bacterianas, entre otros. Avances posteriores condujeron a preparaciones de acero inoxidable y aleaciones a base de cobalto (Co) o de titanio (Ti), siendo estas últimas las estudiadas en el presente trabajo, como implantes en reemplazo de tejidos duros. Asimismo, la evolución de la ingeniería y ciencia de los materiales ha permitido el desarrollo de distintas técnicas de fabricación, como son: la forja, proceso de fabricación por deformación plástica bajo cargas de compresión; la fundición, proceso en el que se funde el material y se deposita en un molde donde solidifica; y el mecanizado, que engloba operaciones de conformado por arranque de material. Todas ellas han facilitado la adaptación de la forma y del tamaño del implante según los requisitos del tejido (Chowdhury et al., 2021). Esto, a su vez, ha promovido el uso del metal en los campos de la ortopedia y la odontología principalmente, aunque también se emplea en dispositivos cardiovasculares y neuromusculares e implantes neurovasculares (Narayan, 2009).

## 1.2. Propiedades físicas del Titanio

El Ti es el sexto metal más abundante en el planeta Tierra, por detrás del aluminio (Al), el hierro (Fe), el sodio (Na), el potasio (K) y el Magnesio (Mg). Se trata de un metal de transición perteneciente al grupo 4 de la tabla periódica, con número atómico 22 y un peso atómico de 47,9 umas. Posee una densidad de 4,5g/cm<sup>3</sup>, de manera que se le considera un metal ligero. Su radio atómico es de 0,147 nm, pudiendo formar soluciones sólidas con elementos de radio atómico entre 0,12 y 0,17 nm. Presenta una elevada resistencia frente a la corrosión y un bajo módulo elástico (115 GPa), en comparación con los 200 GPa del acero y los 180 GPa del cobalto (Co), lo cual lo hace ideal para finalidades biomédicas. Posee una resistencia específica elevada, así como una temperatura de fusión alta (1670°C). Cabe destacar que la estructura cristalina del titanio puro varía en función de la temperatura: a 882,5°C, experimenta una transformación alotrópica, es decir, por encima de esta temperatura su sistema de cristalización pasa de hexagonal compacto (HCP) a cúbico centrado en el cuerpo (CCC) (Figura 1), también conocidos como fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ , respectivamente (Lehmhus et al., 2013). A su vez, cada estructura cristalina presenta un comportamiento físico y mecánico distinto.

Los parámetros de red de la estructura HCP son  $a=0.295\text{nm}$  y  $c=0.468\text{nm}$  y, con una ratio  $c/a$  de 1586nm (tener en cuenta que en una HCP ideal la ratio  $c/a$  es de 1633nm). La introducción de elementos intersticiales como el C, O y N, puede modificar esta ratio, como también lo hace la incorporación de elementos sustitucionales. Los principales planos de deslizamiento de esta estructura son el plano basal (0001), prismático (1010) y piramidal (Figura 2(A)). El hecho de que la ratio  $c/a$  de esta estructura sea  $< 1633\text{nm}$ , favorece el desplazamiento del plano prismático. Esta estructura presenta una gran facilidad a la deformación por maclado, en este caso no hay un cambio estructural, sino una reorientación de la red en los planos (1012), (1121), (1122) (Figura 2(B)) (Amigó et al., 2020).

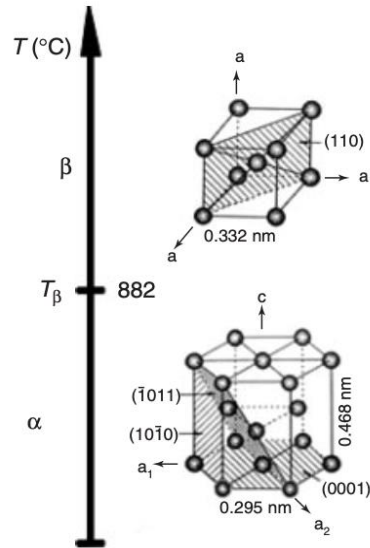


Figura 1. Celdas unidad de las estructuras cristalinas del Ti con su respectivo valor del parámetro parámetro de red y la temperatura a la que se produce la transformación alotrópica (Lehmus et al.,2013)

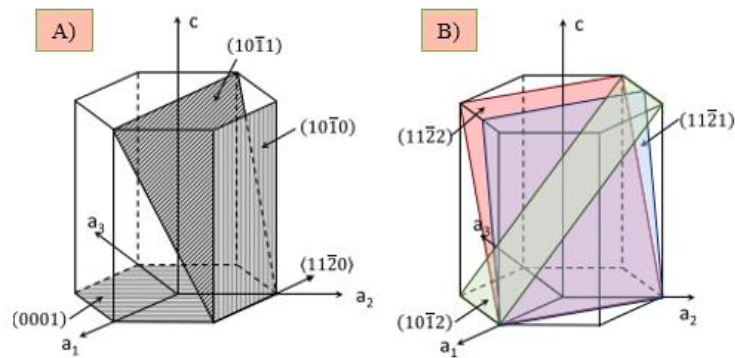


Figura 2. A) Principales planos de deslizamiento del Ti- $\alpha$ . B) Planos en los que se producen las maclas en el Ti- $\alpha$  (Amigó et al., 2020).

Se debe tener en cuenta que la temperatura exacta a la que tiene lugar la transformación alotrópica está fuertemente influenciada por los elementos intersticiales y sustitucionales que se encuentren en el Ti. Depende, por tanto, de la pureza del material. Generalmente, los aleantes empleados se clasifican en función de su efecto sobre la temperatura, de esta manera se tiene que los estabilizadores  $\alpha$  (Al, O, N y C, entre otros) hacen aumentar la temperatura  $\beta$ -transus; mientras que los elementos estabilizadores  $\beta$  la disminuyen. Estos últimos, a su vez, se clasifican en eutéctoides (Fe, Mn, Cr, Ni) o isomorfos (Mo, Nb, Ta), dependiendo de si son totalmente solubles o de si forman intermetálicos, respectivamente. Existen otros elementos, denominados neutros, como Zr y Sn que no la modifican.

En la Figura 3 se muestran las diferentes variantes del diagrama de fase en función de la temperatura de estabilizador.

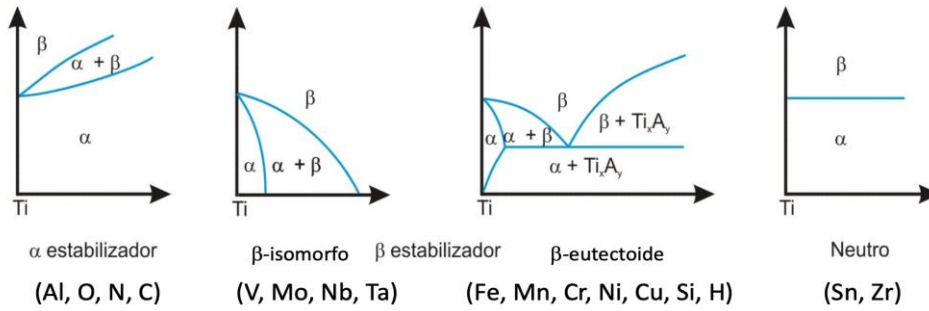


Figura 3. Diagrama de fases binario

A la hora de cuantificar el efecto alfégeno (elementos que incrementan la temperatura de transición  $\beta$ ) o betágeno (elementos que disminuyen la temperatura de transición  $\beta$  y la dividen en función de la transformación que inducen en elementos isomorfos y eutectoides) del contenido total de aleantes en la muestra, se puede realizar el cálculo a partir del contenido de aluminio equivalente [Al]eq y de molibdeno equivalente [Mo]eq.

Según la fórmula de Rosenberg, se puede expresar el efecto de los elementos estabilizadores  $\alpha$  en aleaciones de titanio multicomponente como un contenido de aluminio equivalente a (Lütjering y Williams, 2003):

$$[Al]_{eq} = [Al] + 0,17 [Zr] + 0,33 [Sn] + 10 [O].$$

Por su parte, la ecuación de Molchanova expresa el efecto betágeno en función de la cantidad de molibdeno equivalente (Gupta y Ling, 2011):

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 0,2 [Ta] + 0,28 [Nb] + 0,4 [W] + 0,67 [V] + 1,25 [Cr] + 1,25 [Ni] + 1,7 [Mn] + 1,7 [Co] + 2,5 [Fe].$$

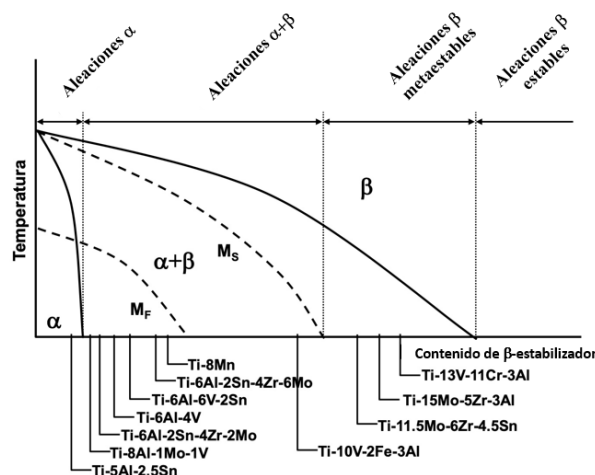


Figura 4. Diagrama de fases de algunas aleaciones comerciales

### 1.3. Interés a nivel biomédico del Ti

Desde el punto de vista de la osteogénesis, es decir, del desarrollo y formación de hueso, el Ti y sus aleaciones presentan la mayor biocompatibilidad respecto a todos los materiales metálicos explorados hasta la fecha.

### 1.3.1. Biocompatibilidad

Se entiende como biocompatibilidad a la habilidad de un material de generar una respuesta apropiada en el tejido huésped. Como ya se ha comentado, el Ti es un material altamente compatible. Esto se puede explicar desde distintos puntos de vista.

En primer lugar, desde el punto de vista de la biocompatibilidad mecánica, las aleaciones de Ti presentan un módulo de elasticidad relativamente bajo y más cercano al del hueso, evitando de este modo tanto la inhibición como la resorción ósea. Esto se explica porque la carga se transfiere a través del implante y el hueso, sin que se produzca el fenómeno de *stress shielding* o apantallamiento de tensiones. En el caso de que se implantara un material con un módulo elástico muy superior con respecto al hueso, se produciría una acumulación de tensiones en el implante y el propio cuerpo tendería a reabsorber el hueso, dado que este dejaría de trabajar. Este fenómeno a largo plazo ocasionaría problemas de funcionamiento, dado que dejaría a la prótesis desprovista de sujeción y, finalmente, se requeriría de la realización de mínimo otra intervención para retirar el implante.

En la Figura 4 se compara el módulo elástico del hueso con algunas de las aleaciones comerciales más populares: Ti-CP, Ti-6Al-4V y CoCr. Se puede observar que el Ti-CP presenta el menor módulo de elasticidad en este caso.

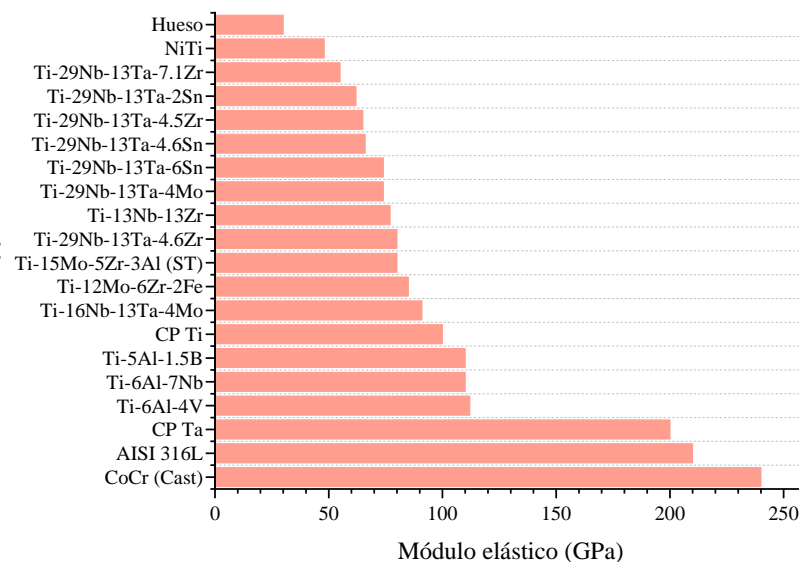


Figura 5. Módulo elástico de varias aleaciones comparado con el del hueso.

Otra de las propiedades que hace interesante el uso de Ti y sus aleaciones en implantes, es su elevada resistencia a la corrosión en la mayoría de los ambientes. El Ti se define como un metal relativamente inerte, esto es el resultado de la formación de una capa de óxido, estable y protectora (de aproximadamente 4nm de espesor) (Ratner, 2001).

Además de los aspectos mencionados, cabe destacar que el Ti es un elemento no carcinogénico, no mutagénico y no alergénico, como bien se apunta en el estudio llevado a cabo por Biesiekierski et al., 2012. Por todo ello se considera un material altamente compatible.



#### 1.4. Propiedades físicas del Mg

Se trata de un metal alcalinotérreo con número atómico 12 y masa atómica de 24,312 umas. Su radio atómico es de 0,160nm y presenta una estructura hexagonal compacta (HCP). Su punto de ebullición es de 1107 °C, mientras que su punto de fusión es de 650°C, menos de la mitad que el punto de fusión del Ti.

#### 1.5. Interés a nivel biomédico del Mg

Las aleaciones de Mg se introdujeron por primera vez como biomateriales en la primera mitad del siglo XX, dado que exhiben unas propiedades muy atractivas para las aplicaciones clínicas. El Mg posee una densidad mucho más baja (1,74 g/cm<sup>3</sup>) que otros materiales habitualmente empleados en implantes como pueden ser el Cr (7,19 g/cm<sup>3</sup>), el Co (8,9 g/cm<sup>3</sup>) y el propio Ti (4,51 g/cm<sup>3</sup>). A su vez, posee una resistencia específica elevada, 133 GPa/gcm<sup>3</sup> para el Mg puro, pudiendo llegar a alcanzar 140 GPa/gcm<sup>3</sup> para aleaciones de Mg. Los valores de módulo elástico (45 GPa) y límite elástico a la compresión para el Mg puro son más comparables a los del hueso natural que los otros implantes metálicos comúnmente utilizados. Esta es una característica muy importante a la hora de evitar el fenómeno de concentración de tensiones, como ya se ha comentado previamente.

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas del hueso natural y algunos implantes.

Materiales	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Tenacidad a fractura (MPa m <sup>1/2</sup> )	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a la fluencia compresiva (MPa)
Hueso natural	1,8-2,1	3-6	3-20	130-180
Aleación de Ti	4,4-4,5	55-115	110-117	758-1117
Aleación de Co-Cr	8,3-9,2	-	230	450-1000
Acero inoxidable	7,9-8,1	50-200	189-205	170-310
Mg	1,74-2	15-40	41-45	65-100
Hidroxiapatita	3,1	0,7	73-117	600

Además, el Mg es uno de los iones bivalentes más importantes asociados a la formación de apatitas biológicas (Li y Wang, 2004). Es esencial en el metabolismo humano y se encuentra de forma natural en los huesos, siendo el 4º catión más abundante, aproximadamente 1 mol de Mg se almacena en un adulto de 70kg y la mitad del Mg físico total está presente en el tejido óseo. Es muy importante en muchas reacciones enzimáticas y estabiliza la estructura del ADN. No se trata de un elemento tóxico para el cuerpo humano, pues sus residuos son prácticamente inocuos, óxidos solubles eliminados por la orina (Gupta y Ling, 2011).

El Mg por lo tanto, es un material que presenta una excelente biocompatibilidad y además es biodegradable, pues se disuelve por corrosión en el organismo. Esto elimina la necesidad de realizar una segunda intervención para retirar el implante, es decir, contribuye a la reparación y regeneración del hueso, las cuales constituyen algunas de las funciones requeridas actualmente para el desarrollo de nuevos biomateriales. Por todo esto el Mg se erige como un material implante muy prometedor.

Cabe también destacar que la mayor limitación del Mg es su resistencia a la corrosión extremadamente baja, generando que se acumule una gran cantidad de hidrógeno alrededor del implante durante el proceso de corrosión in vivo. Asimismo, presenta un comportamiento a corrosión imprevisible, por lo que los principales esfuerzos van dirigidos a conseguir una corrosión in vivo uniforme y controlada, para poder prever y controlar el tiempo en servicio útil.

En definitiva, se puede afirmar que las aleaciones de Mg tienen ventajas únicas para actuar como implantes biodegradables para aplicaciones clínicas. A su vez, su bioactividad osteoinductiva podría facilitar la formación de nuevo hueso (Li y Wang, 2004).

## **1.6. Aleaciones Ti-Mg**

El aumento de la esperanza de vida ha llevado a una mayor demanda de diferentes tipos de procedimientos quirúrgicos de implantación ósea en diversas áreas biomédicas. Aunque los implantes de Ti-CP disponibles en el mercado muestran un buen rendimiento clínico hay dos efectos cruciales que deben ser abordados: el efecto de protección contra el estrés y la bioactividad insuficiente de los implantes. Es por ello por lo que en los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios en busca de materiales multifuncionales basados en una combinación de metales permanentes y degradables, abriendo nuevas perspectivas para los implantes médicos, dado que combinan propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad y osteoinductividad, disminuyendo de esa manera el número de revisiones necesarias (Garamus et al., 2019). En este sentido, las aleaciones de Ti-Mg se alzan como un biomaterial muy prometedor en el campo de la Ingeniería Biomédica. A continuación, se muestran algunos de los estudios relacionados con el desarrollo de este tipo de aleaciones encontrados a nivel bibliográfico.

En el estudio realizado por Phasha et al., (2010) inicialmente se trabajó con una molienda de bolas de baja energía (200rpm) y con partículas de Ti (<45  $\mu\text{m}$ ) y Mg (>300  $\mu\text{m}$ ) para la elaboración de una aleación equimolar de Ti-Mg. Las partículas de polvo de Ti más duras se pegaron por completo en la superficie de las de Mg dúctiles. Y se volvieron más equiaxiales a medida que avanzaba la molienda de bolas. Mientras tanto, las partículas de Ti sin deformar se hundieron más profundamente en las partículas de Mg dúctil. La deformación plástica y la soldadura en frío de las partículas de polvo, indispensables para la mezcla por difusión en estado sólido de los átomos de titanio y magnesio, solo se observaron después de una molienda de más de 32 h. Para partículas de Mg <45  $\mu\text{m}$  la solución sólida comenzó a formarse a partir de las 48 horas, y a las 72 horas todavía no había terminado, mientras que, para el mismo tamaño de partícula a una velocidad de 400 rpm, la solución sólida completa se obtuvo a las 72 horas. Se observa que, en función del tamaño de las partículas iniciales y la velocidad de molienda, la solución sólida se obtiene en distintos instantes de tiempo.

De acuerdo con Balog et al., (2019) se utilizó la pulvimetalurgia para fabricar un nuevo tipo de compuestos bioactivos de Ti-Mg (12, 17 y 24% en peso) que permitieran la reducción de la protección contra el estrés y obtener una mejor biocompatibilidad en comparación con el Ti tradicional y las aleaciones de Ti utilizadas habitualmente. En este caso, la microestructura de los compuestos consistía en un componente de Mg biodegradable en forma de filamentos que seguían la dirección de extrusión, estos estaban incrustados dentro de una matriz de Ti bioinerte

permanente. El papel del Mg como modulador de las propiedades mecánicas y de corrosión fue confirmado por la reducción del módulo de elasticidad (92,6GPa, 88,6GPa, 81GPa para un 12, 17 y 24% en peso, respectivamente); una elevada resistencia última a tracción (>409MPa) y la mejora de la macro y micro rugosidad, lo que permitió posibles condiciones beneficiosas para el proceso de osteointegración.

En un estudio realizado por Hoffmann et al., (2011) se llevó a cabo una aleación basada en Mg con un 20% en átomos de Ti, fabricada mediante aleado mecánico y alta energía. En este trabajo se buscaba demostrar que alear Mg con Ti, reduce la principal limitación que posee el Mg: una resistencia a la corrosión extremadamente baja. Para comprobar el comportamiento frente a la corrosión se sumergieron las probetas en una solución de Hank a 37°C. Los resultados fueron favorables, dado que la aleación de estos dos elementos redujo la tasa de corrosión. Esto fue comprobado mediante la liberación de H, así, la aleación tenía una tasa de corrosión 150 veces más lenta en comparación con el metal elemental. A su vez, se espera que esta pueda ser modulada variando el contenido en Ti según la aplicación.

### **1.7. Diagrama de equilibrio Ti-Mg**

A la vista del diagrama de equilibrio detallado en la Figura 6, a temperatura ambiente, la solubilidad del Mg en Ti-a es inferior al 0,5% en peso. Mientras que la solubilidad del Ti en Mg es de 0,02% en peso, aproximadamente. En general se observa que existe una solubilidad muy limitada entre el Mg y el Ti en cualquier fase, además, no se observa la formación de componentes intermetálicos en ningún caso.

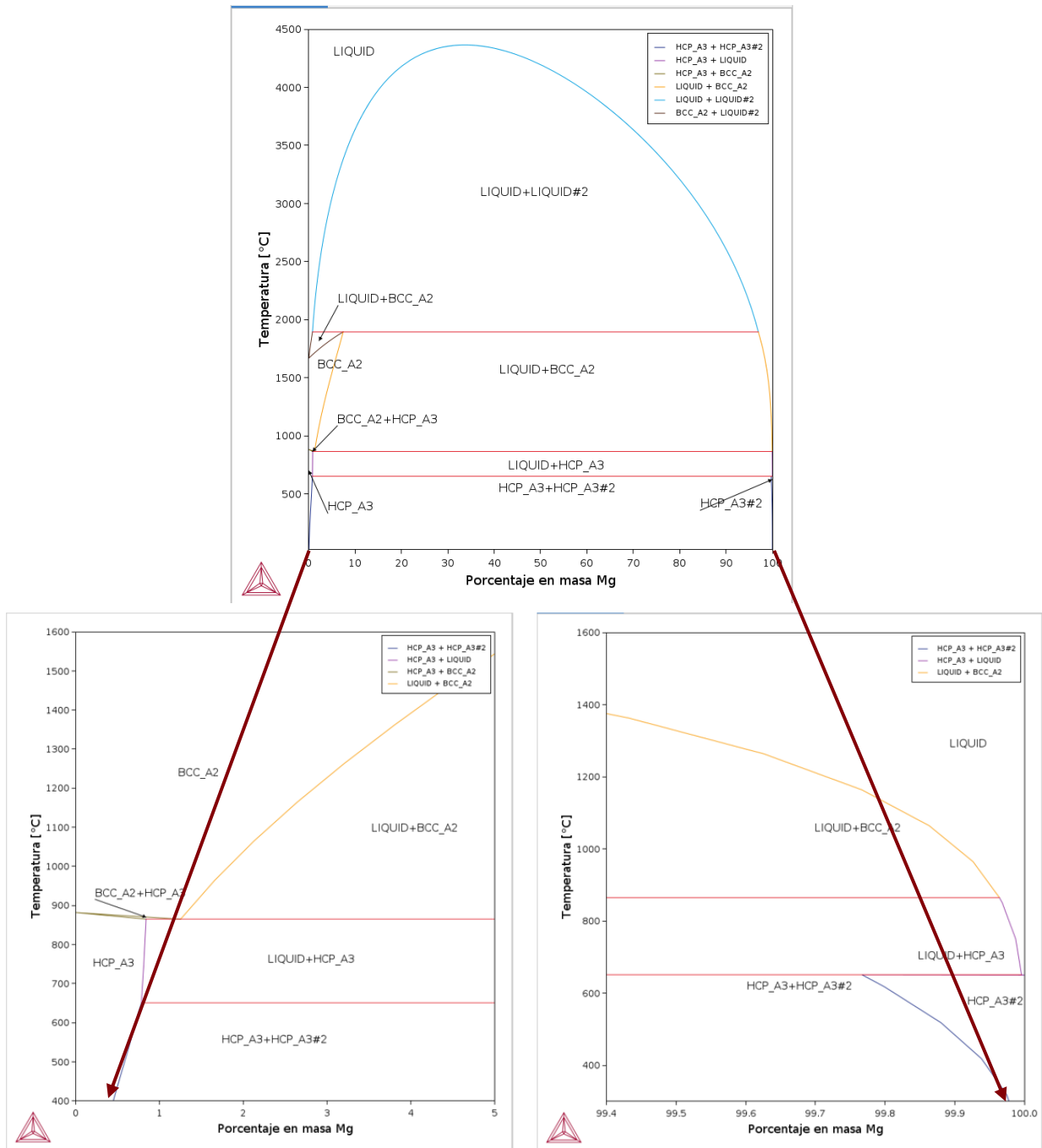


Figura 6. Diagrama de equilibrio Ti-Mg desarrollado con ThermoCalc.

### 1.8. Motivación

Los huesos constituyen el tejido biológico dinámico más grande del cuerpo humano. El tratamiento quirúrgico de las lesiones óseas cobra, por tanto, un importante papel en los departamentos de emergencia de todo el mundo. Los defectos óseos, principalmente inducidos por avulsiones traumáticas o por infecciones, malformaciones congénitas o resecciones neoplásicas, nos enfrentan a un desafío extremo para la cirugía reconstructiva. La necesidad de inducir y potenciar la regeneración ósea y de esta manera reparar las deficiencias óseas

estructurales ha inspirado la investigación y el desarrollo de un gran número de nuevos biomateriales.

Se define como biomaterial a una sustancia inerte que ha sido sistemática y farmacológicamente diseñada para su implantación en sistemas vivos (Park y Lakes, 2007). Los biomateriales deben de poseer propiedades que faciliten la formación de tejido a través de la adhesión celular, la colonización, la proliferación y la transmisión de señales físicas y químicas del entorno natural biomimético. Entre estas propiedades cabe destacar la biocompatibilidad, la biodegradabilidad, las propiedades mecánicas y la porosidad como algunas de las más importantes (Bhaskar y Nagarjuna, 2021).

En el desarrollo de nuevas aleaciones biomédicas, la biotoxicidad y el módulo de Young son dos importantes aspectos a tener en cuenta. Durante años el Ti ha sido aleado con diferentes elementos, algunos de ellos tóxicos, como pueden ser el vanadio (V) y el aluminio (Al), este último incluso ha sido relacionado con la enfermedad de Alzheimer y el Parkinson (Liu, et al., 2015). Por lo que al control del módulo de Young respecta, este suele ser bastante alto en comparación con el del hueso, lo que da lugar a una acumulación de tensiones en el implante. Esto, a su vez, puede provocar atrofia muscular, dado que el hueso es un tejido dinámico y su estructura y densidad se modulan con la carga aplicada, derivando por tanto en una remodelación ósea ineficiente y en los peores casos, en una resorción ósea (Niinomi, et al., 2012).

Por todo esto, actualmente, las aleaciones de Ti no tóxicas y de bajo módulo se encuentran en un amplio desarrollo para aplicaciones biomédicas y, en este sentido, las aleaciones de Ti y Mg están cobrando una gran fuerza. Mientras que el Ti proporciona una gran biocompatibilidad y resistencia, tanto mecánica como frente a la corrosión, el Mg contribuye a rebajar el módulo de elasticidad y aporta biodegradabilidad. La degradación del Mg genera poros en la estructura que facilitan la adhesión de células tipo osteoblastos, la unión entre el hueso y el implante e induce la formación de la capa de fosfato de calcio (Liu, et al., 2015). Así, en el presente trabajo se recurre a la técnica de aleado mecánico (AM) con la finalidad de investigar el proceso de formación de aleaciones de Ti-Mg con diferentes contenidos de Mg. De esta manera se pretende obtener una mayor intimidad de entre los distintos átomos, así como microestructura homogénea y una pérdida mínima de Mg.

## **1.9. Problemática**

En este proyecto se pretende obtener un material que se vuelva poroso *in situ*, debido a la biodegradación del Mg por los tejidos biológicos. A diferencia de la utilización del mismo como espaciador en la mayoría de trabajos desarrollados hasta el momento. Para ello se trabajará con el Ti y Mg como elementos.

La baja solubilidad entre Ti y Mg (<2% at) a bajas temperaturas puede dificultar una estrecha conexión entre ambos a nivel atómico (Asano et al., 2009). A su vez, el hecho de que el Mg tenga un punto de fusión y ebullición tan bajo supone que, por mezcla elemental (ME), no se puedan alcanzar altas temperaturas en el ciclo de sinterización. De esta manera, como la difusividad es muy reducida a bajas temperaturas y cuando se eleva la temperatura el Mg se volatiliza, suele ser utilizado como espaciador. En estos casos, es importante controlar el tamaño de los poros, tratando de que estos sean lo más grandes posibles y que haya suficientes para poder obtener una porosidad interconectada. Siendo esta indispensable para facilitar la

migración, adhesión y crecimiento celular, la integración del implante con el tejido huésped y la vascularización (Abbasi et al., 2020).

Debido a los factores previamente mencionados, a nivel bibliográfico no se han encontrado referencias de la elaboración de estas aleaciones por métodos convencionales como la colada (Liang y Schulz, 2003). Con la técnica de aleado mecánico se pretende obtener una aleación de Ti-Mg, de forma que cuando se vaya a realizar la sinterización se pueda recurrir a altas temperaturas sin que el Mg volatilice.

Se ha demostrado que la aleación mecánica es una técnica excelente para extender la solubilidad sólida, la cual puede llegar a ser tan alta que se podría formar una sola fase de solución sólida incluso en sistemas inmiscibles como Fe-Cu y Cu-Co (Liang y Schulz, 2003). La mayor parte de los estudios encontrados en los que se emplea la técnica de aleado mecánico, se buscaba obtener aleaciones que incorporaran Ti y Mg con base Mg (Hoffmann et al., 2011) o equimolares (Maweja et al., 2010). En contraste, en este trabajo, se recurre al aleado mecánico como la técnica óptima para obtener una mayor intimidad entre los elementos en aleaciones Ti-Mg con base Ti.

En definitiva, se pretende sintetizar diferentes aleaciones de Ti-xMg mediante el control de las condiciones de molienda y la relación de Ti y Mg. Pero para llevar a cabo una aleación mecánica correcta es indispensable contar con una energía de impacto adecuada, la cual viene determinada por:

- La inercia de las bolas, siendo esta dependiente de las revoluciones por minuto y de la masa de las bolas.
- La cantidad de impacto, estrechamente relacionada con la cantidad de bolas respecto a la masa de polvo.

Así, la molienda de bolas es un proceso complejo y conlleva la optimización de una serie de variables con la finalidad de lograr una fase o microestructura determinada. Los efectos combinados del tamaño de partícula de los polvos, la velocidad de molienda, el tiempo de molienda, la relación de peso de bola/polvo, la atmósfera de molienda y el agente de control del proceso (PCA) son parámetros determinantes a la hora de conseguir una solubilización efectiva entre el Ti y el Mg en estado sólido y mejorar el rendimiento del proceso de molienda de bolas. Cabe remarcar que las variables mencionadas no son independientes, y suelen depender unas de otras (Phasha et al., 2010).

Por todo esto, resulta indispensable explorar las propiedades que nos brinda la aleación mecánica en el desarrollo de aleaciones inmiscibles, base de nuestros objetivos principales.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal es realizar una mezcla mecánica para obtener una mayor integridad entre las partículas y una mejor calidad de aleación Ti-xMg. Para ello se llevarán a cabo una serie de estudios que se basarán en el análisis del comportamiento mecánico, químico y biológico de dicho material, los resultados se compararán con los obtenidos por ME. Así se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Obtención de la mezcla mecánica óptima que permita la fabricación de diferentes aleaciones base Ti con distintos contenidos en Mg.
- Caracterización de la microestructura de las muestras mediante estudios de microscopía óptica y electrónica.
- Caracterización de las propiedades mecánicas mediante ensayos de flexión a 4 puntos, microtracción, microcompresión y microdureza.
- Estudio del comportamiento frente a la corrosión mediante la realización de ensayos de corrosión electroquímica.
- Análisis de la posible aplicación biomédica a través de ensayos de liberación de iones en saliva artificial y ensayos de citotoxicidad.
- Determinación de la actividad osteoinductiva de la aleación con el desarrollo de ensayos biológicos que permitan evaluar la capacidad de diferenciación osteogénica.

### 3. PLANIFICACIÓN

Con el propósito de llevar a cabo el proyecto y la consecución del objetivo principal, se divide la investigación en distintas fases, cada una de las cuales cubre alguno/s de los objetivos específicos previamente mencionados. El esquema, siguiendo un orden cronológico, quedaría Así:

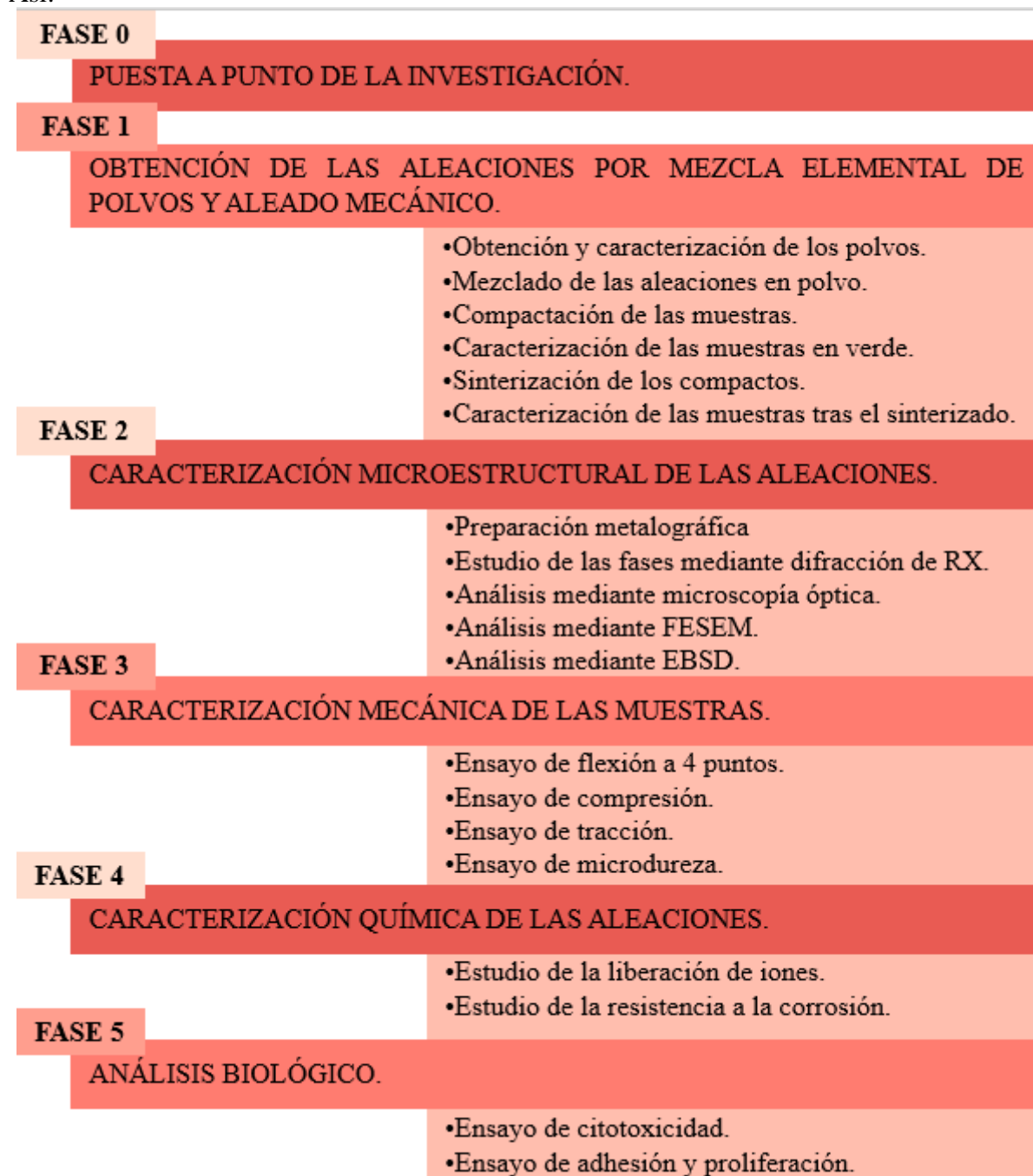


Figura 7. Planificación de la investigación.

#### 3.1. Fase 0: puesta a punto de la investigación

En esta etapa inicial se pretende obtener los parámetros adecuados para llevar a cabo un aleado mecánico óptimo. Para ello se prepararán polvos de Ti-3Mg que serán sometidos a una



molienda de bolas en distintas jarras. Cada una de las jarras dispondrá de un tamaño de bolas diferentes, de esta manera se pretende poder determinar cuál es la condición más adecuada por lo que al tamaño de bolas se refiere.

La molienda se realizará hasta llegar a las 40 horas efectivas, con paradas a las 12 y 24 horas para extraer polvo y determinar el tiempo de molienda óptimo. Una vez determinadas las condiciones de tiempo y tamaño de bolas, se pasará a observar la influencia del aumento del contenido de Mg. Para ello se prepararán aleaciones de Ti-3Mg, Ti-10Mg y Ti-20Mg.

En la puesta a punto se mezclarán los polvos elementales de Ti-CP y Mg para obtener:

Tabla 2. Número de probetas de las distintas aleaciones fabricadas mediante AM para la puesta a punto de la investigación.

Número de probetas		
Ti-3Mg	Ti-10Mg	Ti-20Mg
8	5	5

### 3.2. Fase 1: obtención de las aleaciones por mezcla elemental de polvos y aleado mecánico

Determinadas las condiciones óptimas de aleado mecánico, de nuevo se mezclarán polvos de Ti-CP y Mg según las cantidades necesarias para obtener:

Tabla 3. Número de probetas de las distintas aleaciones fabricadas mediante AM y ME para la realización de la investigación

Número de probetas				
	Ti-3Mg	Ti-6Mg	Ti-10Mg	Ti-20Mg
AM	-	5	5	-
ME	3	3	3	3

A continuación, se compactarán las muestras y se obtendrán probetas de dimensiones 30x12x6 que posteriormente serán sometidas a un proceso de sinterizado.

### 3.3. Fase 2: caracterización microestructural de las muestras

Para analizar las distintas fases, su estructura cristalina y distribución, así como para conocer la forma y el tamaño de los granos, se empleará la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), utilizando el detector de electrones retrodispersados (BSE), el detector de rayos-X (EDS) y el detector de electrones secundarios (SE). Asimismo, también se realizará la difracción de rayos-X de las muestras. A partir del análisis detallado de la microestructura de las muestras se obtendrá información relativa a las propiedades estructurales y características de estas, permitiendo así avanzar ciertos comportamientos.

### **3.4. Fase 3: caracterización mecánica de las muestras**

El objetivo principal perseguido en esta fase es poder determinar las propiedades mecánicas de las distintas muestras, realizando un análisis comparativo entre aquellas que han sido obtenidas por AM y las que han sido fabricadas por ME.

Para ello se realizarán los ensayos de flexión a 4 puntos, microtracción, microcompresión y microdureza.

### **3.5. Fase 4: caracterización química de las muestras**

Es importante realizar una aproximación y conocer el comportamiento del material frente a ambientes corrosivos que tienen lugar en el cuerpo humano. Para ello, se realizará un ensayo de liberación de iones y otro de resistencia a la corrosión.

### **3.6. Fase 5: caracterización biológica de las muestras**

Los ensayos biológicos son un estudio indispensable a la hora de determinar la viabilidad de un dispositivo que va a estar en contacto con el organismo. Por ello se realizarán ensayos de citotoxicidad, adherencia, proliferación.

## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

En este apartado se detallan los materiales y la metodología que se ha seguido para poder llevar a cabo los distintos ensayos, con el fin de cumplir con los objetivos marcados.

La mayor parte de este proyecto se ha llevado a cabo en el Instituto de Tecnología de Materiales de la Universitat Politècnica de València (UPV), con la colaboración del Departamento de Anatomía Patológica de la Facultad de Medicina de la Universitat de València (UV) para los ensayos biológicos.

### **4.1. Obtención de las aleaciones por técnicas de pulvimetalurgia convencional**

#### **4.1.1. Obtención y caracterización de los polvos**

Los materiales vienen suministrados por los proveedores Atlantic Equipment Engineers y Alfa Aesar quienes producen Ti y Mg, respectivamente. Asimismo, los proveedores proporcionan el análisis físico-químico de los distintos materiales, el cual afirma que el grado de pureza del Ti es de 99,9% y el de Mg es de 99,8%.

#### **4.1.2. Mezclado de las aleaciones en polvo**

Para determinar la masa necesaria de cada elemento, se emplea la herramienta Excel. En primer lugar, se determina la densidad de la mezcla a través de la ecuación:

$$\rho_{rt} = \frac{100}{\frac{\%W_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%W_{Mg}}{\rho_{Mg}}} \quad (1)$$

donde  $\rho_{rt}$  es la densidad de la mezcla,  $\rho_i$  representa la densidad teórica de los elementos utilizados y  $\%w_i$  el porcentaje en peso de los mismos.

Una vez determinada la densidad relativa teórica de la mezcla se puede obtener la masa de la mezcla necesaria para realizar el número de probetas deseadas. Sabiendo que cada probeta posee un volumen de  $1.800 \text{ mm}^3$ , se calcula la masa como:

$$\text{Masa total de la mezcla} = n^{\circ} \text{ de probetas} \cdot \text{Volumen probeta} \cdot \rho_{rt} \quad (2)$$

Finalmente, se multiplica  $\%w_i$  por la masa total de la mezcla para obtener la masa de cada elemento cuando se lleva a cabo la mezcla de los polvos.

$$\text{Masa del elemento} = \frac{\text{Masa total de la mezcla} \cdot \%w_i}{100} \quad (3)$$

A continuación, se detallan los cálculos expuestos para realizar la mezcla de los polvos.

Tabla 4. Masa necesaria para la puesta a punto.

Aleación	Elementos	Densidad	% peso	Densidad mezcla (g/cm <sup>3</sup> )	Masa flexión (g)	Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa elemento (g)
Ti-3Mg	Ti	4,51	97	4,3	7,74	10	90	87,3
	Mg	1,74	3					2,7
Ti-10Mg	Ti	4,51	90	3,89	6,99	5	34,99	31,49
	Mg	1,74	10					3,5
Ti-20Mg	Ti	4,51	80	3,42	6,15	5	30,76	24,61
	Mg	1,74	20					6,15

Tabla 5. Masa necesaria para ME.

Aleación	Elementos	Densidad	% peso	Densidad mezcla (g/cm <sup>3</sup> )	Masa flexión (g)	Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa elemento (g)
Ti-3Mg	Ti	4,51	97	4,3	7,74	3	23,22	22,53
	Mg	1,74	3					0,69
Ti-6Mg	Ti	4,51	94	4,11	7,4	3	22,21	20,88
	Mg	1,74	6					1,33
Ti-10Mg	Ti	4,51	90	3,89	7,74	3	23,22	20,9
	Mg	1,74	10					2,32
Ti-20Mg	Ti	4,51	80	3,42	6,15	3	18,45	14,76
	Mg	1,74	20					3,69

Tabla 6. Masa necesaria para AM.

Aleación	Elementos	Densidad	% peso	Densidad mezcla (g/cm <sup>3</sup> )	Masa flexión (g)	Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa elemento (g)
Ti-6Mg	Ti	4,51	94	4,11	7,41	6	44,42	41,76
	Mg	1,74	6					2,66
Ti-10Mg	Ti	4,51	90	3,89	6,99	6	41,98	37,78
	Mg	1,74	10					4,20

Para evitar posibles contaminaciones y debido a la elevada reactividad del Ti, la mezcla de los polvos se lleva a cabo dentro de la caja de guantes disponible en el laboratorio, modelo GP Campus del fabricante *Jacomex*, que cuenta con un controlador de presión, así como con una atmósfera controlada con argón (Ar).

Dentro de la caja de guantes, se pesan las masas anteriormente calculadas y se introducen en distintos botes de plástico, cada uno correspondiendo con una aleación diferente. A continuación, se detallan las masas realmente empleadas:

Tabla 7. Masa realmente empleada para la puesta a punto.

Aleación	Elementos	Masa realmente utilizada (g)	% Peso final	Densidad teórica final (g/cm <sup>3</sup> )
Ti-3Mg	Ti	69,884	96,98	4,3
	Mg	2,177	3,02	
Ti-10Mg	Ti	31,502	90	3,89
	Mg	3,502	10	
Ti-20Mg	Ti	24,602	80	3,42
	Mg	6,15	20	

Tabla 8. Masa realmente empleada para ME.

Aleación	Elementos	Masa realmente utilizada (g)	% Peso final	Densidad teórica final (g/cm <sup>3</sup> )
Ti-3Mg	Ti	22,553	96,99	4,30
	Mg	0,701	3,01	
Ti-6Mg	Ti	21,846	93,99	4,11
	Mg	1,397	6,01	
Ti-10Mg	Ti	18,909	90,004	3,89
	Mg	2,1	9,996	
Ti-20Mg	Ti	14,787	79,999	3,42
	Mg	3,697	20,0011	

Tabla 9. Masa realmente empleada para aleado mecánico AM.

Aleación	Elementos	Masa realmente utilizada (g)	% Peso final	Densidad teórica final (g/cm <sup>3</sup> )
Ti-6Mg	Ti	41,76	93,99	4,11
	Mg	2,669	6,01	
Ti-10Mg	Ti	37,789	90,00	3,89
	Mg	4,198	10,00	

En cada uno de los recipientes de plástico se colocan 2 bolas de acero inoxidable de 10 mm de radio para favorecer la homogeneización de los polvos, la cual se lleva a cabo en una turbula modelo inversina 2L del fabricante *BioEngineering* durante 45 minutos.

#### 4.1.3. Aleado mecánico

Como bien se ha comentado previamente, una importante parte del trabajo se basa en determinar cuáles son los parámetros más adecuados a la hora de obtener las aleaciones a través de la técnica de AM.

El AM suple una de las limitaciones que presentan los métodos de aleado más convencionales, y es la reluctancia de algunos metales a formar aleaciones. El Ti y Mg tienen puntos de fusión y ebullición muy distintos, de manera que, aunque estos pudieran formar una solución en estado líquido, el Mg volatiliza mucho antes de que el Ti llegue a fundir (Benjamin, 1976).

Para la realización de esta técnica se ha empleado el molino de bolas planetario modelo PM 400/2 del fabricante *Retsch* disponible en el laboratorio y bolas de acero al cromo. En este molino, las partículas de los metales en polvo se aplanan, fracturan y vuelven a soldarse repetidamente. Cada vez que dos bolas de acero chocan, atrapan partículas de polvo entre ellas. La fuerza del impacto deforma las partículas y crea automáticamente nuevas superficies limpias. Cuando estas nuevas superficies entran en contacto entre sí, se sueldan (Benjamin, 1976). Dado que dichas superficies se oxidan fácilmente, el proceso se lleva a cabo en una atmósfera controlada con Ar.



Figura 8. Molino de bolas planetario modelo PM 400/2 del fabricante *Retsch*.

Debido a la escasa información relacionada con la aleación mecánica de Ti-Mg en molinos planetarios, en la puesta a punto se realiza una serie de ensayos con Ti-3Mg para determinar cuál es el tamaño de bolas adecuado para conseguir una energía de impacto óptima. La velocidad de molienda se mantiene constante en todos los ensayos a 240 rpm. En cada una de las jarras se coloca el polvo y las bolas de acero al cromo, en una proporción 1:10, así como ácido esteárico en un 1%, como agente de control de proceso (PCA). Inicialmente se pretendía alcanzar las 72 horas de molienda, pero tras los primeros ensayos se comprobó que el polvo salía quemado. De esta manera se decide trabajar hasta las 40 horas (aproximadamente 24 efectivas), realizando 10 minutos de trabajos y 8 minutos de descanso.

Tras la primera prueba para determinar el tiempo de molienda adecuado, se realizaron distintos ensayos variando el tamaño de bolas. De esta manera, trabajando con Ti-3Mg en todo momento, se prepararon jarras con un 100% de bolas de 5mm y 10mm de radio, y se realizó la granulometría de los polvos. También se realizó este proceso empleando 50% bolas de 5mm y 50% bolas de 10mm, así como 70%-30% y 30%-70%. Tras estas pruebas se determina que la condición más adecuada para la buena aleación de los polvos es 100% bolas de 10mm.

Tras esta experiencia se decide trabajar con el 100% de bolas de 10mm y se procede con el aleado del Ti-10Mg y el Ti-20Mg. A las 40 horas de molienda, el polvo de ambas aleaciones apareció pegado, en el caso del Ti-10Mg, resultó sencillo despegarlo del fondo de la jarra. Sin embargo, la mayor parte del Ti-20Mg no pudo ser recuperado, dado que apareció completamente pegado tanto a la jarra como a las bolas, especialmente. Esto se puede observar en la Figura 9:



Figura 9. Ti-20Mg tras aleado mecánico, completamente pegado a las bolas.

Con el término de la puesta a punto, se preparan los polvos definitivos. Considerándose el 6 y 10% de Mg en peso las proporciones óptimas, se realiza el aleado mecánico de Ti-6Mg y de Ti-10Mg. Los parámetros empleados en esta molienda final se detallan en las siguientes tablas.

Tabla 10. Parámetros empleados y masa obtenida para la aleación mecánica del Ti-6Mg, y del Ti-10Mg.

Aleación	Ti-6Mg		Masa teórica (g)	Masa real utilizada (g)	Masa real obtenida 40h (g)
Tiempo	40 h				
RPM	240 rpm				
PCA	1.% A. Esteárico	Masa polvo	47,27	47,27	37,36
Jarras	A	Masa bolas/jarra	471	472	
Bolas	10 mm				
Relación bolas/polvo	10:01	Masa PCA/jarra	0,47	0,47	

Aleación	Ti-10Mg		Masa teórica (g)	Masa real utilizada (g)	Masa real obtenida 40h (g)
Tiempo	40 h				
RPM	240 rpm				
PCA	2.% A. Esteárico	Masa polvo	41,98	41,98	37,37
Jarras	A	Masa bolas/jarra	438	438	
Bolas	10 mm				
Relación bolas/polvo	10:01	Masa PCA/jarra	0,84	0,84	

Se incrementa la proporción de PCA a un 2%, en la jarra con la aleación Ti-10Mg, dado que se sospecha que el rendimiento de la molienda puede decaer debido al aumento del área de las partículas de polvo no cubiertas por el PCA, generando una soldadura en frío de las partículas de polvo en las paredes de la jarra, impidiendo así que progrese el proceso de aleación en esta capa soldada.

#### 4.1.4. Mezcla elemental

Se prepara a través de ME de polvos aleaciones Ti-3,6,10,20Mg, de esta manera se pretende realizar un análisis comparativo con las obtenidas por aleado mecánico, para evaluar si esta última realmente supone una mejora en las propiedades del material.

La mezcla de polvos elementales son una alternativa emergente a los polvos prealeados en la fabricación de aditivos metálicos. Mediante esta técnica se puede obtener una gama más amplia de aleaciones con un considerable ahorro de costos dado que no hace falta desarrollar materias primas novedosas (Zhang et al., 2009).

#### 4.1.5. Compactación de los polvos

Una vez obtenidos los polvos por alguno de los métodos previamente mencionados, se procede a la compactación de estos para obtener las probetas con las que se va a trabajar a partir de ahora. Este proceso se lleva a cabo en una prensa hidráulica WPP 50 del fabricante y distribuidor *Stürmer Maschinen GmbH*.

En primer lugar, se determina la masa correspondiente a cada una de las probetas y se coloca la cantidad obtenida en una matriz flotante de 30x12x5 mm. Sobre esta se ejerce una presión constante de 1000 MPa durante aproximadamente 10 segundos.



Figura 10. Prensa hidráulica WPP 50 del fabricante y distribuidor *Stürmer Maschinen GmbH*.

Es importante mantener la matriz en buen estado y evitar las fuentes de contaminación. En especial con aleaciones blandas. Para ello se realiza una limpieza de esta cada 3 muestras compactadas y siempre que se cambia de aleación. A su vez, se emplea estearato de zinc para la lubricación de la matriz. Al finalizar el proceso de compactación se obtienen las muestras en verde, de las cuales se miden los parámetros geométricos (longitud, anchura y espesor).

#### **4.1.6. Caracterización de las muestras en verde.**

Tras la obtención de los compactos se procede a medir tanto las dimensiones como la masa de las muestras obtenidas. Para determinar la longitud, ancho y espesor de las probetas se utiliza un calibre de precisión de RS Components con una sensibilidad de 0.01 mm. Mientras que para la medida de la masa se emplea una balanza del fabricante *Kern PFB 300*, con un peso máximo de 300 g y una sensibilidad de 0.001 g.

Con los datos adquiridos se obtiene el volumen y la densidad en verde de las muestras, aplicando las ecuaciones siguientes:

$$Volumen\ en\ verde = \frac{Largo \cdot Ancho \cdot Espesor}{1000} \quad (4)$$

$$Densidad\ en\ verde = \frac{Masa\ en\ verde}{Volumen\ en\ verde} \quad (5)$$

A partir de estos valores se puede determinar también la porosidad en verde en % según la fórmula:



$$\text{Porosidad en verde (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_t}\right) \cdot 100 \quad (6)$$

#### 4.1.7. Sinterización de los compactos

El proceso de sinterización tiene una vital importancia en pulvimetalurgia. Este es un tratamiento térmicamente activado, con o sin aplicación de presión externa, con el que se consigue la modificación de las propiedades de un sistema debido a la reducción de la entalpía libre (Thümmeler y Thomma, 1967). Durante la sinterización se proporciona energía al sistema para que la microestructura de los polvos cambie y así poder alcanzar un material con propiedades mecánicas específicas. Esto se produce porque se generan puentes de unión mediante difusión de las partículas, viéndose acelerada esta unión con el aumento de la temperatura.

Los principales factores a tener en cuenta a la hora de realizar un ciclo de sinterizado son la temperatura y el tiempo. Para seleccionar la temperatura a la que llevar a cabo el proceso es importante conocer las características físicas de los elementos aleados (radio atómico, estructura cristalina, puntos de ebullición y fusión, etc.)

Se desea obtener el máximo contenido posible en Mg tras la realización del sinterizado, por lo que se llevaron a cabo distintos ciclos buscando la máxima solubilización del Mg en el Ti y evitando la sublimación de este. Todos estos ensayos se llevan a cabo en un horno tubular de alto vacío Carbolite HVT 15-75-450. Se trata de un proceso complejo, especialmente en este trabajo, dado que los puntos de fusión de ambos materiales son muy dispares entre sí.



Figura 11. Horno Carbolite HVT 15-75-450

Sobre las probetas de Ti-3Mg obtenidas en la puesta a punto, utilizando alto vacío, se aplica el ciclo de sinterizado que se detalla a continuación:

- Aumento de temperatura del horno hasta los 550°C a una velocidad de 10°C/min.
- Mantenimiento de los 550°C durante 7 h con el propósito de obtener un material lo más homogéneo posible.

- Aumento de la temperatura del horno hasta los 1250 °C a una velocidad de 7 °C/min.
- Mantenimiento de los 1250 °C durante 3 h para intentar conseguir la máxima difusividad entre el Ti y Mg.
- Dejar enfriar lentamente dentro del horno tras el apagado.

En la siguiente figura se puede ver gráficamente el ciclo descrito.

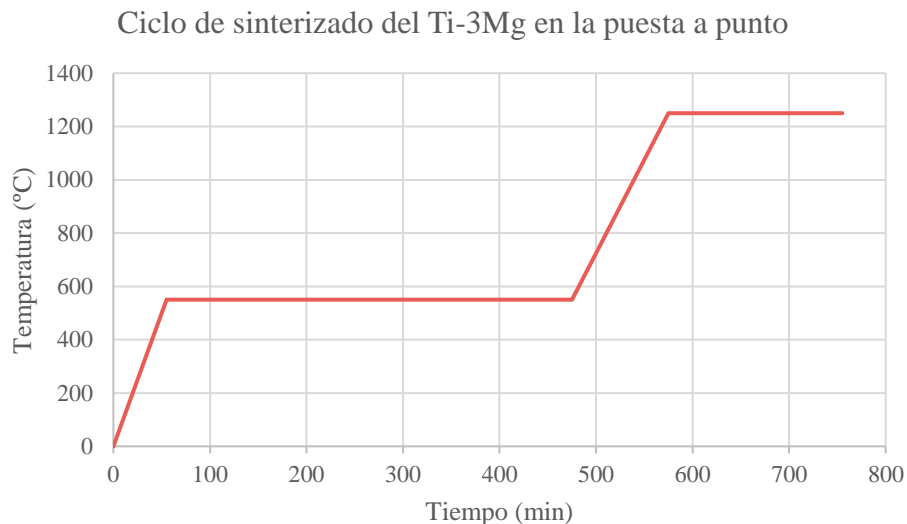


Figura 12. Ciclo de sinterización utilizado para las muestras Ti-3Mg.

Tras abrir el horno, se observa que todo el Mg ha desaparecido, quedando totalmente pegado a las paredes del horno y a la base soporte donde las muestras fueron puestas. Por ello, se decide cambiar el ciclo de sinterización y se aplica sobre las muestras de Ti-10Mg y Ti-20Mg el ciclo descrito a continuación:

- Aumento de temperatura del horno hasta los 300 °C a una velocidad de 10 °C/min.
- Mantenimiento de los 300 °C durante 12 h con el propósito de tener un mejor control del vacío del horno.
- Aumento de la temperatura del horno hasta los 800 °C a una velocidad de 10 °C/min.
- Mantenimiento de 800 °C durante 30 min.
- Aumento de la temperatura del horno hasta los 1200 °C a una velocidad de 7 °C/min. Cabe señalar que la elección de una temperatura tan elevada se justifica por la baja difusión del Mg y el Ti es muy baja, de manera que se escogió esta temperatura para poder observar el efecto del Mg en la microestructura final.
- Mantenimiento de los 1200 °C durante 3 h.
- Dejar enfriar lentamente dentro del horno tras el apagado.

Además, al llevar a cabo una sinterización a una presión tan baja ( $5 \cdot 10^{-4}$  milibares), la temperatura a la que el Mg pasa a estado gaseoso podría reducirse por debajo de la temperatura de sinterización. Para comprobarlo, se ha utilizado la ecuación de *Clapeyron-Clausius*, la cual nos permite relacionar la variación de la temperatura con la variación de la presión de saturación.

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{SAT} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (7)$$

donde  $P_2$  es la presión a la que se lleva a cabo el sinterizado y  $T_1$  es la temperatura de ebullición del Mg a presión atmosférica ( $P_1$ ).

En la siguiente figura se puede ver gráficamente el ciclo descrito.

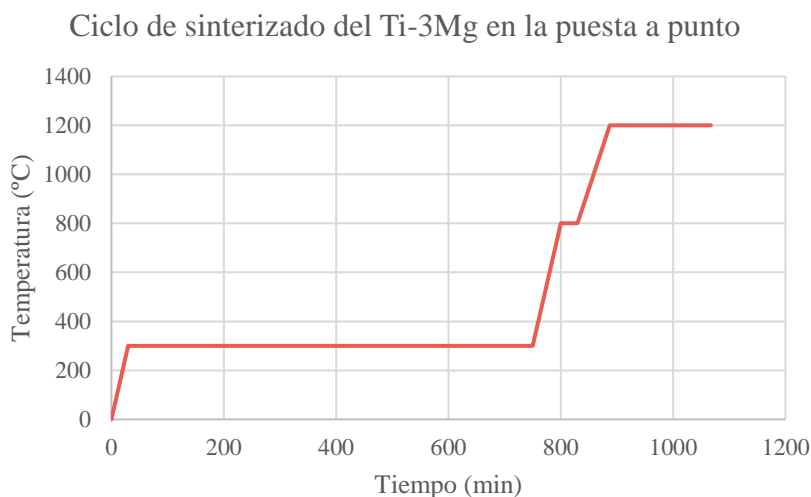


Figura 13. Ciclo de sinterización de las muestras Ti-3Mg teniendo en cuenta la variación de la temperatura con la variación de la presión de saturación.

En este caso, a los 640°C se pierde el vacío debido a la sublimación del Mg, por lo que finalmente se decide realizar el proceso en condiciones de atmósfera controlada con Argón.



Figura 14. Mg sublimado pegado a la pared del difusor.

A partir de ahora las probetas de Ti-6 y 10Mg obtenidas por aleado mecánico y las de Ti-3,6,10, 20-Mg obtenidas por mezcla elemental de polvos son sinterizadas siguiendo el siguiente ciclo:

- Aumento de la temperatura hasta los 580 °C, a una velocidad de 10 °C/min.
- Mantenimiento de 580 °C durante 3 h con el propósito de conseguir una mezcla homogénea.

- Aumento de la temperatura hasta los 900 °C, a una velocidad de 7 °C/min. Con esta temperatura se pretende conseguir la máxima difusividad posible entre el Ti y el Mg sin llegar a sublimarlo.
- Mantenimiento de los 900 °C durante 3 h.
- Dejar enfriar lentamente dentro del horno tras el apagado.

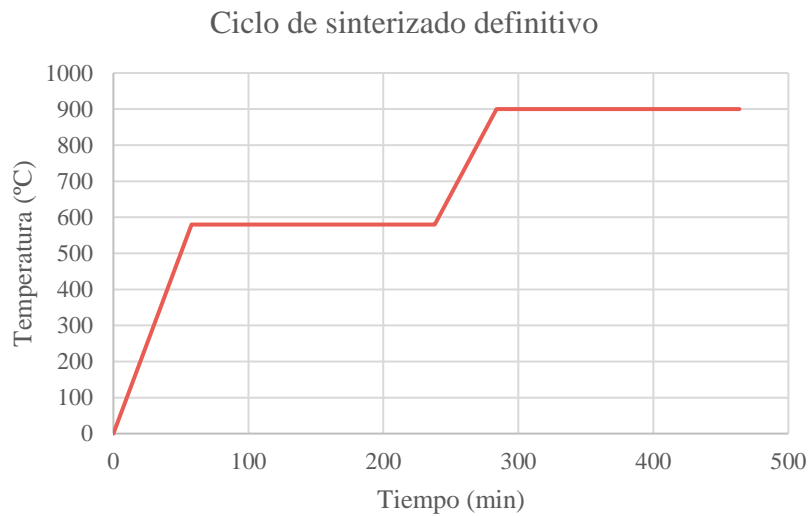


Figura 15. Ciclo de sinterizado con el que se sinterizan las muestras de Ti-6,10Mg obtenidas por AM y las Ti-3,6,10,20Mg obtenidas por ME finales.

#### 4.1.8. Caracterización de las muestras sinterizadas

Tras obtener las probetas sinterizadas, se estudian los cambios que estas han sufrido. Para ello se calculan las nuevas dimensiones empleando el calibre de precisión previamente mencionado. A su vez, se utiliza el método de Arquímedes para poder determinar el % de porosidad abierta y el % de porosidad cerrada, así como también la densidad real de las muestras. Todo se realiza en la balanza de precisión KERN 770 con un peso máximo de 210 g y una sensibilidad de 0.0001 g.

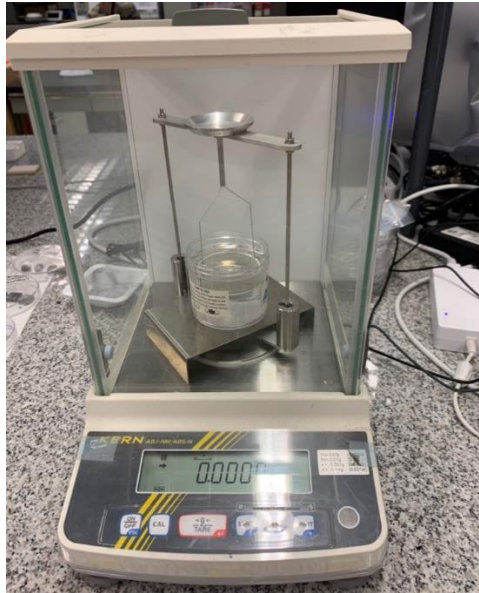


Figura 16. Equipo montado para la realización de Arquímedes en la balanza de precisión KERN 770.

En primer lugar, se mide el peso en seco de las probetas ( $M_{se}$ ). A continuación, estas se sumergen en un vaso de precipitados con agua destilada, y se introducen en un desecador con sistema de vacío para eliminar el aire que puede quedar en los poros que el Mg ha generado y conseguir que una inmersión total en agua.

Tras 30 minutos, se extraen las muestras del desecador, se mide la masa de las probetas sumergidas en agua ( $M_{as}$ ) y la masa de las muestras húmedas ( $M_{aa}$ ). A partir de estos datos y de la densidad de cada una de las muestras, se calcula el volumen teórico ( $V_t$ ), el volumen de poro abierto ( $V_{OP}$ ) y de poro cerrado ( $V_{cl}$ ) y el volumen exterior ( $V_{ext}$ ) aplicando las siguientes ecuaciones:

$$V_t = M_{SE} \cdot \rho_{rt} \quad (8)$$

$$V_{OP} = M_{aa} - M_{se} \quad (9)$$

$$V_{cl} = V_{Ext} - V_t - V_{OP} \quad (10)$$

$$V_{Ext} = M_{aa} - M_{as} \quad (11)$$

Estos valores se emplean para poder calcular los valores de la densidad experimental y el porcentaje de porosidad abierta y cerrada.

$$\rho_e = \frac{M_{se}}{V_{Ext}} \quad (12)$$

$$\% \text{ porosidad abierta} = \frac{V_{OP}}{V_{Ext}} \quad (13)$$

$$\% \text{ porosidad cerrada} = \frac{V_{cl}}{V_{Ext}} \quad (14)$$

## 4.2. Caracterización microestructural de las aleaciones

### 4.2.1. Preparación metalográfica

Tras el ensayo de flexión a 4 puntos, en el cual se rompen las probetas, se realiza la embutición de estas. Para ello se emplea resina negra conductora en aquellas muestras destinadas para microscopía electrónica y resina transparente no conductora en aquellas muestras destinadas a microscopía óptica y difracción de rayos X. A su vez, se utiliza una embutidora modelo LaboPress-3 del fabricante *Struers*, aplicando una fuerza de 15kN con 3 minutos de calentamiento y 1 minuto de enfriamiento.



Figura 17. Embutidora modelo LaboPress-3 del fabricante *Struers*.

Tras la embutición de las muestras se comienza con el desbaste. Para ello se utiliza una lijadora modelo LaboPol-21 del fabricante *Struers* con agua como lubricante. Se emplean lijas con cuatro granulometrías distintas, primero se lija la muestra con una de 80 mesh, para quitar rápidamente las rebabas, cuando se observa que la superficie se ha pulido uniformemente, se cambia a la siguiente lija, de 200 mesh, cambiando también la orientación del lijado en 90°C. Este procedimiento se realiza sucesivamente con las lijar de 500 mesh y 1000 mesh.

Una vez las superficies están lijadas y limpias, se realiza un primer pulido de las muestras durante 4 minutos usando un paño MD-largo y suspensión de diamante de 9  $\mu\text{m}$  con Diaduo-2 como lubricante, la velocidad de rotación del paño es de 200 rpm y la fuerza aplicada es de 15 N. Después se limpian las muestras con agua y se procede a realizar la siguiente etapa de pulido con un paño MD Chem y suspensión OP-S con un 10% de agua oxigenada. Ahora la velocidad es de 150 rpm y la fuerza ejercida es de 20N. El tiempo de pulimiento es de aproximadamente 6 min.

Cuando se acaba con los pulidos, se limpian las muestras con agua y jabón y se secan con el secador. Las muestras de microscopía óptica y de difracción ya están listas, pero las que van a

someterse un estudio de EBSD necesitarán permanecer 4 horas en la pulidora vibratoria modelo VibroMet 2 del fabricante *Buehler*.

#### **4.2.2. Estudio de las fases mediante difracción de rayos X**

En esta técnica se utiliza radiación electromagnética de una baja longitud de onda ( $\lambda = 1.54056 \text{ nm}$ ) siendo esta la longitud de onda del cobre. Las interacciones de los rayos X con la materia dependen del número de átomos de un plano. Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas de estas, los rayos dispersados estarán completamente en fase (fase constructiva) y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

Se dice que los rayos dispersados están en fase si cumple la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15)$$

Donde  $n$  es el un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es el periodo de la red o distancia entre átomos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

La difracción de rayos X permite caracterizar la composición de las muestras en base a su estructura cristalina, su constante de red y las distancias entre átomos o moléculas, así como también el grosor de capas y tamaño de las partículas.

Para poder llevar a cabo el estudio se introducen las muestras previamente mecanizadas en un difractómetro de rayos X DR Phaser del fabricante *Bruker*. Se establece en el software del equipo los parámetros con los que se trabajará y se comienza con el ensayo. Los principales parámetros establecidos en el software son el paso de barrido y el rango de barrido referente al ángulo  $2\theta$ . Para procesar y trabajar los datos se hará uso del programa MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) y Excel.

#### **4.2.3. Análisis superficial mediante microscopía óptica**

El microscopio óptico se basa en la óptica y la luz visible. Contiene varias lentes que permiten obtener una imagen aumentada y funciona por la refracción de ondas de luz. En este ensayo se hace uso del microscopio óptico modelo LV100 del fabricante *NIKON*. Con este se toman diferentes imágenes a distintos aumentos para poder analizar la porosidad de las muestras y comparar para qué porcentaje de Mg se obtiene una menor porosidad, y si realmente la técnica del aleado mecánico supone una verdadera mejora. Para ello se procesarán las micrografías obtenidas mediante el software de tratamiento de imágenes ImageJ, de esta manera se podrá cuantificar el porcentaje de porosidad en base al área total y se podrá determinar el tamaño de los poros. Los datos obtenidos por este procedimiento son ciertamente limitados, dado que se está considerando una porosidad 2D.

#### 4.2.4. Estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido

Para el estudio microestructural de las muestras se emplea el microscopio de barrido electrónico de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) modelo AURIGA compact, de la marca ZEISS.



Figura 18. Microscopio de barrido electrónico de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) modelo AURIGA compact, de la marca ZEISS.

El equipo dispone de tres detectores que permiten analizar diferentes aspectos de interés: un detector de electrones secundarios (SE) que ofrece la imagen SEM típica con información sobre la topografía de la superficie de la muestra y una gran profundidad de campo. También cuenta con un detector BS, útil para conocer la distribución de los distintos elementos en la superficie de la muestra indicado para estudiar las diferentes fases y tamaño de granos de la microestructura y un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS), como la energía dispersada de los Rayos X es característica de cada elemento químico, con este detector podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la superficie de la muestra. A su vez, en este equipo se lleva a cabo un análisis mediante EBSD sobre aspectos relacionados con la cristalografía de las muestras (orientación cristalina, límites de grano y porcentaje de fases) a través del examen de los patrones de Kikuchi.

### 4.3. Caracterización mecánica de las muestras

Para conocer las propiedades mecánicas de los metales y las aleaciones, se realizan diferentes ensayos mecánicos, con el fin de poder obtener un valor numérico de sus características para que su uso se haga en base a las mejores posibilidades que ofrecen.

#### 4.3.1. Ensayo de flexión a 4 puntos

Los ensayos de flexión son los métodos más utilizados para obtener la resistencia a flexión de un material, es decir, para comprobar el comportamiento de las muestras ante la aplicación de



una fuerza que aumenta de manera progresiva. En este trabajo se ensayan las muestras previamente sinterizadas, conformadas con las dimensiones especificadas: 30x12x5 mm. La probeta se coloca entre dos soportes, el inferior posee una distancia entre apoyos de 22 mm y el soporte superior cuenta con una distancia de 11 mm. El estudio se realiza en una máquina de ensayos universal que aplica una fuerza y deforma la muestra con una velocidad de 0,5 mm/min hasta su rotura, de esta manera es posible obtener el valor de la fuerza de rotura del material. El ensayo de flexión produce un esfuerzo de tracción en el lado convexo de la probeta mientras que genera un esfuerzo de compresión en el lado cóncavo.

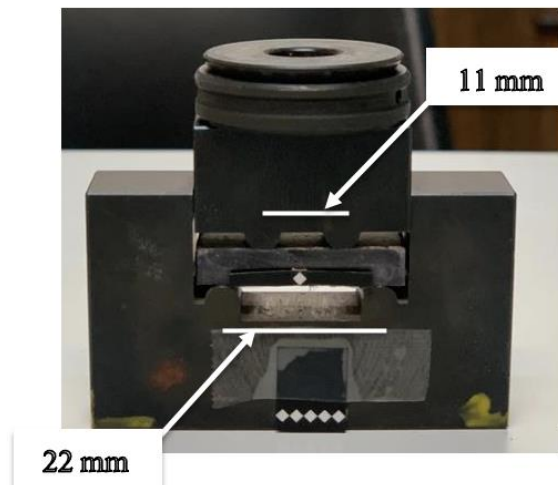


Figura 19. Soporte empleado para el ensayo de flexión a 4 puntos.

En el ensayo se obtienen para los distintos valores de la fuerza aplicada, los valores del desplazamiento y de la extensimetría correspondientes, empleando el software Trapezium. De esta manera se pueden representar las curvas de fuerza-desplazamiento y de tensión-deformación. La primera curva se obtiene directamente de los datos arrojados por el sistema, pero para la curva de tensión-deformación es necesario calcular los distintos valores de tensión a través de la ecuación:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (16)$$

donde F corresponde a la fuerza aplicada, L es la distancia entre apoyos inferiores, b y h el ancho y el espesor de la muestra, respectivamente.

Por su parte, la deformación se calcula como:

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot D \cdot h}{L^2} \quad (17)$$

donde D la deflexión (extensimetría) de la muestra.

Tras finalizar el ensayo, las probetas rotas serán empleadas para otros ensayos de caracterización mecánica y microestructural.

#### 4.3.2. Ensayo de microcompresión

El ensayo de compresión se lleva a cabo para caracterizar el comportamiento de un material ante una sollicitación axial, una carga de compresión. Durante el ensayo se aplica una presión

sobre la probeta, hasta su rotura. Esto permite determinar propiedades importantes como pueden ser la tensión máxima frente a la compresión, la deformación máxima y el límite de elasticidad.

Para llevar a cabo este test, se cortan probetas en forma de prismas cuadrangulares con dimensiones 5,5x5,5x8,25 mm (nótese que la altura corresponde con 1,5 veces la base). Para cada una de las condiciones se van a llevar a cabo tres ensayos, los resultados obtenidos aparecen representados en la Tabla 18, del apartado 4.3.2.

El ensayo de microcompresión se lleva a cabo en la máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus y el software empleado será Trapezium X, al igual que para el ensayo de flexión a 4 puntos. Posteriormente, los datos serán procesados para obtener los gráficos de tensión-deformación, así, la tensión se calcula como:

$$\sigma = \frac{F}{a^2} \quad (18)$$

siendo  $a^2$  el área de la sección trasversal, y la deformación se calcula como:

$$\varepsilon = \frac{D}{h} \quad (19)$$

donde  $D$  es la extensimetría y  $h$  es la altura de la muestra.

### 4.3.3. Ensayo de microtracción

El ensayo de tracción tiene como objetivo caracterizar el comportamiento de un material cuando se le somete a fuerzas uniaxiales que estiran el material hasta su rotura. Con la finalidad de llevar a cabo el ensayo, se mecaniza una probeta de 30x12x5 mm mediante la taladradora-fresadora OPTI-BE20 L Vario de *ASLAK*. Tras ello, se cortan probetas de 2mm de espesor y se marcan los extremos con un rotulador blanco para que el equipo pueda detectarlos y así medir la extensimetría. Una vez todo listo, se utiliza de nuevo la máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 KN Xplus con el soporte correspondiente. En la Imagen X se puede apreciar cómo son las probetas destinadas a este ensayo y también el soporte empleado.

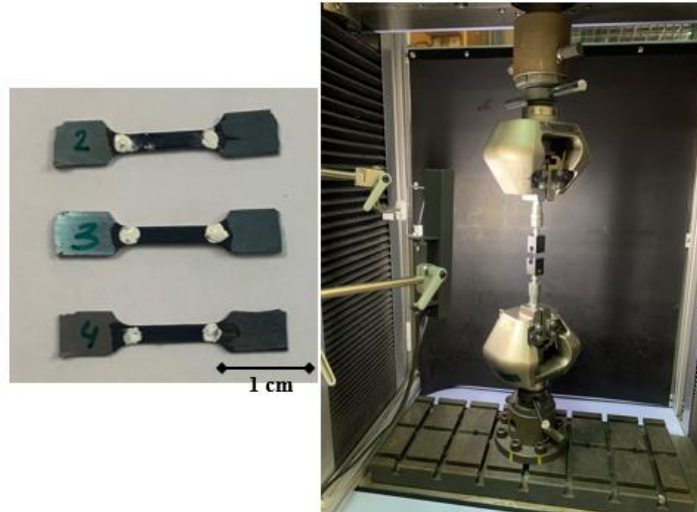


Figura 20. Probetas y soporte utilizados para el ensayo de microtracción.

Para la obtención de los datos, se emplea el software Trapezium X y de nuevo se calculan los gráficos de tensión-deformación.

#### 4.3.4. Ensayo de microdureza

Con el fin de caracterizar el comportamiento de las distintas estructuras cristalinas se recurre al ensayo de microdureza. Mientras que el ensayo de Rockwell afecta habitualmente a la superficie ocupada por varios granos, este solo afecta a un grano monofásico.

La evaluación de la microdureza se ha realizado en un microdurómetro Vickers HMV-2 series de la casa *Shimadzu*®, asistido por software y equipado con un indentador de punta de diamante. Para la realización del ensayo se localiza con ayuda del microscopio la zona donde se desea aplicar la carga, para ello la muestra ha sido previamente pulida y embutida en resina no conductora. Se coloca un penetrador con forma de pirámide regular de base cuadrada y se aplica la carga durante un tiempo dado, en este caso, 10 segundos. Tras este proceso se ajusta el sistema para que mida las diagonales de la huella y así realizar el cálculo de la microdureza según la fórmula:  $HV = 1854,4 \frac{P}{d^2}$ , donde P es la carga aplicada (kgf) y d es la diagonal media (mm) (Arroyave, 1985).

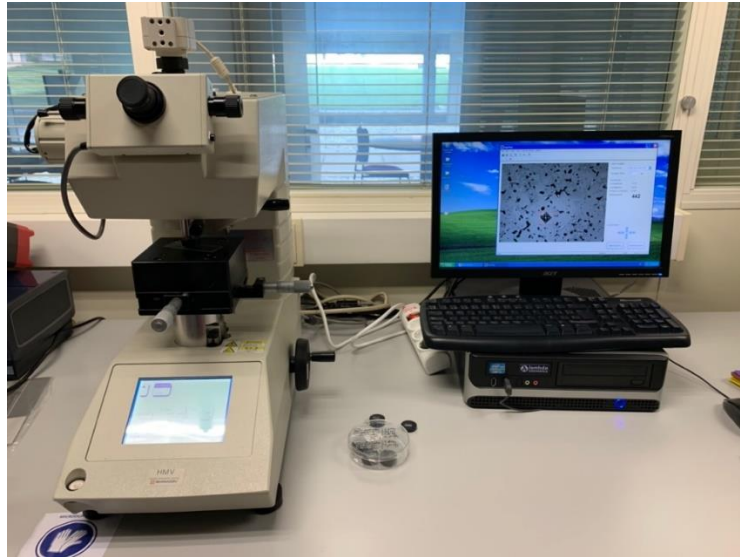


Figura 21. Microdurómetro Vickers HMV-2 series de la casa *Shimadzu*® y software EasyTest.

Previamente al cálculo de la microdureza, es necesario escoger qué fuerza se desea aplicar. Para determinar cuál es la óptima, se realiza una primera impronta con la mínima carga permitida por el sistema, que es 98,07 mN. La huella obtenida es muy pequeña y posee un gran error, por lo que aumentamos la carga hasta llegar a 490,03mN (HV 0,05). Una vez seleccionada la carga, se comienza a realizar improntas en el material, recorriendo la muestra de manera transversal desde el borde hasta el centro (en cada medición se avanza 0,01 mm en el eje horizontal y otro 0,01 mm en el eje vertical). Esta manera de proceder se debe al hecho de poseer una aleación conseguida por técnicas pulvimetalúrgicas en la cual la dureza del centro es distinta a la dureza del borde, donde se suelen acumular los poros.

#### **4.4. Caracterización química de las muestras**

##### **4.4.1. Estudio de la liberación de iones**

El cuerpo humano es un medio ideal para que se produzcan fenómenos de corrosión, dado sus características de pH, humedad y temperatura. Estos procesos de corrosión potencian que se liberen iones procedentes de biomateriales metálicos implantados. Los iones liberados pueden generar problemas como son su acumulación en órganos, alergias o incluso carcinomas. La liberación de una gran cantidad de iones metálicos resulta, por lo tanto, perjudicial para la salud humana. Este ensayo se realiza con el propósito de analizar la seguridad y biocompatibilidad del material sometido a estudio (Hanawa, 2004).

Las muestras en este caso se someten a una preparación metalográfica similar a la que se expone en el apartado 3.3.1. En este caso las muestras se embuten en resina transparente no conductora TransOptic del fabricante *Buehler*. Una vez se dispone de las muestras embutidas, se aplica sobre ellas laca de uñas para sellar los bordes que puedan haber quedado entre la muestra y la resina, y delimitar mejor el área de contacto con la saliva y tener un control más preciso sobre la superficie liberadora de iones. Se utiliza un pie de rey para realizar las medidas y calcular el área de la superficie de contacto.

Tras esto, se prepara la saliva artificial donde se sumergirán las muestras. La saliva con la que se trabajará en este estudio será con Ringer-Hartmann modificada, fabricada el 12/01/2022 a una temperatura de 25 °C y con un pH de 6,68, cuya composición se detalla en la Tabla 11. Para cada muestra se utilizan 50 mL de saliva, por lo que para 18 muestras se preparan 900 mL.

Tabla 11. Composición de la saliva Ringer-Hartmann modificada.

Solución Ringer-Hartmann modificada			
	mMoles/L	Mw(g/mol)	C(g/L)
NaCl	102	58,5	5,97
KCl	5	74,6	0,37
CaCl <sub>2</sub>	2	111,1	0,22
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3x</sub> Na	29	112,1	3,25

Una vez preparada la saliva, se introducen 50 mL en distintos botes de plástico, cada uno de los cuales tendrá sumergida boca arriba una de las muestras. Estos recipientes se introducen en una estufa de incubación modelo 2000207 del fabricante *SELECTA* durante 720 h a 37 °C.

#### 4.4.2. Estudio de la resistencia a la corrosión

En este ensayo se realizarán, como mínimo, tres tests por cada una de las condiciones, de manera que al final serán procesados, al menos, 18 ensayos. Las muestras empleadas han sido sometidas a un proceso de pulido espejo y posteriormente han sido desembutidas, se han limpiado con ultrasonidos en acetona+alcohol durante 10 minutos y después se han sumergido en agua destilada y se han secado con aire comprimido.

Los ensayos de corrosión electroquímica tienen una duración de 9600 segundos y se llevan a cabo utilizando el potencióstato PGSTAT204 del fabricante *Metrohm AUTOLAB* y un electrodo de referencia de Ag/AgCl del mismo fabricante. También se emplea un electrodo de platino (Pt) del fabricante *Radiometer Analytical*, un electrodo de trabajo donde se coloca la muestra, un termopar y una lámpara halógena para comprobar que la temperatura se mantiene constante a 37°C durante todo el ensayo y un electrolito, que este caso se opta por la solución Ringer-Hartmann modificada.

El software empleado para la realización de estos ensayos es Nova 2.1.1, y con él se realizarán tres ensayos:

- El potencial de circuito abierto (OCP), este hace referencia al potencial de un electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia él. A nivel general, nos indica la tendencia de los materiales metálicos a participar en las reacciones de corrosión electroquímica.
- La voltamperometría de barrido lineal (LSV): mediante este estudio se hace un barrido desde potenciales catódicos (negativos) a potenciales anódicos (positivos), obteniendo las curvas Tafel. A partir de ellas, mediante la proyección de la zona lineal, podemos obtener el valor del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), para obtener el valor exacto se empleará el software Mathematica.

A su vez, este ensayo permite obtener la velocidad de corrosión de la aleación ( $V_{corr}$ ), para ello se emplea la fórmula:

$$V_{corr} = \frac{k \cdot I_{corr} \cdot \text{masa atómica de la aleación}}{\text{valencia de la aleación} \cdot \text{constante de Faraday} \cdot \rho_{aleación}} \quad (20)$$

Donde la valencia de la aleación se calcula como:

$$n = \frac{\sum \text{valencia del elemento} \cdot \text{moles}}{\sum \text{moles}} \quad (21)$$

De aquí se obtiene la  $V_{corr}$  [ $\mu\text{m/año}$ ] y para convertir a [mdd] se realiza la siguiente operación:

$$V_{corr} [\text{mdd}] = 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot V_{corr} \left[ \frac{\mu\text{m}}{\text{año}} \right] \cdot \rho_{aleación} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \quad (22)$$

- La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS): se aplica una corriente sinusoidal sobre la muestra a ensayar para medir su impedancia bajo un cierto rango de frecuencias (Grossi y Riccò, 2017). En este caso el rango empleado va desde 100kHz a 5kHz. Se va a emplear el software EIS Analyzer para poder analizar correctamente cómo varía la impedancia en base a las distintas frecuencias. Dado que el Ti se pasiva fácilmente, formando una capa de óxido superficial, los circuitos equivalentes escogidos para simular el comportamiento de estas aleaciones serían el modelo de capa simple de óxido y el modelo de doble capa porosa de óxido.

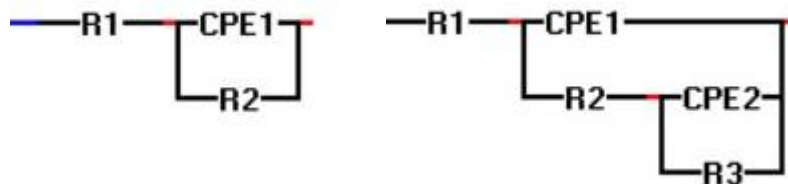


Figura 22. A) Circuito equivalente para capa simple de óxido; B) Circuito equivalente para doble capa porosa de óxido

Donde la  $R1$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ] hace referencia a resistencia de la disolución salina,  $CPE1$  [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ] es la capacidad que permite o dificulta la difusión de iones y cationes en función de la porosidad,  $R2$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ] es la resistencia a la transferencia de carga entre el metal y el electrolito,  $CPE2$  [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ] es la capacidad del elemento que actúa como dieléctrico y  $R3$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ] la resistencia de la capa interna adherida a la aleación.

## 4.5. Ensayos biológicos

Resulta indispensable realizar una evaluación biológica de los materiales fabricados, dado que han sido diseñados con finalidades biomédicas y, por lo tanto, van a estar en contacto con el organismo. No obstante, es importante remarcar que estos ensayos biológicos evalúan en medios de prueba y bajo condiciones muy específicas, el efecto químico y físico de las muestras obtenidas (Ronco et al., 2004).

Para la realización de todos los ensayos se han empleado dos líneas celulares: las células madre de la pulpa dental (DPSC), las cuales provienen de la cavidad interna de las piezas dentales de pacientes donantes, y las células humanas procedentes de osteosarcoma (MG-63) obtenidas de American Type Culture Collection (ATCC CRL-1427, Barcelona, España). Las células DPSC representan el comportamiento que tienen las células madre de la pulpa y las MG-63 van a ser utilizadas como línea control en todos los ensayos.

Las DPSC se cultivan en un medio de proliferación llamado  $\alpha$ -MEM junto con:

- 10% de suero fetal bovino no inactivado.
- 1% de antibióticos Penicilina/Estreptomina.
- 1% de L-Glutamina.
- 1% de fungizona.

En cuanto a las MG-63, su medio de proliferación es MEM junto con:

- 10% de suero fetal bovino no inactivado.
- 1% de antibióticos Penicilina/Estreptomina.
- 1% de L-Glutamina.
- 1% de aminoácidos no esenciales.
- 1% de piruvato.

Todos los medios se han preparado en una campana con flujo laminar Mars Safety Class 2 de *Scanaf*, con la finalidad de trabajar en condiciones estériles en todo momento.

Para el cultivo celular, se introducen las células con sus respectivos medios en frascos de cultivo T25 (25 cm<sup>2</sup>), y se incuban en una atmósfera húmeda con CO<sub>2</sub> al 5% y a 37°C. Cada dos o tres días se cambia el medio de cultivo, asegurando de esta manera que las células dispongan de los nutrientes suficientes y no mueran. Cuando la confluencia está en torno al 80%, las células son levantadas y contadas. Para ello se lava el T25 con 3-4mL de PBS, que posteriormente se retira. Acto seguido, se coloca 1mL de tripsina y se introduce en el incubador durante 3 min. Transcurrido este tiempo se comprueba con un microscopio óptico de contraste de fases de *Lumin* si todas las células se han despegado. Cuando esto ocurre, rápidamente se añaden 4mL de medio con suero para inactivar la tripsina. Finalmente, se mezcla 10 $\mu$ L de esta preparación con 10 $\mu$ L de Trypan blue en el contador de células, el cual se introduce en el citoplasma de las células muertas que se verán azules y se verán refringentes aquellas que están vivas. El proceso de conteo se realiza para cada ensayo, acompañado de los cálculos correspondientes.

### 4.5.1. Ensayo de citotoxicidad

La citotoxicidad celular se define como una alteración de las funciones celulares básicas que conlleva un daño que puede ser detectado. El objetivo principal de este ensayo es evaluar in vitro la respuesta de las DPSC y las MG-63 frente a la saliva resultante de la liberación de iones donde estuvieron sumergidas las distintas aleaciones estudiadas. El ensayo de citotoxicidad se

llevó a cabo en un lapso de 72 horas, con la finalidad de observar si se había producido o no muerte celular. Para ello, se empleó una placa de 96 pocillos (12x8) como la representada en la Figura 23 y se repitió el ensayo dos veces, realizando triplicados.

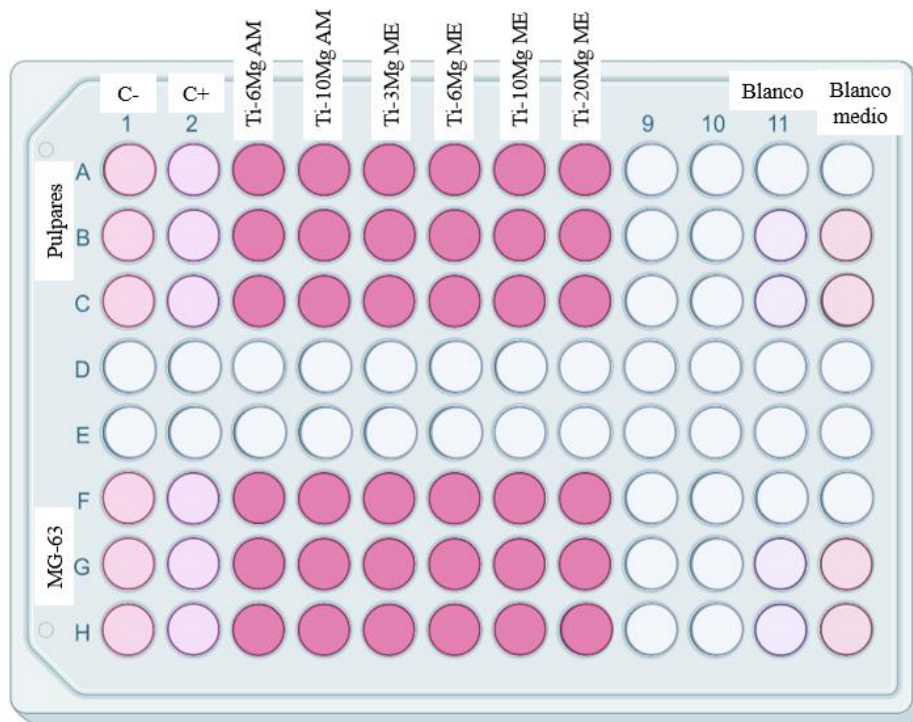


Figura 23. Placa de 96 pocillos empleada para realizar el ensayo de citotoxicidad.

La composición de la placa es la siguiente:

- C- (control negativo): se corresponde con los pocillos que incluyen a las células pulpares o MG-63 con sus respectivos medios.
- C+ (control positivo): hace referencia a las células con látex, agente citotóxico.
- Blanco del medio: pocillos con medio de cultivo, pero sin células ni saliva, estos serán el blanco del control, y se utilizarán luego a la hora de realizar los cálculos.
- Blanco: es el blanco de la saliva Ringer Hartmann modificada, en este experimento se ha empleado la saliva diluida al 25%.
- El resto de pocillos se corresponden con la saliva, también diluida al 25%, obtenida tras el ensayo de liberación de iones para las distintas muestras.

Para la preparación del ensayo se sembraron las distintas líneas celulares con sus respectivos medios, pipeteando una densidad de 10.000 células/pocillo en un volumen de 100µL/pocillo, excepto en los 4 pocillos correspondientes a los blancos. Una vez preparada la placa, se introdujo en el incubador durante 24 horas, a 37°C y 5% de CO<sub>2</sub>.

Pasadas 24 horas, se retiraron los medios y se añadieron 100µL por pocillo de la saliva proveniente de la liberación de iones, diluida al 25% y previamente filtrada. En última instancia



se añadió el látex. Una vez todo preparado, se introdujo la placa de nuevo en el incubador durante 48 horas.

Transcurrido este tiempo, y tras observar que en el control negativo las células siguen vivas y en el control positivo, muertas. Se añaden 20 $\mu$ L de MTS por pocillo, es importante realizar este procedimiento con la luz de la campana apagada, dado que se trata de un reactivo fotosensible. Una vez añadido el MTS, se incuba la placa de nuevo durante 1 hora. Tras esto, se realiza la lectura de la placa en un espectrofotómetro SpectraMax Plus, en el momento en el que los valores de absorbancia dan entre 1-1,2, el ensayo se da por finalizado. En los casos en que sean inferiores, se ha que esperar un rato para realizar una segunda lectura.

Los datos de absorbancia han sido tratados y normalizados con respecto al control negativo, cuya viabilidad celular se considera del 100%, posteriormente se emplea el software GraphPad Prism 9.4 y el test de Tukey para calcular qué valores de absorbancia son significativos, y así poder determinar si las aleaciones son citotóxicas o no.

### 3.5.2. Ensayo proliferación

Con este ensayo se pretende evaluar la proliferación de las células sembradas sobre el sustrato metálico en un lapso de 72 horas. Para su realización se emplean placas de 48 pocillos como la detallada en la Figura 24. En cada pocillo se introduce un disco de la aleación correspondiente y se siembra con células MG-63 y DPSC, utilizando una placa distinta para cada tipo celular. En todos los casos se siembran 1.500 células/pocillo.

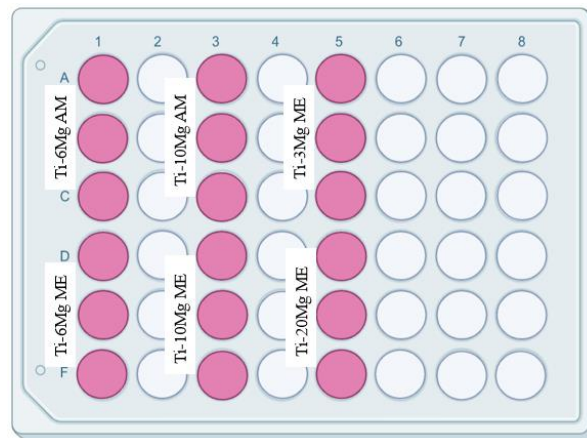


Figura 24. Placa de 48 pocillos utilizada para realizar los ensayos de proliferación. Se emplean dos placas, una con DPSC y otra con MG-63.

Además de las placas empleadas con los discos, se utilizan otras dos placas para control, en estas se ocupan solo 6 pocillos en los que no se introduce disco, tan solo las células con su medio de proliferación correspondiente. En cada pocillo se añaden 500 $\mu$ L de medio.

Una vez preparado el ensayo, se introduce en el incubador durante 5 horas. Transcurrido este tiempo las células se fijan utilizando formol al 4% siguiendo el siguiente protocolo:

- En primer lugar, se quita el medio de cultivo, con mucha precaución de no tocar la superficie del disco, y se lava con 1mL de PBS. Esto se realiza dos veces.
- Una vez retirado el PBS, se introduce 1mL de formol y se guarda en la nevera durante 15 minutos.
- Transcurrido este tiempo se retira el formol y se lava de nuevo con PBS.
- Finalmente se extrae y se vuelve añadir 1mL de PBS, conservándose en nevera hasta el momento de realizar la tinción fluorescente.

Las células adheridas a la superficie van a ser observadas por fluorescencia del y 4',6-diamidino-2-fenilindol (DAPI), empleando el programa LAS X. Para ello se sigue el siguiente protocolo:

- Se prepara la dilución de eosina y DAPI, en este caso se emplea eosina al 0.02%, que tiñe de color rojizo el citoplasma, y DAPI 300 nM, que tiñe los núcleos de color azul. - Se retira el tampón de los pocillos y se añaden 300µL de disolución.
- Se deja actuar durante una hora en una zona oscura.
- Se retira la disolución y se lavan los discos dos veces con PBS.

La realización de estos pasos permite la observación de los núcleos presentes en la superficie del disco tras el ensayo de adhesión y proliferación con el microscopio Leica DFC420. Para el análisis de los resultados se utiliza de nuevo el programa GraphPad 9.4.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Obtención de las aleaciones por técnicas de pulvimetalurgia

En la Tabla 12 se muestra el valor de la porosidad en verde promedio (%) y de la densidad en verde promedio ( $\text{g/cm}^3$ ).

Tabla 12. Densidad en verde promedio y porosidad en verde promedio de las aleaciones obtenidas por AM y por ME de polvos.

Aleación	Densidad en verde ( $\text{g/cm}^3$ ) promedio	Porosidad en verde (%) promedio
<b>Ti-6Mg AM</b>	3,26±0,02	20,75±0,62
<b>Ti-10Mg AM</b>	3,21±0,02	17,57±0,52
<b>Ti-3Mg ME</b>	3,53±0,02	17,86±0,58
<b>Ti-6Mg ME</b>	3,44±0,08	16,29±1,91
<b>Ti-10Mg ME</b>	3,26±0,04	15,89±1,08
<b>Ti-20Mg ME</b>	2,99±0,02	12,29±0,73

Las muestras obtenidas por AM poseen una porosidad en verde mayor (máximo valor = 20.75 %) que las obtenidas por ME (máximo valor = 17.86 %). La formación de poros en las muestras obtenidas por AM podría ser debido a distintos factores, en primer lugar, durante el proceso de aleado, los polvos son capturados y fracturados por las bolas que colisionan, produciéndose la soldadura en frío de estos. No obstante, este fenómeno de soldadura en frío no suele ser perfecto, pueden quedar zonas sin soldar que darán lugar a microporos que dificultarán la consolidación posterior. Además, el nivel de gas atrapado en el polvo aleado mecánicamente es muy alto en comparación con la condición de solubilidad de equilibrio y este gas constituirá una fuente adicional de porosidad. Chen et al., (2002)

La densidad en verde se encuentra en el rango de 2.99 – 3.53  $\text{g/cm}^3$ , con baja variabilidad en las muestras obtenidas por AM y mayor variabilidad en las muestras obtenidas por ME. La mayor variabilidad obtenida por ME puede estar relacionada con una mayor heterogeneidad de tamaño de partículas, las cuales no sufrieron efecto de las fuerzas cizallantes, a diferencia de las muestras de AM, que sí las experimentaron. A su vez, a medida que aumenta el contenido en Mg, la densidad disminuye, esto es debido a la gran plasticidad que aporta el Mg, permitiendo una mejor compactación. Así se observa que, a la hora de determinar la porosidad y la densidad de las muestras, tanto el contenido de Mg como los parámetros de procesamiento de los polvos se consideran factores muy importantes a tener en cuenta.

Aplicando el principio de Arquímedes, se ha podido conocer la porosidad abierta y cerrada de cada una de las probetas. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 13:

Tabla 13. Parámetros geométricos obtenidos por Arquímedes de las muestras sinterizadas.

	Densidad muestra (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)	Densidad relativa (%)
<b>Ti-6Mg AM</b>	4,67	2,15±0,76	13,39±1,65	84,45±1,05
<b>Ti-10Mg AM</b>	4,87	2,99±0,58	13,78±0,57	83,26±0,44
<b>Ti-3Mg ME</b>	4,57	31,62±2,78	11,16±1,37	57,22±1,59
<b>Ti-6Mg ME</b>	4,59	13,82±1,51	14,82±1,44	71,37±0,72
<b>Ti-10Mg ME</b>	4,87	2,74±0,3	23,5±0,68	73,76±0,81
<b>Ti-20Mg ME</b>	5,49	4,93±0,75	26,15±0,48	68,92±0,27

Para el cálculo de la densidad y la porosidad, se ha tenido en cuenta que el contenido de Mg inicial difiere del contenido de Mg obtenido tras el sinterizado, dado que gran parte de este fue sublimado. Esta es una de las principales problemáticas con las que se contaba desde el punto de partida, como bien se ha señalado anteriormente en el punto de Problemática. Con los análisis químicos realizados mediante microscopía electrónica se ha podido obtener el valor de peso final de Mg, el cual no supera en ningún caso el 2%, estos resultados se detallan en la Tabla 14:

Tabla 14. Contenido final de Mg (%) en las distintas muestras sinterizadas.

	% Mg
<b>Ti-6Mg AM</b>	1,3
<b>Ti-10Mg AM</b>	0,97
<b>Ti-3Mg ME</b>	0,93
<b>Ti-6Mg ME</b>	1,63
<b>Ti-10Mg ME</b>	0,95
<b>Ti-20Mg BME</b>	0,8

La ruta de fabricación afecta al comportamiento de esta aleación en términos de porosidad. Para las muestras obtenidas por AM, un aumento en el contenido inicial de Mg supone tan solo un ligero aumento de la porosidad, esto es debido a la homogeneidad del tamaño de las partículas. Mientras que, para las muestras obtenidas por ME, un aumento en el contenido inicial de Mg conlleva una disminución de la porosidad abierta, excepto en el caso de Ti-20Mg. Por su parte, en todos los casos, la porosidad cerrada aumenta al aumentar el contenido inicial en Mg. Además, cabe destacar que el porcentaje de porosidad abierta y porosidad cerrada obtenida mediante AM resulta inferior al obtenida por ME, esto es debido a que el tamaño de partícula en ME es mayor.

Comparando los resultados de la Tabla 12 con los de la Tabla 13, se observa también que, tras la sinterización, la porosidad de las muestras ha aumentado, esto es debido a que en el proceso de sinterizado se ha volatilizado prácticamente todo el Mg, generando porosidades.

Las densidades relativas obtenidas no son muy elevadas, de hecho, se comprueba que a medida que aumenta la porosidad la densidad disminuye. En general, se podría llegar a pensar que la baja densidad puede suponer un problema, dado que las muestras serían más frágiles, pero un material ligeramente poroso también presenta propiedades muy interesantes para aplicaciones biomédicas. La porosidad puede disminuir el módulo elástico, haciendo que este sea más cercano al del hueso natural, evitando de esta manera el efecto de protección contra el estrés. A su vez, la presencia de porosidad permite que el tejido óseo crezca a través de estos huecos, favoreciendo la fijación del implante en su lugar. (Garamus et al., 2021)

## 5.2. Caracterización microestructural de las aleaciones

Para llevar a cabo el estudio microestructural de las muestras se ha utilizado técnicas de: DRX, microscopía óptica y microscopía electrónica.

### 5.2.1. Estudio de la difracción de rayos X

En la Figura 25 se aprecia que los picos correspondientes a los polvos obtenidos tras AM son más amorfos que los de las muestras sinterizadas, esto es coherente dado que con AM se destruye el orden cristalino, que se vuelve a recuperar tras el proceso de sinterizado, con picos bien definidos. En esta misma figura se observa que aparece MgO en las muestras sinterizadas procedentes de AM, pero no en los polvos.

La mayor parte de las fases han sido identificadas, y que se encuentra Ti- $\alpha$ , Mg y MgO, este último presente tan solo en las muestras sinterizadas obtenidas por AM.

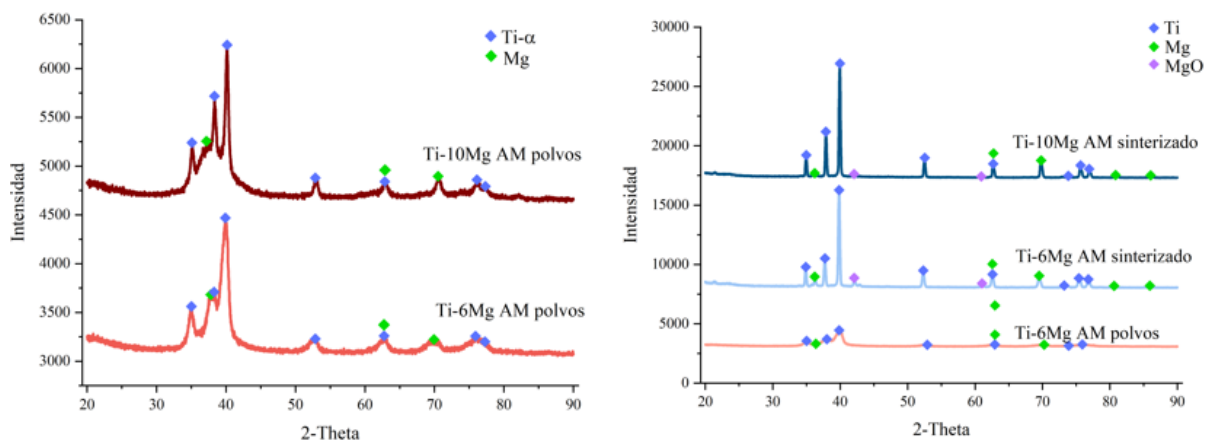


Figura 25. DRX de los polvos y los sinterizas obtenidos tras el AM.

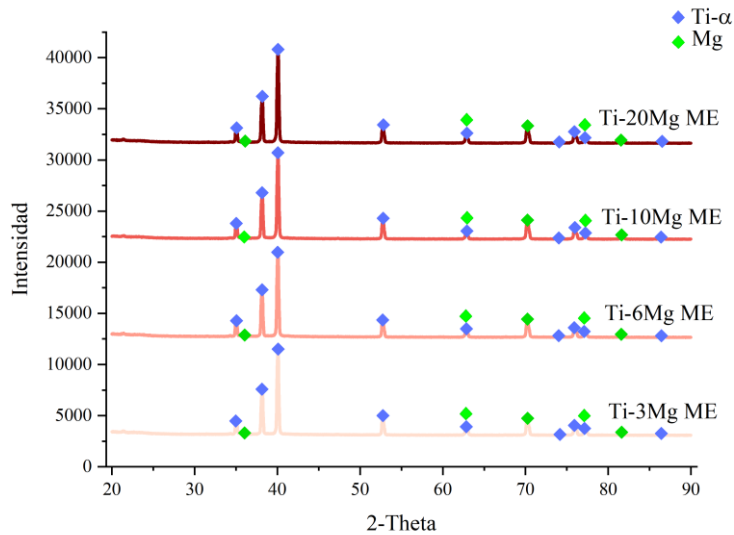


Figura 26. DRX de las muestras sinterizadas obtenidas por ME.

Se estudia a continuación los distintos parámetros de red de las distintas aleaciones:

Tabla 15. Comparación entre los parámetros de red según el método de preparación

Aleación	Método de preparación	a <sub>α</sub>	c <sub>α</sub>
Ti-6Mg	AM	2,956	4,752
	ME	2,955	4,715
Ti-10Mg	AM	2,936	4,722
	ME	2,947	4,702

Según Sun y Froes (2002), el AM hace aumentar los parámetros de red a y c, esto está asociado con el hecho de que el Mg se difunde hacia el interior de los granos de Ti. En este caso, las muestras obtenidas mediante AM presentan un ligero aumento de los parámetros de red con respecto a aquellas obtenidas por ME, lo cual podría estar indicando que, efectivamente, el AM contribuye a una mejor difusión de los polvos.

### 5.2.2. Análisis mediante microscopía óptica

Se recurre a la microscopía óptica para observar la porosidad de las distintas muestras a nivel bidimensional. Las figuras A) y B) corresponde a las imágenes a 500X de las aleaciones Ti-6Mg y Ti-10Mg obtenidas por AM. Las figuras C), D), E) y F) corresponden a las imágenes de la superficie a 500X de las aleaciones Ti-3,6,10,20Mg, respectivamente, obtenidas por ME.

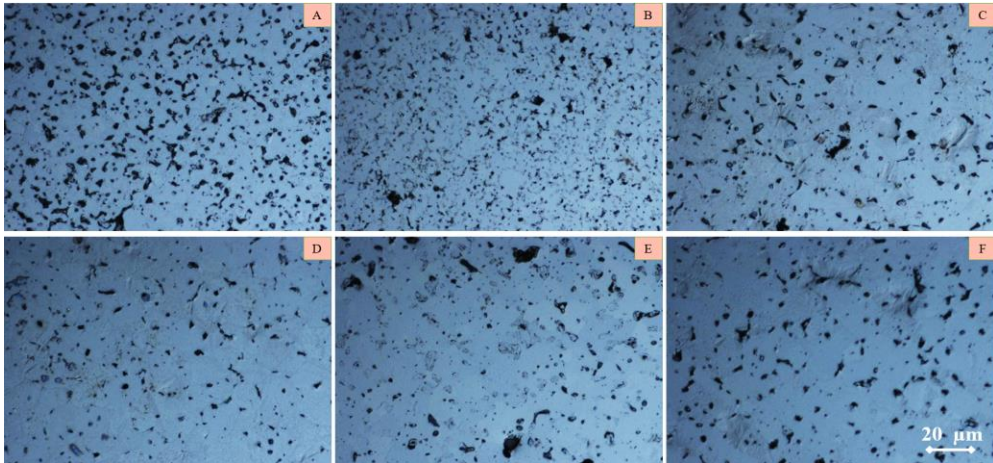


Figura 27. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de las superficies de las muestras sinterizadas. A) Ti-6Mg obtenida por AM; B) Ti-10Mg obtenida por AM; C) Ti-3Mg obtenida por ME; D) Ti-6Mg obtenida por ME; E) Ti-10Mg obtenida por ME; F) Ti-20Mg obtenida por ME.

En la Figura 29 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica de aquellas tres aleaciones que poseen macroporosidad, definida como poros con un diámetro superior a 5 μm. Estas han sido tomadas con un aumento de 150X.

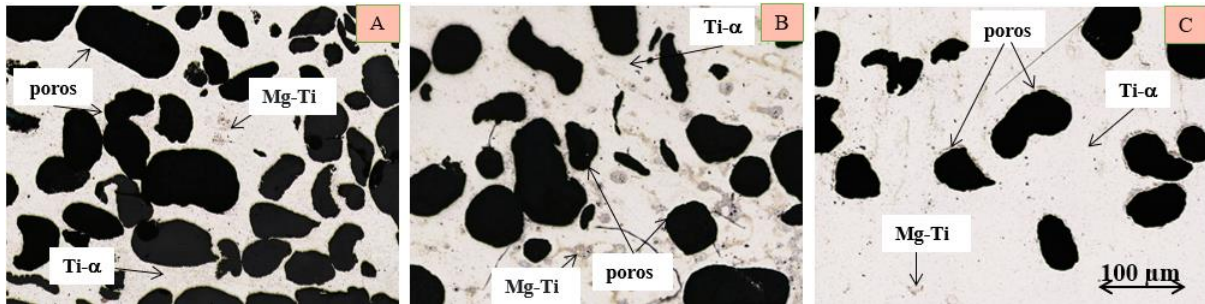
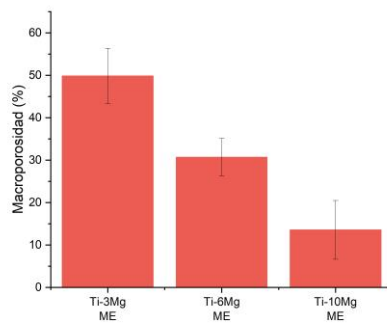


Figura 28. Imágenes de microscopía óptica de las aleaciones Ti-3, 6, 10Mg obtenidas por ME.

Figura 29. Porcentaje de macroporosidad respecto al área total de las aleaciones anteriores.



Como se puede observar, el tamaño y forma de los poros es ciertamente irregular, aunque en general predominan las morfologías redondeadas y ovaladas.

Tan solo teniendo en cuenta las imágenes, se podría decir que la correspondiente al Ti-6Mg es la que más Mg presenta. Para confirmar si esto es cierto, se acude a la Tabla 14 donde se ha determinado el porcentaje de Mg de cada una de las aleaciones. De esta manera se corrobora que esta es la aleación que ha retenido un mayor porcentaje de este elemento.

### **5.2.3. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido**

Ahora se presentan las imágenes de electrones retrodispersados obtenidas con un aumento de 500X. Las imágenes señaladas como A, B, C y D, corresponden con las microestructuras de las muestras obtenidas mediante ME, ordenadas de menor a mayor contenido inicial en Mg. Las imágenes E y F corresponde a las muestras de Ti-6Mg y Ti-10Mg obtenidas por AM.

En general, todas las muestras presentan una microestructura homogénea, debida a la matriz de Ti- $\alpha$ . No obstante, se aprecia una morfología de poros heterogénea, lo cual podría estar explicado por la baja sinterización del Ti. A su vez, se señalan zonas con distintos tonos de gris, estas podrían corresponder con fases de Mg-Ti, aunque también se puede tratar de MgO.



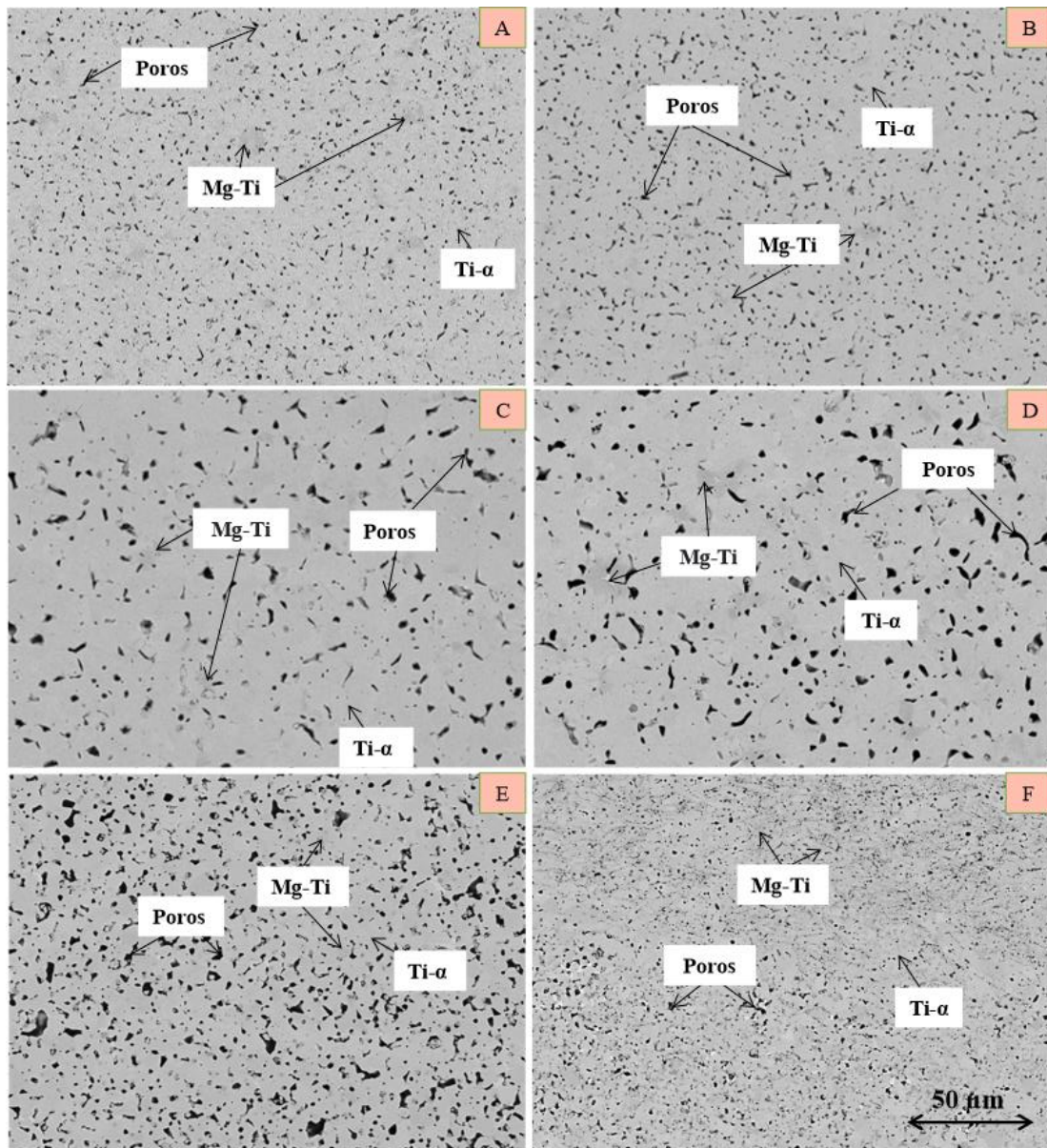


Figura 30. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de las superficies de las muestras sinterizadas. A) Ti-3Mg obtenida por ME; B) Ti-6Mg obtenida por ME; C) Ti-10Mg obtenida por ME; D) Ti-20Mg obtenida por ME; E) Ti-6Mg obtenida por AM; F) Ti-6Mg obtenida por AM.

Se han detectado distintos puntos de interés en las microestructuras y se procede a realizar análisis de línea para estudiar los elementos presentes en esas zonas. A continuación, se presenta un análisis de línea correspondiente a la muestra de Ti-10Mg fabricada mediante ME.

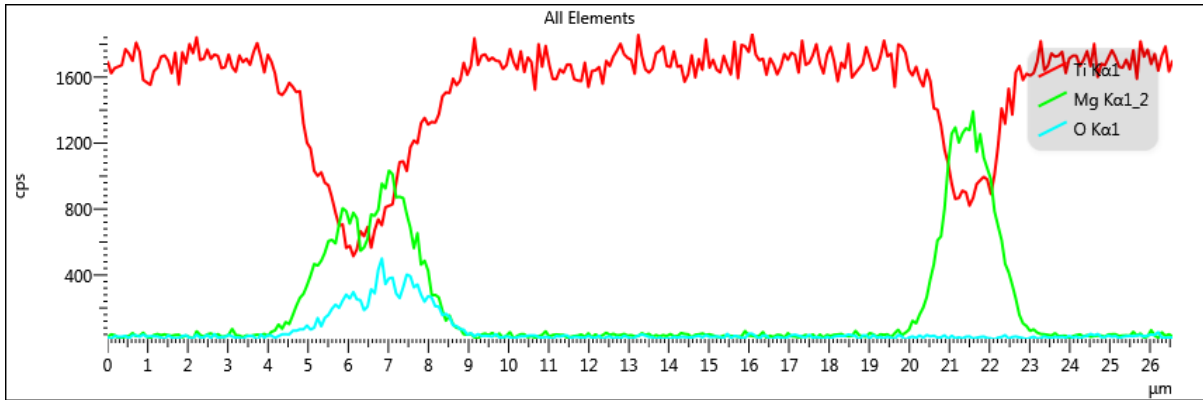
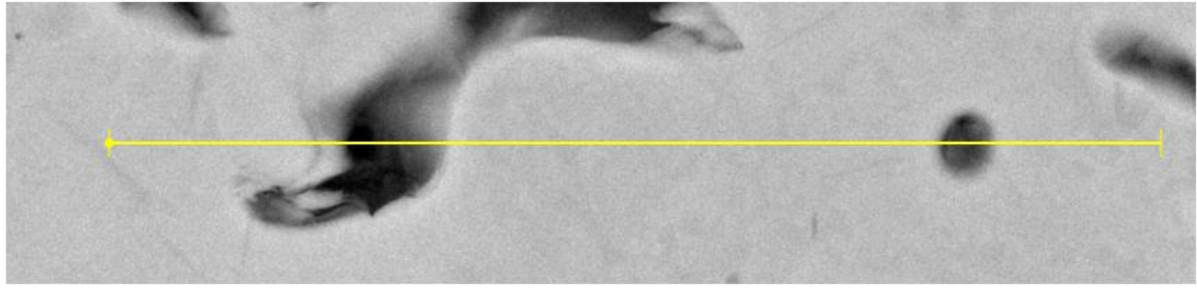


Figura 31. Análisis de línea correspondiente a la muestra de Ti-10Mg ME.

Se aprecia una mayor representación del Mg y el O cuando disminuye el Ti. Esto sucede en las zonas más oscuras, correspondientes a los poros. La superficie de la muestra, en general, es homogénea, no produciéndose grandes variaciones en los distintos elementos encontrados, salvo en las zonas porosas.

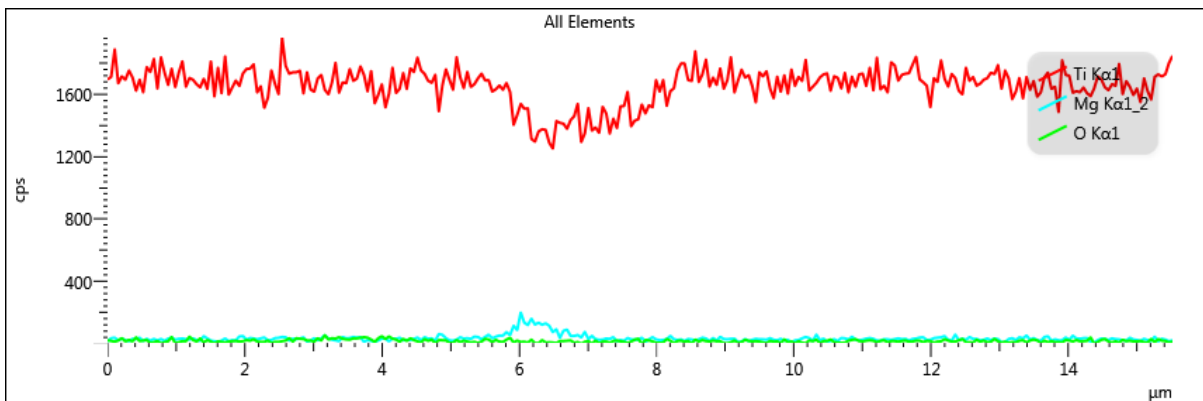
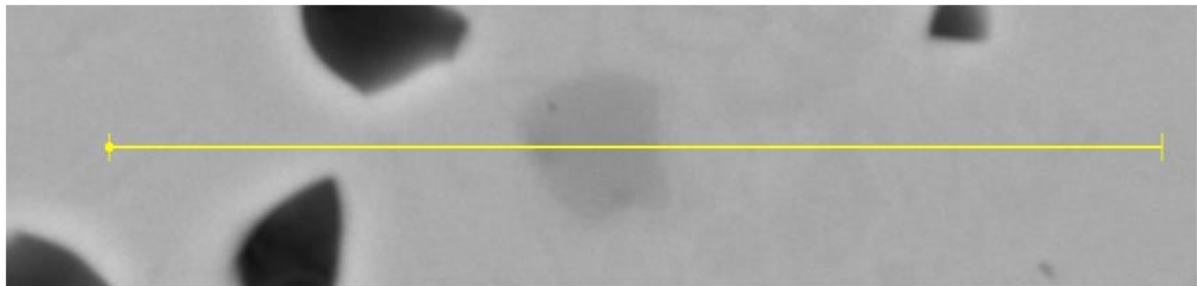


Figura 32. Análisis de línea correspondiente a la muestra de Ti-6Mg MA.

En este caso se ha seleccionado como zona de interés aquella que presenta una tonalidad de gris distinta. Con el análisis se comprueba que en dicha zona hay un mayor cúmulo de Mg que en el resto de la superficie. El Ti por su parte sigue una distribución homogénea a lo largo de la línea.

Del análisis EBSD se ha obtenido el % de cada una de las fases en las muestras correspondientes al Ti-6Mg. En la Tabla 16 se pueden observar los resultados y en la Figura 33 su distribución.

Tabla 16. Fracción de las fases presentes en función de la ruta de fabricación, ME o AM, para la aleación Ti-6Mg.

Ruta	Elemento	% Fase
ME	Ti	73
	Mg	21,5
	MgO	5,5
AM	Ti	71,6
	Mg	23,2
	MgO	5,2

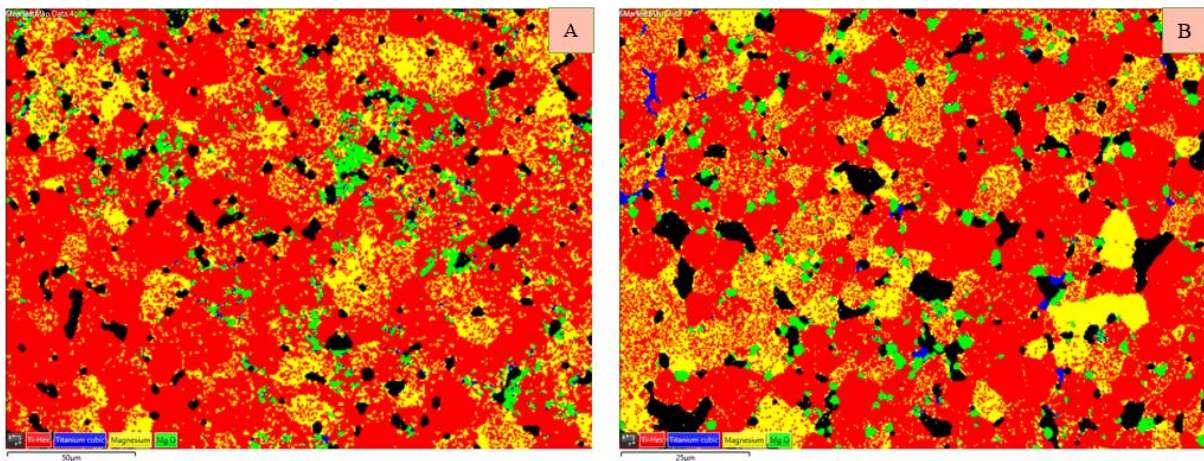


Figura 33. Fases presentes en la aleación Ti-6Mg: A) Fabricada por ME y B) Fabricada por AM.

No se aprecian diferencias significativas entre las rutas de fabricación. El Ti- $\alpha$  se distribuye de una manera homogénea por toda la superficie. Se aprecian cúmulos de Mg en la imagen tomada de AM. En cuanto al MgO, parece acumularse entorno a los poros.

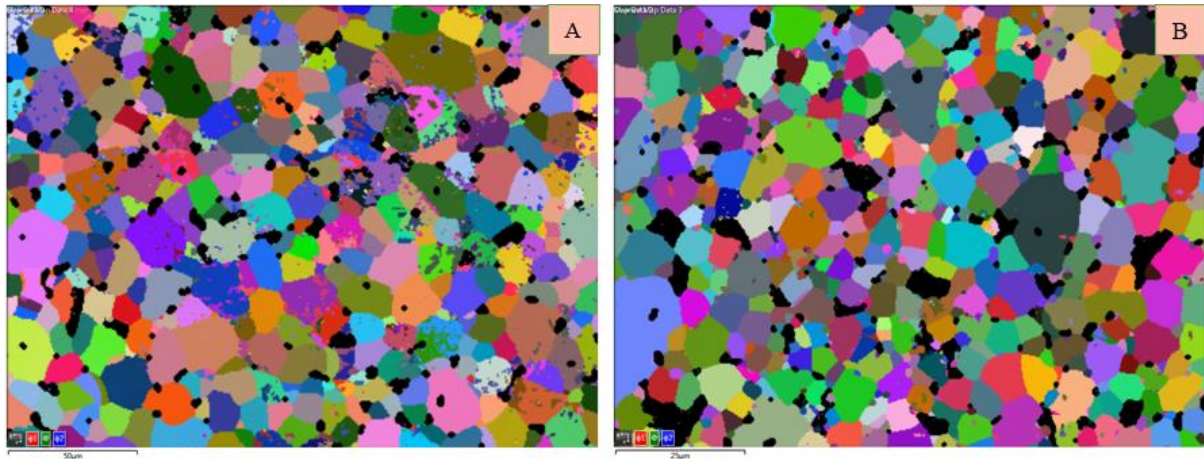
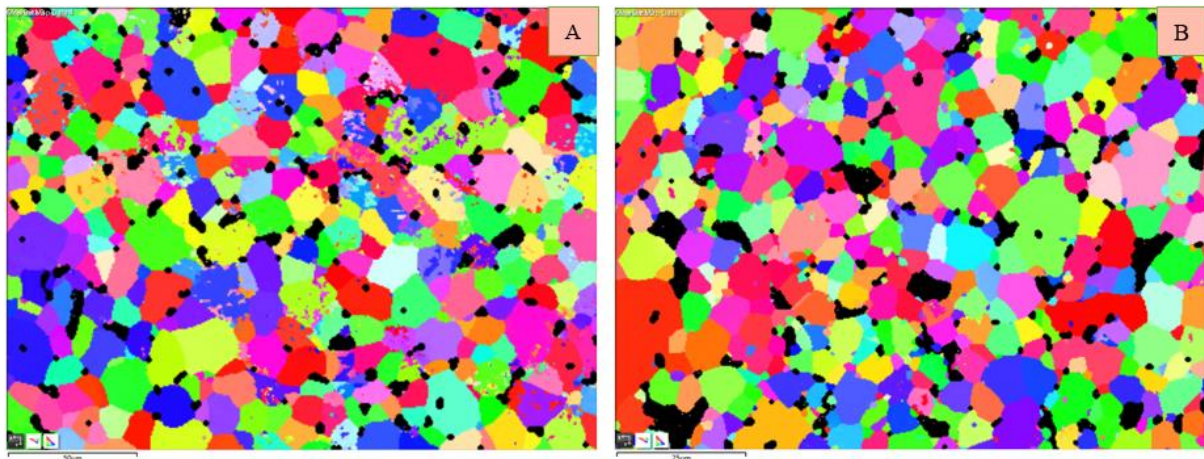


Figura 34. Euler de la aleación Ti-6Mg ME; B) Euler de la aleación Ti-6Mg AM.

El modo Euler colorea cada uno de los granos de un color diferente, por lo que en la Figura 34 se pueden observar los distintos granos presentes. Para conocer la orientación cristalina de cada uno de ellos y ver si el material posee una cierta textura se recurre a la representación de las figuras de polos inversos.



A) Figura de polos inversos de la aleación Ti-6Mg ME; B) Figura de polos inversos de la aleación Ti-6Mg AM.

Debido a la heterogeneidad en cuanto a los colores, no parece existir una textura clara en el material.

### 5.3. Caracterización mecánica de las aleaciones

Como caracterización mecánica de las distintas muestras se ha recurrido a los ensayos de flexión a 4 puntos, compresión, tracción y microdureza.

#### 5.3.1. Ensayo de flexión a 4 puntos

En la Tabla 16 se recogen los resultados obtenidos del ensayo de flexión a 4 puntos. Se muestra el módulo a flexión, la tensión y la deformación máxima para cada una de las aleaciones, acompañando cada valor de su desviación típica.

Tabla 17. Resultados del ensayo de flexión a 4 puntos.

	Módulo de elasticidad a flexión (GPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación máxima (%)
<b>Ti-6Mg AM</b>	21±8	140±30	0.40±0.12
<b>Ti-10Mg AM</b>	18±6	104±4	0.30±0.10
<b>Ti-3Mg ME</b>	21±1	107±1	0.53±0.08
<b>Ti-6Mg ME</b>	46±5	164±20	0.33±0.01
<b>Ti-10Mg ME</b>	45±3	225±10	0.51±0.05
<b>Ti-20Mg ME</b>	69±1.3	213±5	0.35±0.10

Comparando los valores obtenidos en cuanto a la tensión máxima, se observa que la ME de polvos, en general, proporciona unos valores más elevados. A su vez, se observa una cierta tendencia a aumentar la tensión máxima a medida que aumenta el contenido inicial de Mg.

Por lo que a la deformación respecta, no se alcanzan deformaciones superiores al 1% en ningún caso, lo cual indica que, independientemente de la ruta de fabricación, el material es extremadamente frágil. Además, en la Figura 34, se puede observar que el comportamiento es completamente elástico.

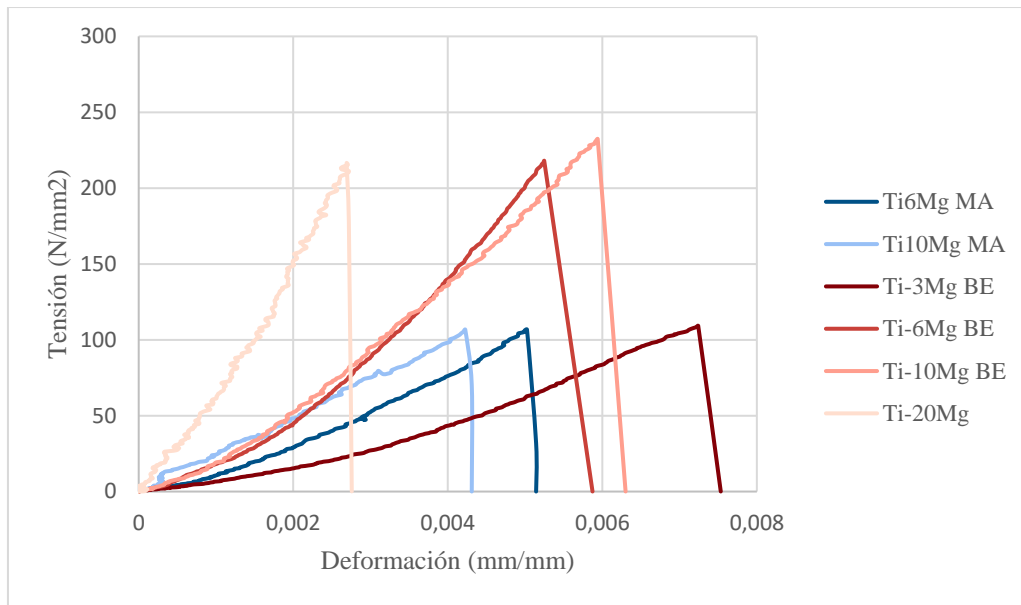


Figura 35. Gráfico tensión (MPa)-deformación(mm/mm) obtenido tras someter las muestras al ensayo de flexión a 4 puntos.

A continuación, se adjuntan dos gráficos para tratar de justificar la variación del módulo de elasticidad entre las distintas muestras.

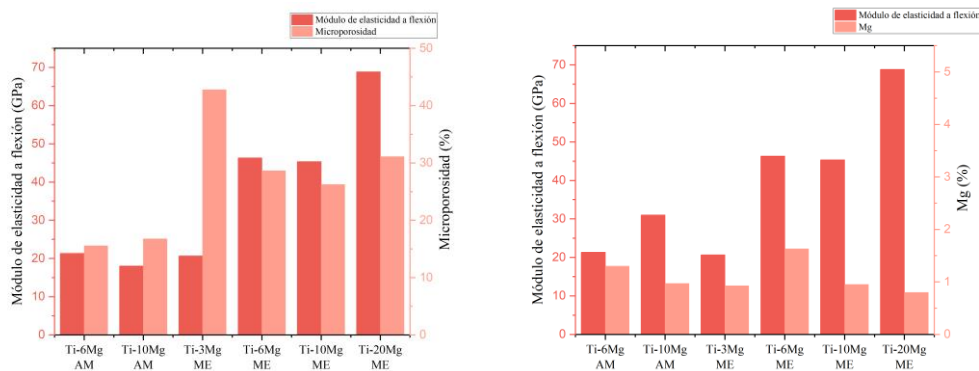


Figura 36. Valores de módulo de elasticidad a flexión obtenidos para las distintas aleaciones en función el porcentaje de micro porosidad y del porcentaje real de Mg.

Se determina que la variación del módulo de elasticidad no está relacionada con diferencias en cuanto a la porosidad, dado que en la Figura 34 no se observa una evolución clara, como se podría esperar *a priori*.

Las diferencias en cuanto a módulo de elasticidad tampoco son debidas a los diferentes contenidos en Mg, ya que, como se ha apuntado en la Figura 34, todas las aleaciones, aproximadamente, disponen de un 1% de Mg en peso.

Sin embargo, sí que se observa que el módulo elástico a flexión obtenido en las muestras Ti-6Mg y Ti-10Mg de AM es inferior al obtenido por ME para un porcentaje de Mg muy similar. Esto podría poner de manifiesto que el AM proporciona ciertas ventajas en cuanto a la

reducción del módulo de elasticidad a flexión. No obstante, esto no se corresponde con un incremento en la microporosidad, como ya se ha determinado anteriormente por Arquímedes.

### 5.3.2. Ensayo de compresión

Otro ensayo realizado para poder comprobar el comportamiento mecánico de las distintas aleaciones ha sido el de compresión, este se ha realizado en probetas de dimensiones 5,5x5,5x8,25 mm.

Los resultados obtenidos del ensayo de microcompresión se recogen en la Tabla 17, donde se indica el módulo de elasticidad a compresión, la tensión máxima y la deformación máxima para cada una de las aleaciones, acompañando cada valor de su desviación típica.

Tabla 18. Resultados de tensión máxima, deformación máxima y módulo de elasticidad obtenidos tras el ensayo de microcompresión.

	<b>Módulo de elasticidad a compresión (GPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Deformación máxima (%)</b>
<b>Ti-6Mg AM</b>	16±1,3	550±70	3,6±1,3
<b>Ti-10Mg AM</b>	33±12	879±315	3,6±1
<b>Ti-3Mg ME</b>	6±0,07	180±14	5,2±3,4
<b>Ti-6Mg ME</b>	24±6	390±184	2,7±0,8
<b>Ti-10Mg ME</b>	33±15	893±158	5,0±3,3
<b>Ti-20Mg ME</b>	42±10	941±191	5,0±2,0

Por lo que a la tensión máxima para el Ti-6Mg respecta, esta es superior por el método de AM, también lo es la deformación soportada. No obstante, las diferencias encontradas para Ti-10Mg entre AM y ME no son significativas. Por ello, a la vista de los datos obtenidos, no se podría asegurar que las rutas de fabricación tengan algún efecto en cuanto a la tensión máxima y la deformación en los ensayos de microcompresión.

Sin embargo, sí se observa, al igual que en el ensayo a flexión, una cierta tendencia a aumentar la tensión máxima soportada a medida que aumenta la densidad de las muestras (ver Tabla 13).

En cuanto a la deformación máxima soportada, es superior a la obtenida en el ensayo de flexión, tal como se observa en la Figura 35. No obstante, esta sigue siendo inferior al 10%, corroborándose de este modo que el material está dotado de una gran fragilidad.

En la Figura 36, se muestra el diagrama de tensión/deformación para las distintas aleaciones, sometidas al ensayo de compresión. Se observa claramente que las distintas muestras presentan un comportamiento elástico. Siendo el Ti-10Mg AM y el Ti-20Mg ME quienes disponen de una región plástica mayor.

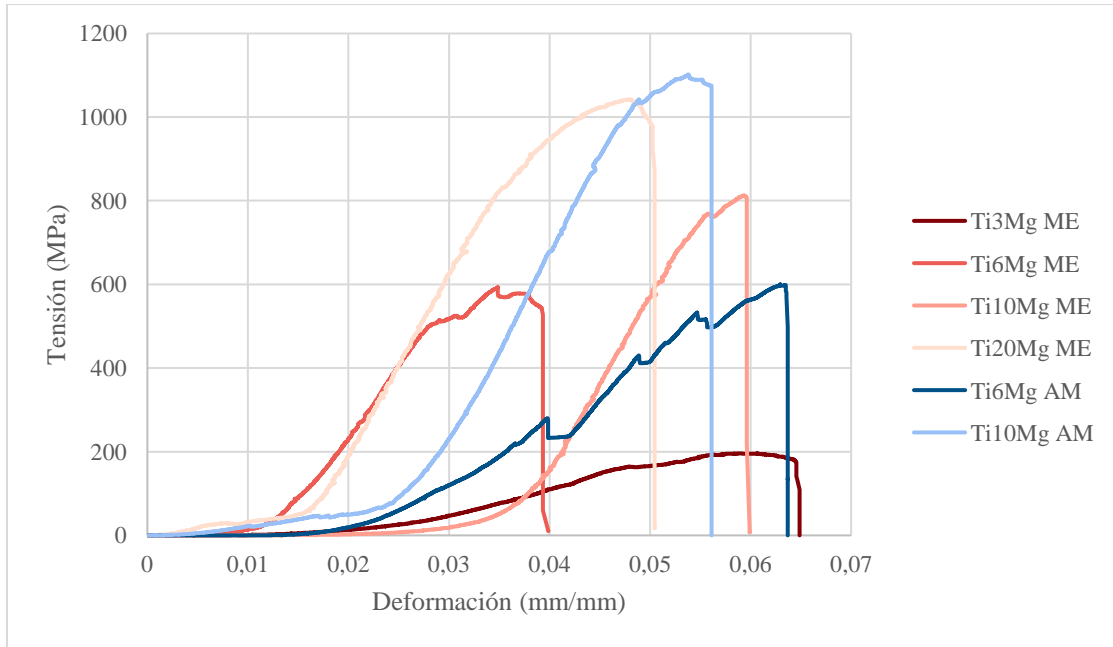


Figura 37. Gráfico tensión (MPa)-deformación(mm/mm) obtenido tras someter a las muestras al ensayo de microcompresión.

En la Figura 37 se relaciona el módulo de elasticidad a compresión con la microporosidad obtenida por Arquímedes y con el porcentaje real de Mg que poseen las aleaciones tras el sinterizado.

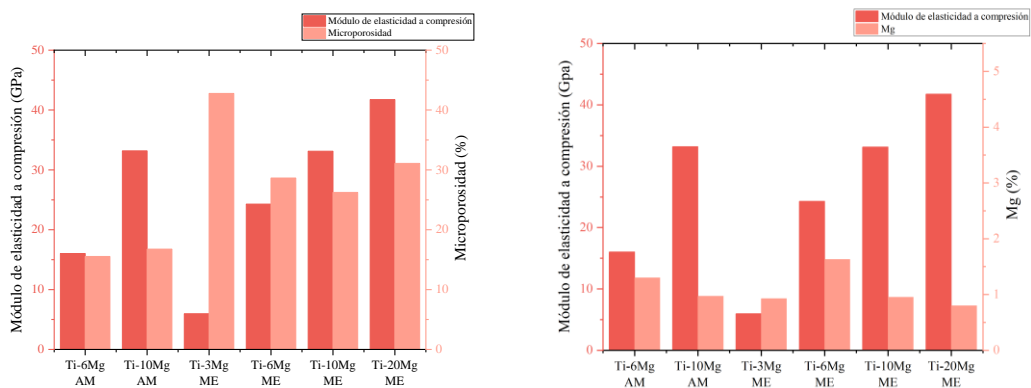


Figura 38. Valores de módulo de elasticidad a compresión obtenidos para las distintas aleaciones en función el porcentaje de microporosidad y del porcentaje real de Mg.

Se debería de esperar por lo encontrado en la literatura Liu et al., (2015) que, un aumento de la porosidad conlleva una disminución del módulo de elasticidad a compresión, este comportamiento se observa si se comparan el Ti-3,6,10Mg obtenidos por ME. No obstante, en el caso de AM, para una microporosidad muy similar, el módulo elástico aumenta más del doble al pasar de Ti-6Mg a Ti-10Mg. A su vez, si se compara la aleación Ti-10Mg obtenida por AM y ME, se observa que, para distintos porcentajes de porosidad, 17% en el caso de AM y 26% en ME, el módulo elástico apenas difiere entre ellos. Esto indicaría que no se podría explicar la variación del módulo de elasticidad solo atendiendo al porcentaje de porosidad.

Realizando un análisis similar comparando ahora con el porcentaje final de Mg, en este caso tampoco se podría relacionar la variación del módulo de elasticidad con la cantidad de este



elemento, dado que, para porcentajes muy similares, las diferencias en el módulo son superiores al 100%. Tampoco las variaciones podrían ser explicadas por la ruta de fabricación, dado que, por ejemplo, en el caso del Ti-10Mg, el módulo de elasticidad no varía entre las distintas técnicas de fabricación.

### 5.3.3. Ensayo de tracción

Como última validación de las propiedades mecánicas de las aleaciones, se realiza los ensayos de tracción, como se ha indicado (material y métodos). Sin embargo, ha sido imposible realizar este ensayo en la probeta Ti-6Mg AM debido a su gran fragilidad, que ha impedido la operación de corte.

Para el Ti-10Mg sí se pudieron obtener los valores de módulo de elasticidad a flexión, tensión máxima y deformación, estos son detallados a continuación:

Resultados de módulo de elasticidad (GPa), tensión máxima (MPa), deformación (%) obtenidos tras el ensayo de microtracción.

	Módulo de elasticidad a tracción (GPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación (%)
<b>Ti-10Mg AM</b>	11±5	118±25	1,3±0,3

Como se puede observar, se trata de un material muy frágil, dado que no acepta deformaciones mayores al 2%. Sin embargo, esta deformación es superior a la obtenida en el ensayo de flexión, donde no superaba el 0,3%.

### 5.3.4. Ensayos de microdureza

Un ensayo semejante al posible resultado obtenido en compresión es la microdureza, cuyos resultados, expresados en HV (*Hardness Vickers*), se detallan en la Tabla 19.

Tabla 19. Valores de microdureza obtenidos para las distintas aleaciones.

	Microdureza (HV)
<b>Ti-6Mg AM</b>	331±43
<b>Ti-10Mg AM</b>	525±73
<b>Ti-3Mg ME</b>	449±51
<b>Ti-6Mg ME</b>	432±61
<b>Ti-10Mg ME</b>	438±62
<b>Ti-20Mg ME</b>	415±80

Para las muestras obtenidas por AM, el aumento en el contenido inicial de Mg supone un incremento en la microdureza. En el caso de las aleaciones obtenidas por ME no se aprecian cambios sustanciales en la misma.

En algunos estudios, como en el realizado por Lapin y Nazmy (2002), se establece una relación lineal entre el aumento de la microdureza y el aumento del módulo de elasticidad a compresión. En nuestro caso, las muestras obtenidas por AM sí parecen cumplir esta relación, dado que a

medida que aumenta el módulo de elasticidad, la microdureza también lo hace. Sin embargo, no se puede establecer esta tendencia en las muestras fabricadas por ME.

La diferencia en los valores de microdureza correspondientes al Ti-6Mg obtenido por AM y por ME, podrían estar relacionados con la fase Ti- $\alpha$ , esta fase es inferior en el Ti-6Mg AM, el cual posee a su vez menor microdureza.

## 5.4. Caracterización química de las aleaciones

Para caracterizar el comportamiento químico de las distintas aleaciones se recurre a ensayos de liberación de iones y de resistencia frente a la corrosión.

### 5.4.1. Ensayo de liberación de iones

Se recogen en la Figura 38 los resultados obtenidos para las tasas de liberación de iones Ti y Mg, tras sumergir las muestras en saliva artificial durante un mes.

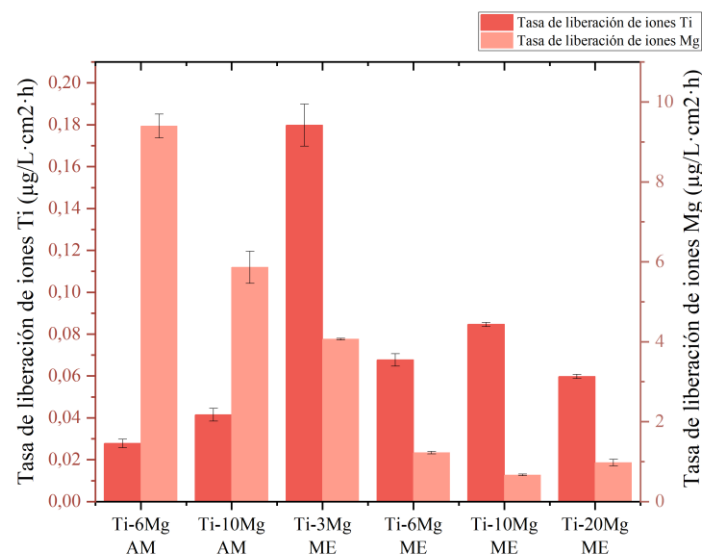


Figura 39. Tasas de liberación de iones ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$ )

La liberación de Mg es mucho mayor que la liberación de Ti en un ambiente corrosivo, a pesar de que el Mg se encuentra en una proporción muy inferior. Además, se aprecia que esta liberación es superior en el método de AM.

Se observa que, para cantidades muy similares de Mg, pues como ya se ha comentado todas disponen de aproximadamente un 1% en peso del mismo, las variaciones en cuando a la tasa de liberación de iones de Mg son notables, moviéndose desde 0,7 a 9  $\mu\text{g} / \text{L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$ . Estos valores corresponden con la aleación Ti-10Mg obtenida por ME y la Ti-6Mg obtenida por AM, respectivamente.

En el estudio llevado a cabo por Huang et al., (2019), se asocia un mayor porcentaje de porosidad a una tasa de liberación de iones más elevada, así como a velocidades de corrosión

más altas. A continuación, se adjunta un gráfico donde se compara la tasa de liberación de iones con la porosidad.

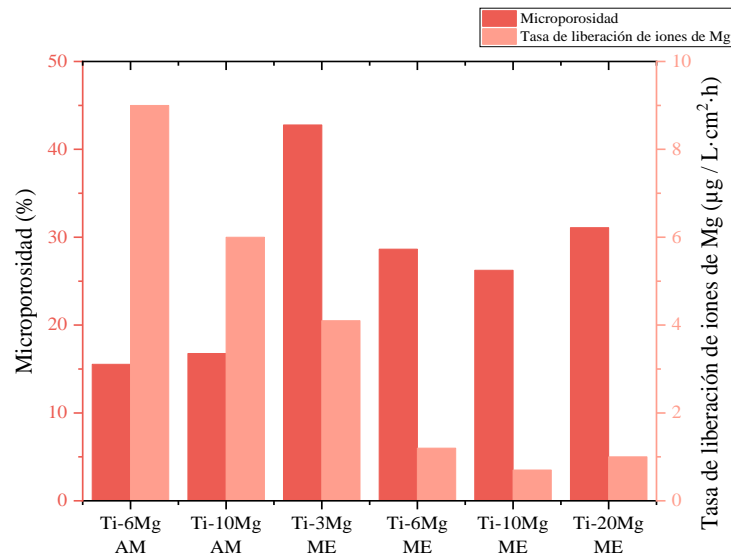


Figura 40. Tasa de liberación de iones de Mg ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ) en función de la porosidad obtenida por Arquímedes.

Como se puede observar, la aleación con un mayor porcentaje de micro porosidad es la Ti-3Mg, y, si comparamos su tasa de liberación de iones Mg con las aleaciones obtenidas por la misma ruta de fabricación, sí cumple con ser la que posee una tasa de liberación de iones más elevada, como se ha apuntado anteriormente. Sin embargo, en las muestras obtenidas por AM, se observa que, para una micro porosidad muy parecida, la tasa de liberación de iones es muy diferente y, por lo tanto, debe de existir otro factor que justifique este hecho.

Atendiendo a los valores obtenidos para la tasa de liberación de iones y para la velocidad de corrosión en conjunto, parece ser que la aleación de Ti-10Mg obtenida por ME es la que mejor comportamiento químico presenta.

#### 5.4.2. Ensayos de resistencia frente a la corrosión

A continuación, se muestran las curvas potenciodinámicas para las distintas aleaciones, en la Figura 40 se puede observar cuatro dominios de potencial distintos:

- Una zona catódica en la que la densidad de corriente se debe a la reducción del agua y del oxígeno disuelto en el medio. En esta zona, la densidad de corriente desciende rápidamente.
- Una transición catódica-anódica, de donde se extraen los valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $I_{\text{corr}}$  a partir de la proyección de la parte lineal. Tras esta, la densidad de corriente aumenta.
- El dominio pasivo, en el cual la densidad de corriente se mantiene constante. Esta zona es más extensa dado que en una solución de Ringer-Hartmann el Ti siempre está pasivado. En este caso, no aparece una meseta clara. Y se aprecia un incremento, prácticamente lineal, desde el inicio de la pasivación.
- Una zona de transpasividad, en la que se observa un aumento de la densidad de corriente, en esta, los óxidos formados sobre la superficie de la aleación comienzan a disolverse al tiempo que se produce la oxidación del medio.

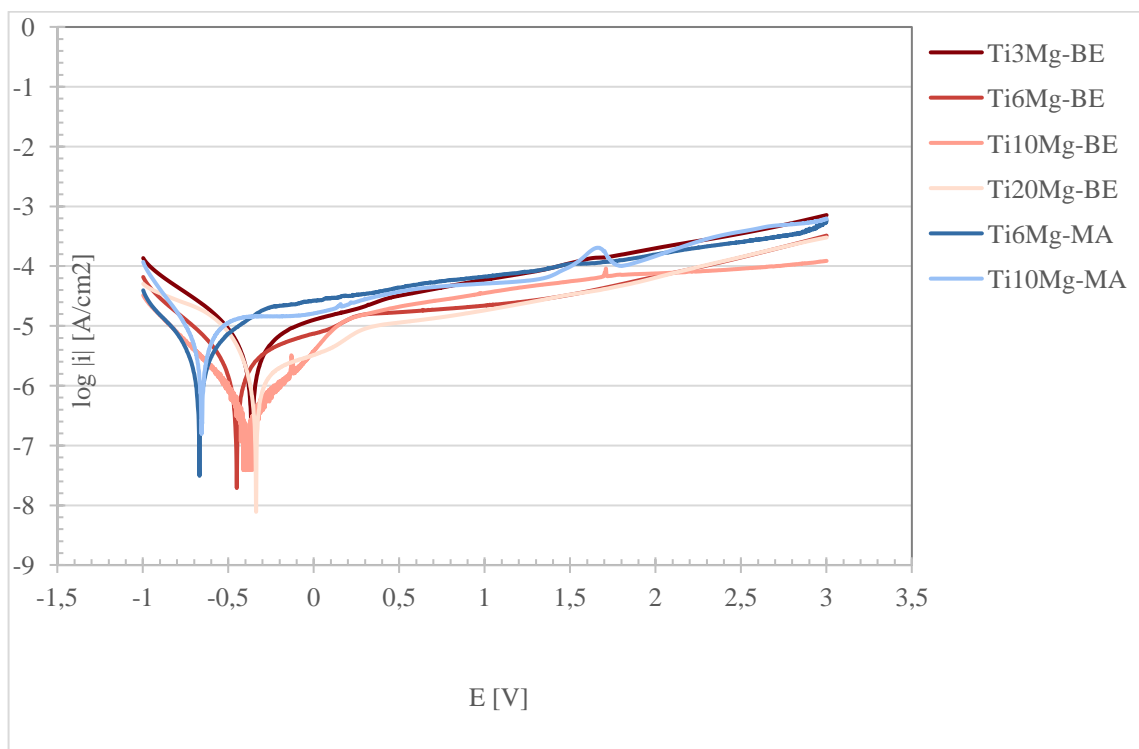


Figura 41. Curvas potenciodinámicas para las aleaciones Ti-3,6,10,20Mg obtenidas por ME y por AM.

Cabe destacar que, en este caso, hay un incremento lineal suave, de la intensidad con respecto al potencial aplicado, entre los 0V y los 3V. Apreciándose una cierta transpasivación a partir de 1.5V, en especial en el Ti-6,20Mg ME. Esto podría ser debido a que el contenido en Mg, a pesar de ser muy pequeño, sigue degradándose con el incremento del potencial.

A continuación, se adjunta una selección de las curvas OCP obtenidas y se sucede de una tabla en la que se proporcionan los valores de  $I_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  y OCP,  $R_p$  y  $V_c$ .

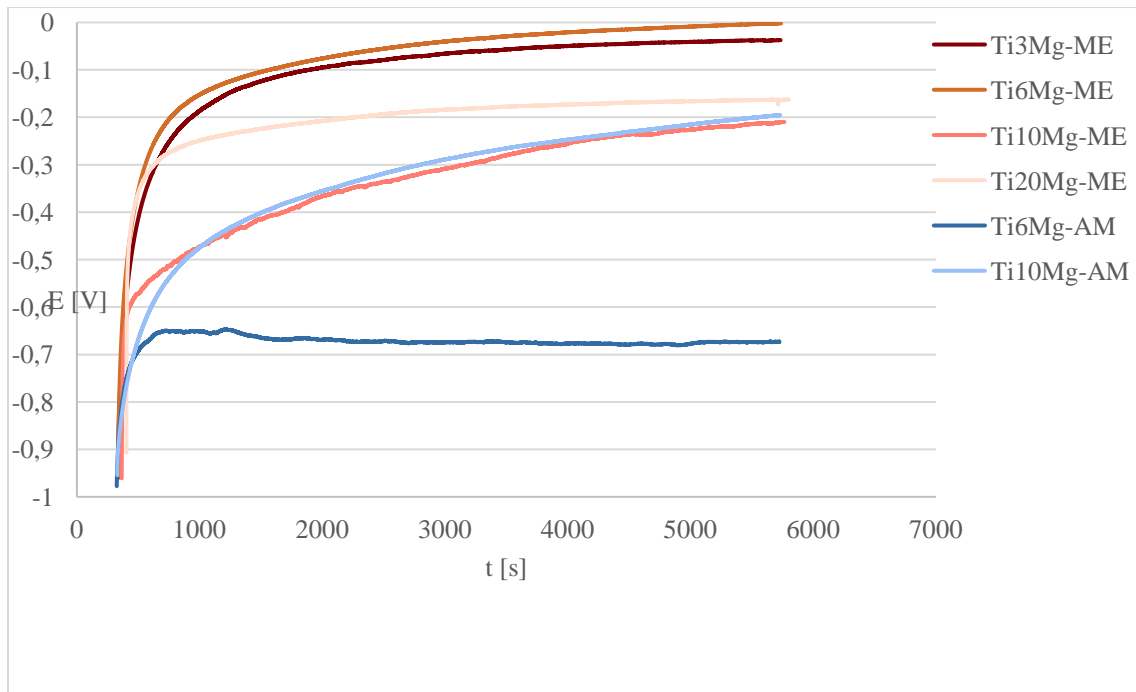


Figura 42. Curvas de potencial de circuito abierto (OCP) para las aleaciones Ti-3,6,10,20Mg obtenidas por ME y por AM.

En la Tabla 20 se representan los valores obtenidos para  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  y OCP de las distintas aleaciones, acompañando el valor del promedio con su desviación típica.

Tabla 20. Valores de  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ , OCP,  $R_p$  y  $V_c$  para las aleaciones Ti-3,6,10,20Mg obtenidas por ME y por AM.

	$I_{corr}$ ( $10^{-06}$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V)	OCP (V)	$R_p$ (k $\Omega$ )	$V_c$ (mdd)
<b>Ti-6Mg AM</b>	$1,20 \pm 0,43$	$-0,63 \pm 0,04$	$-0,66 \pm 0,01$	$23 \pm 8$	1,31
<b>Ti-10Mg AM</b>	$1,80 \pm 0,02$	$-0,7 \pm 0,06$	$-0,18 \pm 0,02$	$14,0 \pm 0,2$	1,94
<b>Ti-3Mg ME</b>	$1,00 \pm 1,12$	$-0,37 \pm 0,01$	$-0,15 \pm 0,03$	$25 \pm 3$	1,12
<b>Ti-6Mg ME</b>	$1,00 \pm 0,70$	$-0,52 \pm 0,1$	$-0,00 \pm 0,01$	$35 \pm 25$	1,10
<b>Ti-10Mg ME</b>	$0,14 \pm 0,09$	$-0,41 \pm 0,13$	$-0,18 \pm 0,02$	$218 \pm 132$	0,16
<b>Ti-20Mg ME</b>	$0,45 \pm 0,02$	$-0,35 \pm 0,02$	$-0,14 \pm 0,01$	$56 \pm 2$	0,59

Las densidades de corriente de corrosión son bajas, del orden de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En el caso de las muestras obtenidas por AM, no se aprecian diferencias significativas. Las muestras obtenidas por ME presentan un comportamiento algo mejor para 3 y 6% de Mg, siendo Ti-10Mg y Ti-20Mg las dos aleaciones que mejor comportamiento frente a la corrosión presentan, dado que  $I_{corr}$  son las menores. Por lo tanto, desde el punto de vista cinético hay una menor proporción de átomos de Ti y sobre todo de Mg cediendo electrones y oxidándose. Señalar que, a dichos efectos, las aleaciones de titanio se consideran de excelente resistencia a corrosión cuando su

densidad de corriente es inferior a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ello nos indica que las aleaciones de mezcla elemental Ti-10 y Ti-20Mg están cercanas a un nivel de resistencia a corrosión bastante bueno.

El potencial de corrosión  $E_C$  de las muestras obtenidas por AM es menor, más electronegativo que las obtenidas por ME. El procesado AM no proporciona en un principio ventajas de comportamiento frente al procesado ME por su mayor predisposición a la corrosión con potenciales entre  $-0,70$  y  $-0,60$  V. Las aleaciones Ti-Mg obtenidas por ME serían aceptables para un 3, 10 y 20% inicial de Mg dado que se encuentra en el rango comprendido entre  $-0,40$  y  $-0,20$  V. Quedaría fuera de esta categoría el aleado con 6% inicial de Mg. La aleación Ti-20Mg ME es la que mejor comportamiento presenta ( $-0,35$  V) pero desde el punto de vista cinético, la Ti-10Mg ( $-0,41$  V) sería algo más favorable de acuerdo con la densidad de corriente:  $0,45$  y  $0,14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente. Siendo la diferencia de potencial tan escasa, sería más recomendable el uso de la aleación con 10 %Mg.

La medida del potencial a circuito abierto OCP es cualitativamente indicativo de la aptitud del metal a pasivarse y por tanto de un potencial buen comportamiento a corrosión. En este sentido, se observa que la aleación Ti-6Mg obtenida por ME, con un valor de aproximadamente  $-0,00$  V, debería presentar una menor susceptibilidad frente a la corrosión; seguida del Ti-3Mg y del Ti-10Mg obtenidos por la misma ruta de fabricación. No obstante, considerando como aceptable  $-0,20 \leq \text{OCP} \leq -0,10$  V, todas las muestras obtenidas por ME tendrían un buen comportamiento a priori, excepto el Ti-6Mg AM.

Por lo que a la resistencia a la polarización  $R_P$  respecta, esta sigue la misma tendencia que para  $I_{\text{corr}}$ . La ruta de fabricación ME presenta resistencias más elevadas, del orden de varias decenas de  $\text{k}\Omega$ . De entre esas aleaciones, la mejor es la de 10% Mg seguida de la del 20%, respectivamente 218 y 56  $\text{k}\Omega$ . Las aleaciones de Ti se consideran de buena resistencia a corrosión cuando su resistencia a la polarización es del orden de  $10^2 \text{k}\Omega$ . Esto, acompañado de una  $I_{\text{corr}}$  más baja y un  $E_{\text{corr}}$  menos negativo, indica que la mayor parte de las aleaciones ensayadas presentan una resistencia a la corrosión no totalmente satisfactoria, a diferencia de la mencionada Ti-10Mg ME. Es más, las aleaciones ME en su conjunto son superiores en resistencia a la corrosión que las que las obtenidas por AM, apenas con 2 decenas de  $\text{k}\Omega$   $R_P$  no superan la de menor valor de las ME (Ti-3Mg).

En cuanto a la velocidad de corrosión  $V_C$ , se sigue el mismo patrón. Las muestras obtenidas por ME presentan velocidades entre 1 y 9  $\mu\text{m}/\text{año}$ , más bajas que las de AM: 10 y casi 15  $\mu\text{m}/\text{año}$ . Es un parámetro más que resalta la ventaja de la mezcla elemental a la hora de obtener materiales para implantes en el cuerpo humano. Las aleaciones de Ti de excelente resistencia a corrosión exhiben muy baja velocidad de corrosión:  $0,1 \mu\text{m}/\text{año}$ . Tenemos que la velocidad de corrosión es baja en el Ti-10Mg de ME, la que sería la mejor opción atendiendo a este criterio. A excepción de esta aleación y quizás la Ti-20Mg ME, el resto de las aleaciones de mezcla elemental y aleado mecánico son de inferior calidad en su comportamiento a corrosión.

Analizado en su conjunto, se observa que las aleaciones ME proporcionan mejores resultados que las AM. De las seis aleaciones estudiadas, la Ti-10Mg obtenida por ME presenta el mejor balance de propiedades y comportamiento.

Los resultados procedentes de los ensayos potenciodinámicos deben ser coherentes con los obtenidos del análisis de espectro de impedancias electroquímicas EIS. La Figura 42 representa el diagrama de Bode: módulo de la impedancia  $Z$  y ángulo de fase frente a la frecuencia; obtenido para las distintas aleaciones. En la Figura 43 se representa el diagrama de Nyquist:

parte real de la impedancia  $Z'$  frente a la imaginaria  $Z''$ ; todos ellos obtenidos a partir de los datos del ensayo EIS.

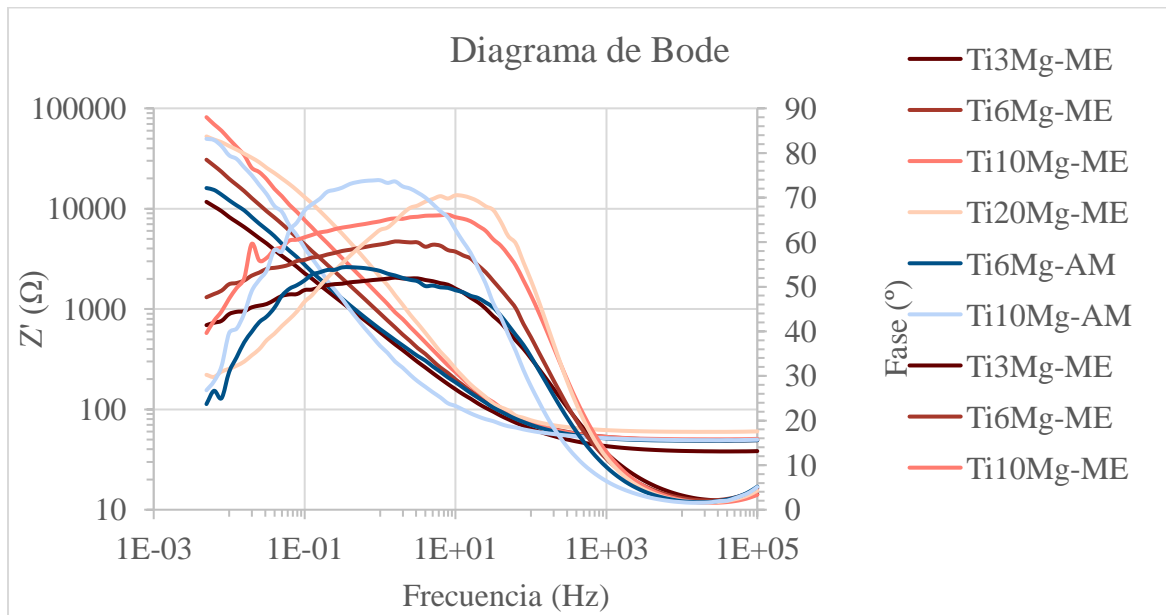


Figura 43. Diagramas de Bode de las aleaciones Ti-Mg obtenidas por ME y AM.

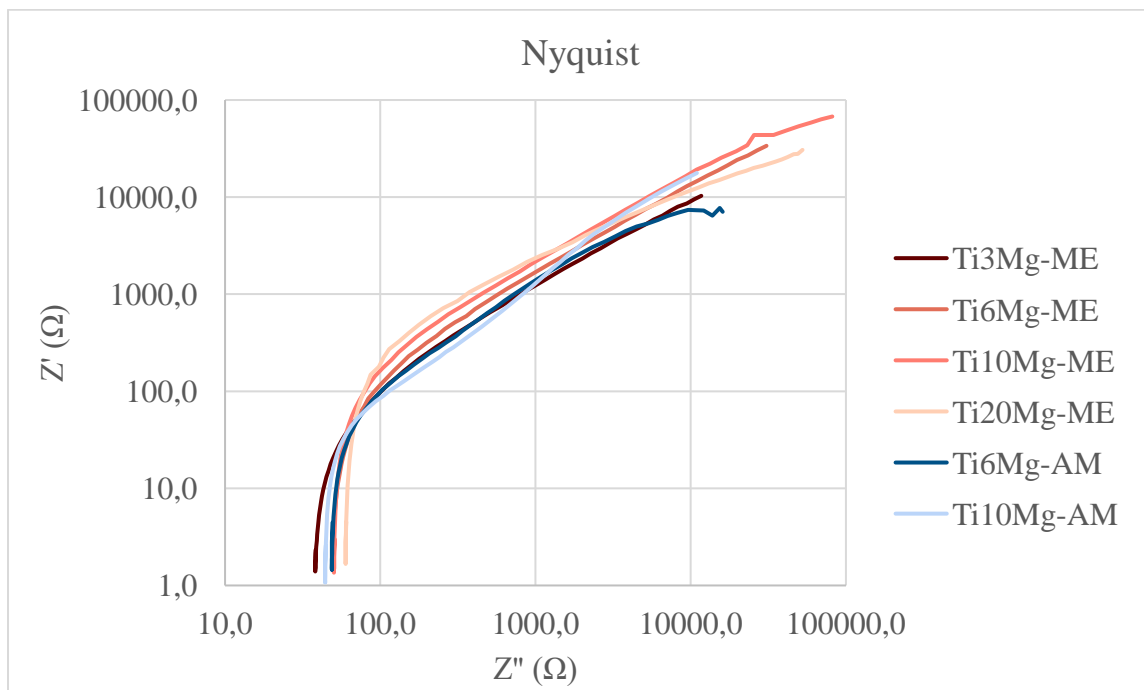


Figura 44. Diagramas de Nyquist de las aleaciones Ti-Mg obtenidas por ME y AM.

En la Tabla 21 se representan los valores obtenidos para los distintos elementos que componen un modelo de capa simple de óxido generada sobre la superficie del metal.

Tabla 21. Valores del ajuste del montaje mediante un circuito equivalente de capa simple.

	<b>R1 (<math>\Omega/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>R2 (<math>10^{+03}\Omega/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>CPE1 (<math>10^{-06}\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>n1</b>	<b><math>r^2(10^{-03})</math></b>
<b>Ti-6Mg AM</b>	34,7	27,5	473	0,68	4,0
<b>Ti-10Mg AM</b>	31,5	250	500	0,61	28,0
<b>Ti-3Mg ME</b>	27,8	31,5	469	0,61	1,5
<b>Ti-6Mg ME</b>	35,2	56,6	302	0,69	1,3
<b>Ti-10Mg ME</b>	36,8	144	106	0,76	3,4
<b>Ti-20Mg ME</b>	31,5	250	500	0,61	22,8

R1 hace referencia a la disolución salina, mientras que CPE1 y R2 hacen referencia al comportamiento del metal desdoblado en una componente resistiva a la transferencia directa de carga (R1) y una componente capacitiva de fase constante (CPE1) ideal independiente del estado y naturaleza de la superficie metálica; la que caracteriza el comportamiento de una capa dieléctrica pasiva existente entre el metal y la disolución. El exponente de la impedancia capacitiva n1 nos indica si el comportamiento real de la capa pasiva coincide con el teorizado ideal ( $n1 = 1$ ) o si difiere ( $n1 < 1$ ). Cuanto menor es n1 se interpreta como que difiere el comportamiento ideal del real. Nos informa que la capa pasiva es más susceptible a las características físicas y morfológicas asociadas a la superficie del metal y a la capa pasiva sobre el mismo. La capa se torna más permeable a cationes y aniones presentes, posibilita la llegada del electrolito a la superficie del metal, y este genera cationes producto de la corrosión que también difunden hacia la disolución electrolítica. La bondad del ajuste se expresa con  $r^2$ .

La R1 se encuentra en el intervalo de 27 a 37  $\Omega\text{cm}^2$ . No presenta grandes oscilaciones por lo que el resultado se considera aceptable al respecto. Por su parte, los valores de R2 medidos a potencial de OCP oscilan entre 27 y 250  $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ . Para las muestras obtenidas por AM, los resultados no son congruentes con el análisis potenciodinámico para Ti-10Mg. Presenta una elevada R2 mientras que su  $E_{\text{corr}}$ ,  $R_p$ ,  $I_{\text{corr}}$  y  $V_{\text{corr}}$  son los peores indicadores de resistencia a corrosión. Por su parte, las muestras de ME sí registran congruencia entre valores potenciodinámicos y de EIS. Existe un aumento de R2 a medida que aumenta el contenido inicial de Mg. Las aleaciones con 10 y 20% Mg serían las de mejor respuesta. Así pues, la ME produce aleaciones de mejor resistencia a corrosión que las de AM bajo este indicador.

Los valores de CPE1, entre 100 y 500  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , indican que la capa dieléctrica es muy polar; lo cual significa que existe gran cantidad de aniones y cationes entre el metal y la disolución. Por tanto, la capa pasiva sobre la aleación es muy permeable a las especies con carga eléctrica. Confirmaría que tanto los valores del ensayo potenciodinámico como los del EIS apuntan a una resistencia a corrosión no muy buena si tenemos en cuenta que se trata de Ti. En todo caso, las aleaciones ME exhiben valores menores, de acuerdo a lo apuntado en párrafos posteriores, por lo que presentan mejor comportamiento a corrosión que las AM. La aleación Ti-10Mg ME sería la que mejor comportamiento presentaría, dado que su CPE1 es el más bajo.

Del exponente n1, todos los valores obtenidos son muy inferiores a 1, entre 0,61 y 0,76. Ello confirma que el comportamiento del condensador no es ideal. La capa dieléctrica no funciona como una capa compacta e impermeable independiente del estado superficial del metal. No



aísala suficientemente la superficie del metal frente al electrolito, lo cual podría ser debido a que dicha capa es bastante porosa como sinónimo de defectuosa. Factores como porosidad, bordes y tipos de granos, las distintas fases presentes, y fluctuaciones locales de la composición del metal influyen en el comportamiento dieléctrico de la capa protectora de TiO<sub>2</sub>. Incluso es posible la existencia de otros fenómenos como el controlado por transferencia de masa por difusión solapado al de transferencia de carga. No obstante, cabe remarcar que el mejor valor obtenido en este sentido es 0,75, correspondiente a la aleación de Ti-10Mg ME.

Podemos concluir de los ensayos potenciodinámicos y de los EIS que en general, ambos son congruentes; y que demuestran que las aleaciones de Ti-Mg elaboradas mediante ME son de mejor respuesta a corrosión que las AM. Lo anterior se fundamenta en que las de ME muestran: potenciales de corrosión y de OCP menos anódicos (de mayor valor), menores densidades de corriente y de penetración de la corrosión, mayores valores de resistencia a la polarización, mayores resistencias a la transferencia de carga y polarización dieléctrica bajo señales alternas (frecuencia). Los altos valores de la polarización dieléctrica, junto a bajos exponentes de la impedancia capacitiva asociada nos indica que la capa pasiva no es tan compacta ni impermeable a los electrolitos como otras aleaciones de titanio. Valorando todos los parámetros en su conjunto, las aleaciones ME Ti-10Mg, y en menor medida la 20Mg y 6 Mg por ese orden; son las que mejor resultado han mostrado.

## **5.5. Caracterización biológica de las aleaciones**

### **5.5.1. Ensayo de citotoxicidad**

Este ensayo se realiza sobre las salivas obtenidas en el laboratorio tras el ensayo de liberación de iones sobre las aleaciones Ti-xMg fabricadas por AM y ME. Es importante recordar que, a pesar de que inicialmente se contaba con distintos porcentajes de Mg, tras el ciclo de sinterizado no se ha conseguido retener más de un 2% de Mg en ningún caso. De esta manera, se espera que todas las aleaciones, hayan sido fabricadas por AM o por ME, presenten una citotoxicidad similar. Como se ha indicado en el punto 3.5.1., para el análisis de la viabilidad celular se ha empleado el Software GraphPad Prism 9.4. y el test de Tukey, con él se han normalizado los resultados y se ha fijado el 100% de viabilidad en el control negativo. Diferencias significativas entre los pocillos con los discos y el control son señalados como: \*, \*\*, \*\*\*; en función de si la toxicidad de los iones liberados es menor o mayor, respectivamente.

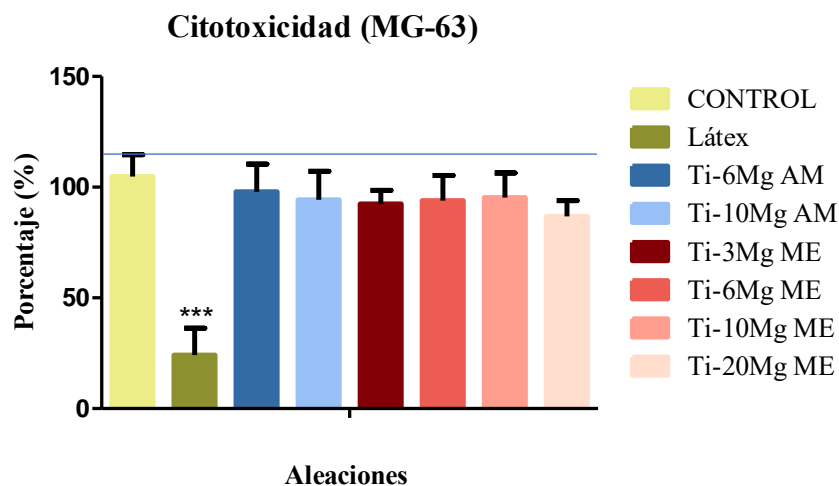


Figura 45. Resultados del ensayo de citotoxicidad con células MG-63 para las distintas aleaciones estudiadas.

El porcentaje de viabilidad celular de los pocillos incubados con medio condicionado con látex es muy reducido, dado que se trata de un agente citotóxico, lo que permite comprobar que el ensayo se ha realizado de manera correcta. En cuanto al porcentaje de viabilidad celular obtenido para todas las aleaciones, no se observan diferencias estadísticamente significativas con respecto al control y, por lo tanto, ninguna de las aleaciones es citotóxica para las células MG-63. Estos resultados son muy positivos, además de coherentes con lo esperado y encontrado en la literatura, puesto que se sabe que el Mg es un elemento no citotóxico, como ya fue demostrado por Hallab et al., (2012), estudio llevado a cabo también con MG-63.

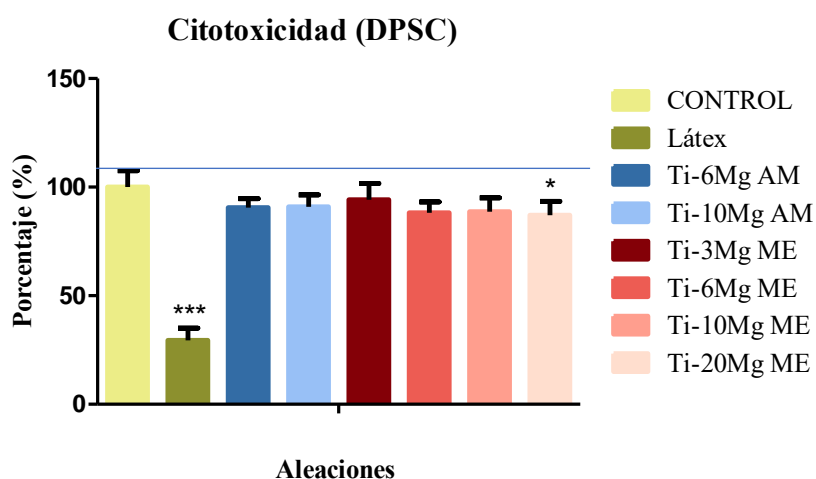
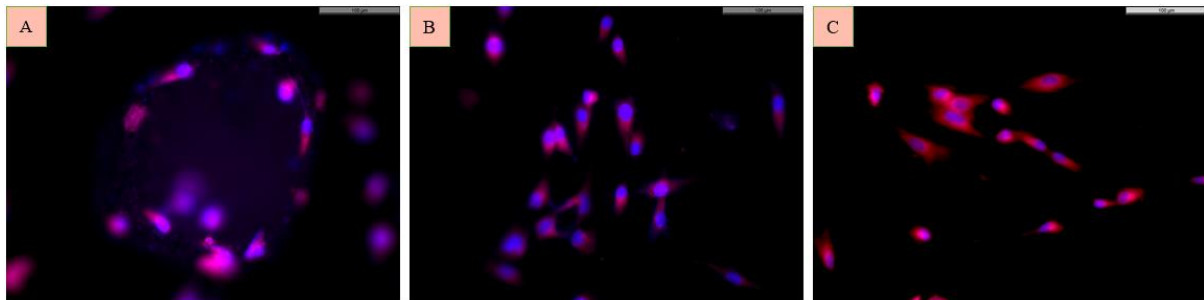


Figura 46. Resultados del ensayo de citotoxicidad con DPSC para las distintas aleaciones estudiadas.

Realizando el mismo análisis con DPSC, se observa que ninguna de las aleaciones resulta citotóxica con este tipo celular. Tan solo parece haber un ligero nivel de citotoxicidad en la aleación Ti-20Mg ME. Esto podría ser debido a que esta es la que menor porcentaje de Mg contiene realmente, como ya se ha señalado en la Tabla 14.

### 5.5.2. Ensayo de proliferación

Este ensayo se realiza sobre los discos obtenidos en el laboratorio de las aleaciones Ti-xMg fabricadas por AM y ME.



A) y B) Imágenes de MG-63 tomadas sobre los discos de Ti-10Mg ME, en la A) las células se disponen alrededor de uno de los poros. C) DPSC sobre el disco de Ti-10Mg ME.

Al igual que en el ensayo de citotoxicidad, se realiza un test de Tukey para poder comprobar si existen diferencias estadísticamente significativas con respecto a los pocillos de control.

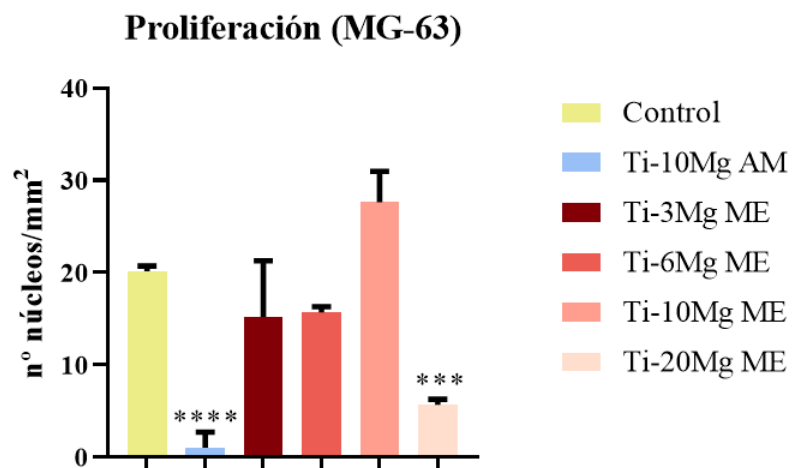


Figura 47. Resultados del ensayo de proliferación con MG-63 para las distintas aleaciones estudiadas.

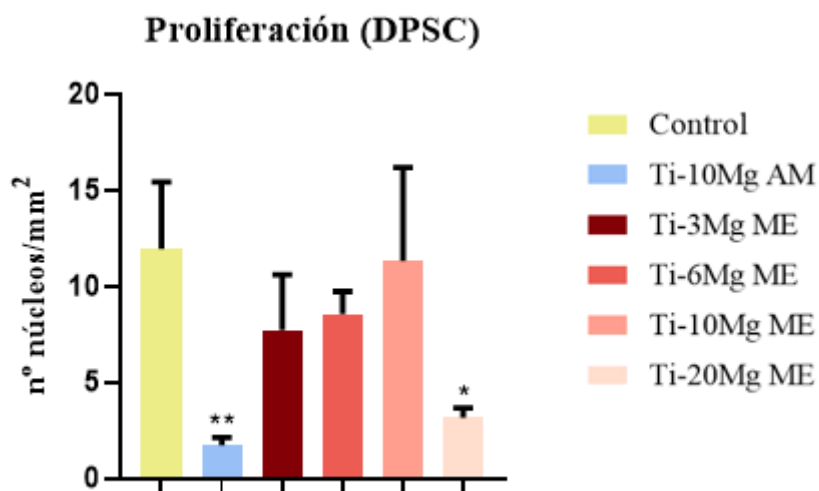


Figura 48. Resultados del ensayo de proliferación con DPSC para las distintas aleaciones estudiadas.

Tanto para MG-63 como para DPSC la tendencia es la misma. Se observa que las muestras de AM proporcionan resultados más desfavorables que las fabricadas por ME, como ya se ha comentado en el ensayo de citotoxicidad. Aun no siendo significativa, la mayor proliferación celular en las muestras de ME podría ser debida a su mayor porosidad, puesto que los poros proporcionan a las células espacio para migrar, formar conexiones, proliferar e incluso diferenciarse (Palka y Pokrowiechi, 2018).

Para el Ti-20Mg de ME, los resultados son significativos con respecto al control. Esto resulta congruente con el hecho de que en el ensayo de citotoxicidad esta haya sido la única aleación que ha presentado un resultado más desfavorable. Sin embargo, también podría relacionarse con el tamaño de poro. Estudios recientes apuntan que el tamaño óptimo de poro está comprendido entre 100-400 $\mu$ m (Vasconcellos et al., 2010), como se señala en la Figura 29, el Ti-20Mg no posee una porosidad de tal magnitud, a diferencia del resto y, por ello, podría no favorecer la proliferación celular en la misma medida.

Por su parte, la aleación Ti-10Mg ME es la que permite una mayor proliferación celular.

## 6. CONCLUSIONES

Las aleaciones Ti-xMg son materiales de difícil procesado. A pesar que desde un principio lo que se pretendía conseguir era una mayor intimidad entre el Ti y el Mg, evitando que este último actuara como espaciador, no ha sido posible. Las diferencias en los puntos de fusión y ebullición, a la par que la reducida solubilidad entre ambos, han ocasionado problemas en el ciclo de sinterizado, de manera que no se ha podido retener en ningún caso más de un 2% de Mg en peso.

A pesar de las mínimas diferencias en cuanto a la proporción de Mg, sí se observan propiedades muy variadas entre las muestras. La porosidad obtenida mediante AM es muy inferior a la obtenida por ME, debido principalmente a la gran volatilización del Mg.

La caracterización microestructural pone de manifiesto que las aleaciones obtenidas poseen una microestructura ciertamente homogénea, dada la matriz de Ti- $\alpha$ , acumulándose el Mg y el O en las zonas más próximas a los poros.

Los análisis mecánicos han permitido definir que todas las aleaciones elaboradas, indistintamente cuál sea la ruta de fabricación, son muy frágiles. Además, las diferencias encontradas entre las distintas muestras no pueden ser explicadas atendiendo tan solo a los valores de porcentaje microporosidad y de Mg.

El AM parece no suponer una mejora en cuanto a las propiedades frente a la corrosión, dado que el  $E_{\text{corr}}$  es mucho más electronegativo que para las muestras de ME, y la  $V_c$  es mucho más elevada. La liberación de iones Mg también es superior para el método de AM.

Los ensayos biológicos han permitido determinar que ninguna de las aleaciones es citotóxica y que la AM inhibe la proliferación celular con respecto a las muestras fabricadas por ME.

Finalmente, se puede concluir asegurando que la AM y la ME permiten desarrollar materiales con unas características muy distintas, y que para el sector de la Ingeniería Biomédica la ME brindaría propiedades más interesantes.

## 7. LÍNEAS FUTURAS

Para futuras investigaciones, en primer lugar, habría que continuar optimizando el proceso de sinterizado si lo que se busca es inhibir la pérdida de Mg. Así como también resulta indispensable realizar alguna modificación en el procesado que permita aumentar la resistencia de estos materiales.

Sería conveniente hacer más hincapié en la parte de análisis biológico, dado que por falta de tiempo el ensayo de proliferación celular solo se ha podido realizar una vez, y se necesitaría repetir la experiencia para conseguir resultados estadísticamente significativos. Sería interesante poder llevar a cabo un experimento de biología molecular con la finalidad de observar la expresión de los marcadores osteogénicos.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Abbasi, N., Hamlet, S., Love, R. M., & Nguyen, N. T. (2020). Porous scaffolds for bone regeneration. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1), 1-9.
- applications. *Acta biomaterialia*, 8(11), 3888-3903.
- Arroyave, C. (1985). El ensayo de microdureza. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (2), 119-126.
- Asano, K., Enoki, H., & Akiba, E. (2009). Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), 558-563.
- Asano, K., Enoki, H., & Akiba, E. (2009). Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), 558-563.
- Balog, M., Ibrahim, A. M. H., Krizik, P., Bajana, O., Klimova, A., Catic, A., & Schauerl, Z. (2019). Bioactive Ti+ Mg composites fabricated by powder metallurgy: The relation between the microstructure and mechanical properties. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 90, 45-53.
- Benjamin, J. S. (1976). Mechanical alloying. *Scientific American*, 234(5), 40-49.
- Bhaskar, B., & Nagarjuna, V. (2021). Biomaterials, Tissue Engineering, and Regenerative Medicine: A Brief Outline. In *Biomaterials in Tissue Engineering and Regenerative Medicine* (pp. 3-17). Springer, Singapore.
- Biesiekierski, A., Wang, J., Gepreel, M. A. H., & Wen, C. (2012). A new look at biomedical Ti-based biodegradable, biocompatible, mechanically matched material for temporary implants. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1301.
- Chen, Y. L., Jones, A. R., & Miller, U. (2002). Origin of porosity in oxide-dispersion-strengthened alloys produced by mechanical alloying. *Metallurgical and materials transactions A*, 33(8), 2713-2718
- Chowdhury, S. K., Nagarjuna, V., & Bhaskar, B. (2021). Metallic Biomaterials in Tissue Engineering: Retrospect and Prospects. In *Biomaterials in Tissue Engineering and Regenerative Medicine* (pp. 19-60). Springer, Singapore.
- Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A. (2008). Biomedical applications of titanium and its alloys. *Jom*, 60(3), 46-49.
- Garamus, V. M., Limberg, W., Serdechnova, M., Mei, D., Lamaka, S. V., Ebel, T., & Willumeit-Römer, R. (2021). Degradation of Titanium Sintered with Magnesium: Effect of Hydrogen Uptake. *Metals*, 11(4), 527.
- Grosdidier, T., & Philippe, M. J. (2000). Deformation induced martensite and superelasticity in a  $\beta$ -metastable titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 291(1-2), 218-223.
- Grossi, M., & Riccò, B. (2017). Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review. *Journal of sensors and sensor systems*, 6(2), 303-325.
- Gupta, M., & Ling, S. N. M. (2011). *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. John Wiley & Sons.
- Hallab, N. J., Vermes, C., Messina, C., Roebuck, K. A., Glant, T. T., & Jacobs, J. J. (2002). Concentration-and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts. *Journal of biomedical materials research*, 60(3), 420-433.
- Hanawa, T. (2004). Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering: C*, 24(6-8), 745-752.
- Hoffmann, I., Cheng, Y. T., Puleo, D. A., Song, G., & Waldo, R. A. (2011). Mg-Ti: A possible
- Hong, D. G. K., & Oh, J. H. (2017). Recent advances in dental implants. *Maxillofacial plastic and reconstructive surgery*, 39(1), 1-10
- Lehmkus, D., Busse, M., Herrmann, A., & Kayvantash, K. (Eds.). (2013). *Structural materials and processes in transportation*. John Wiley & Sons, Incorporated.
- Leyens, & Peters, M. (2003). *Titanium and titanium alloys : fundamentals and applications* . Wiley-VCH.

- Li, L., Gao, J., & Wang, Y. (2004). Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, 185(1), 92-98.
- Liang, G., & Schulz, R. (2003). Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying. *Journal of materials science*, 38(6), 1179-1184.
- Liu, Y., Li, K., Luo, T., Song, M., Wu, H., Xiao, J., ... & Tang, H. (2015). Powder metallurgical low-modulus Ti-Mg alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 56, 241-250.
- Low III, S. R. (2001). NIST Recommended practice guide: Rockwell hardness measurement of metallic materials.
- Lütjering, G., & Williams, J. C. (2003). Commercially Pure (CP) Titanium and Alpha Alloys. In *Titanium* (pp. 149-175). Springer, Berlin, Heidelberg
- Majumdar, J. D., & Manna, I. (2015). Laser surface engineering of titanium and its alloys for improved wear, corrosion and high-temperature oxidation resistance. In *Laser Surface Engineering*(pp. 483-521). Woodhead publishing.
- Maweja, K., Phasha, M., & van der Berg, N. (2010). Microstructure and crystal structure of an equimolar Mg-Ti alloy processed by Simoloyer high-energy ball mill. *Powder technology*, 199(3), 256-263.
- Mg
- Mordike, B. L., & Ebert, T. (2001). Magnesium: properties—applications—potential. *Materials Science and Engineering: A*, 302(1), 37-45.
- Narayan, R. (Ed.). (2009). *Biomedical materials* (Vol. 1). New York, NY, USA:: Springer.
- Niinomi, M., & Boehlert, C. J. (2015). Titanium alloys for biomedical applications. In *Advances in metallic biomaterials* (pp. 179-213). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Niinomi, M., Nakai, M., & Hieda, J. (2012). Development of new metallic alloys for biomedical
- Pałka, K., & Pokrowiecki, R. (2018). Porous titanium implants: a review. *Advanced Engineering Materials*, 20(5), 1700648
- Park, J., & Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: an introduction*. Springer Science & Business Media.
- Phasha, M., Maweja, K., & Babst, C. (2010). Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg elemental powders: Operation condition considerations. *Journal of alloys and compounds*, 492(1-2), 201-207.
- Pilliar, R. M. (2021). *Metallic biomaterials*. In *Biomedical materials* (pp. 1-47). Springer, Cham.
- Ratner, B. D. (2001). A perspective on titanium biocompatibility. In *Titanium in medicine* (pp. 1-12). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Ronco, A., Díaz Báez, M. C., & Pica Granados, Y. (2004). Conceptos generales. *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*, Castillo Morales (Ed.), 17-22
- Roza, G. (2008). *Titanium*. The Rosen Publishing Group, Inc.
- shape memory alloys. *Acta biomaterialia*, 8(5), 1661-1669.
- Sun, F., & Froes, F. S. (2002). Synthesis and characterization of mechanical-alloyed Ti-xMg alloys. *Journal of alloys and compounds*, 340(1-2), 220-225
- Thümmler, F., & Thomma, W. (1967). The sintering process. *Metallurgical Reviews*, 12(1), 69-108.
- Vasconcellos, L. M. R. D., Leite, D. O., Oliveira, F. N. D., Carvalho, Y. R., & Cairo, C. A. A. (2010). Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits. *Brazilian oral research*, 24, 399-405.
- Veiga, C., Davim, J. P., & Loureiro, A. J. R. (2012). Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 32(2), 133-148.
- Zhang, F., Chen, J., Tan, H., Lin, X., & Huang, W. (2009). Composition control for laser solid forming from blended elemental powders. *Optics & Laser Technology*, 41(5), 601-607

**Documento 2.**  
**PRESUPUESTO**



Tabla 1. Cuadro de precios unitarios de mano de obra del proyecto.

<b>CUADRO DE PRECIOS DE MANO DE OBRA</b>			
Código	Descripción	Unidades	Precio unitario (€/ud)
MO01	Director del proyecto	h	66,00
MO02	Subdirector de proyecto	h	33,00
MO03	Ingeniero junior	h	16,50
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,75

Tabla 2. Cuadro de precios unitarios de maquinaria, equipos y software.

CUADRO DE PRECIOS DE MAQUINARIA, EQUIPOS Y SOFTWARE						
Código	Descripción	Unidades	Precio unitario (€/ud)	Vida útil (años)	Horas uso anual	Precio hora (€/h)
MAQ01	Caja de guantes	Ud.	15422,00	5	1600	1,93
MAQ02	Balanza de precisión	Ud.	1410,00	5	1800	0,16
MAQ03	Molino planetario	Ud.	26200,00	5	1800	2,91
MAQ04	Jarra metalica	Ud.	420,00	3	1800	0,08
MAQ05	Matriz flotante de flexión	Ud.	2400,00	3	1800	0,44
MAQ06	Prensa compactación	Ud.	8840,00	5	1600	1,11
MAQ07	Horno de mufla	Ud.	74500,00	5	1200	12,42
MAQ08	Equipo Sonoelástico	Ud.	7850,00	3	1800	1,45
MAQ09	Rayos x	Ud.	71810,00	10	1200	5,98
MAQ10	Equipo Arquímedes	Ud.	680,00	3	1800	0,13
MAQ11	Máquina de ensayos universal	Ud.	52000,00	5	1600	6,50
MAQ12	Utlillaje de flexión	Ud.	283,00	3	1600	0,06
MAQ13	Utlillaje de microtracción	Ud.	640,00	3	1600	0,13
MAQ14	Utlillaje de microcompresión	Ud.	235,00	3	1600	0,05
MAQ15	Utlillaje de small punch	Ud.	485,00	3	1600	0,10
MAQ16	Durómetro	Ud.	19400,00	10	1800	1,08
MAQ17	Microdurómetro	Ud.	23810,00	5	1800	2,65
MAQ18	Microscopio óptico	Ud.	66400,00	5	1800	7,38
MAQ19	Microscopio electrónico FESEM	Ud.	325000,00	10	1600	20,31
MAQ20	Microscopio electrónico FIB	Ud.	540000,00	5	1600	67,50
MAQ21	Máquina de nanoindentación	Ud.	125000,00	5	1800	13,89
MAQ22	Desbastadora	Ud.	18900,00	5	1600	2,36
MAQ23	Pulidora semiautomática con dosificador	Ud.	28300,00	5	1600	3,54
MAQ24	Equipo ultrasonidos	Ud.	8540,00	3	1600	1,78
MAQ25	Equipo de limpieza por ultrasonidos	Ud.	2100,00	3	1600	0,44
MAQ26	Embutidora	Ud.	18970,00	5	1600	2,37
MAQ27	Fresadora	Ud.	5440,00	5	1200	0,91
MAQ28	Cortadora	Ud.	23500,00	5	1800	2,61
MAQ29	Autoclave	Ud.	1852,00	3	1600	0,39
MAQ30	Estufa	Ud.	4560,00	5	1600	0,57
MAQ31	Electrodo de AgCl	Ud.	389,00	5	1800	0,04
MAQ32	Contraelectrodo Pt	Ud.	485,00	5	1800	0,05
MAQ33	Potenciostato	Ud.	19470,00	5	1800	2,16
MAQ34	Celda de corrosión	Ud.	240,00	5	1800	0,03

Tabla 3. Cuadro de precios unitarios de materiales.

CUADRO DE PRECIOS DE MATERIAL			
Código	Descripción	Unidades	Precio unitario (€/ud)
MAT01	Alfa MEM	mL	0,19
MAT02	MEM	mL	0,09
MAT03	Antibióticos (P/S)	mL	0,13
MAT04	L-Glutamia	mL	0,17
MAT05	Fungizona	mL	1,08
MAT06	Aminoácidos esenciales	mL	0,15
MAT07	Piruvato	mL	0,13
MAT08	Suero fetal bovino	mL	0,31
MAT09	Tampón PBS	mL	0,02
MAT10	Tripsina	mL	0,17
MAT11	Frasco de cultivo T25 de Deltalab	Ud.	1,26
MAT12	Trypan blue	mL	0,32
MAT13	Línea celular MG-63	vial	319,5
MAT14	Placa de 96 pocillos	Ud.	1,88
MAT15	Placa de 48 pocillos	Ud.	1,28
MAT16	Tubos de centrifuga Eppendorf	Ud.	0,16
MAT17	Pipetas Pasteur de 3mL	Ud.	0,09
MAT18	Puntas de micropipeta de 10microlitros	Ud.	0,01
MAT19	Puntas de micropipeta de 100microlitros	Ud.	0,01
MAT20	Cámara de cultivo Millicell de 8 pocillos	Ud.	44
MAT21	Glicerol-2-fosfato	mL	2,6
MAT22	DAPI	mL	7,91
MAT23	Disco de alúmina	Ud.	123
MAT24	Resina negra conductora	kg	90
MAT25	Resina transparente no conductora	kg	85,75
MAT26	Suspensión de diamante a base de agua D	L	239,2
MAT27	Solución OPS + agua oxigenada	L	78,65
MAT28	Trapo MD largo 9 um	h	31,15
MAT29	Trapo MD chem 1 um	h	0,1
MAT30	Pegatinas referencia	ud	0,1
MAT31	Etanol	L	17,96
MAT33	Lijas de SiC	Ud.	3
MAT34	NaCl	kg	17,4
MAT35	KCl	kg	22,42
MAT36	CaCl2	kg	43,56
MAT37	Lactato	L	112,48
MAT38	Ácido esteárico	kg	87,5
MAT39	Estearato de zinc	Ud.	58,23
MAT40	Agua destilada	L	0,6
MAT41	Polvos Ti	kg	1638
MAT42	Polvos Mg	kg	83,5

Tabla 4. Cuadro de capítulos.

Nº.	CAPÍTULO
1	Obtención de las muestras por aleado mecánico
2	Obtención de las muestras por colada
3	Preparación metalográfica de las muestras
4	Análisis microestructural de las muestras
5	Análisis mecánico de las muestras
6	Análisis químico de las muestras
7	Análisis biológico de las muestras

Tabla 5. Cuadro de precios descompuestos del Capítulo 01.

CAPÍTULO 01. Obtención de las muestras de aleado mecánico					
Código	Descripción	Unidades	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Coste (€)
MAT38	Ácido esteárico	kg	87,5	0,1	8,75
MAT39	Estearato de zinc	Ud.	58,23	0,6	34,94
MAT41	Polvos Ti	kg	1638	0,5	819,00
MAT42	Polvos Mg	kg	83,5	0,15	12,53
MAQ01	Caja de guantes	h	1,93	8	15,42
MAQ02	Balanza de precisión	h	0,16	1	0,16
MAQ03	Molino planetario	h	2,91	272	791,82
MAQ04	Jarra metálica	h	0,08	544	42,31
MAQ05	Matriz flotante de flexión	h	0,44	12	5,33
MAQ06	Prensa compactación	h	1,11	12	13,26
MAQ07	Horno de mufla	h	12,42	48	596,00
MO01	Director del proyecto	h	66,00	20	1320,00
MO02	Subdirector de proyecto	h	33,00	2	66,00
MO03	Ingeniero junior	h	16,50	90	1485,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,75	48	1188,00
<b>Total CAPÍTULO 01:</b>					<b>6398,52</b>

Tabla 6. Cuadro de precios descompuestos del Capítulo 02.

<b>CAPÍTULO 02. Obtención de las muestras de mezcla elemental</b>					
Código	Descripción	Unidades	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Coste (€)
MAT41	Polvos Ti	kg	1638	0,4	655,20
MAT42	Polvos Mg	kg	83,5	0,1	8,35
MAQ01	Caja de guantes	h	1,93	8	15,42
MAQ07	Horno de mufla	h	12,42	48	596,00
MO01	Director del proyecto	h	66,00	6	396,00
MO02	Subdirector de proyecto	h	33,00	1	33,00
MO03	Ingeniero junior	h	16,50	20	330,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,75	10	247,50
<b>Total CAPÍTULO 02:</b>					<b>2281,47</b>

Tabla 7. Cuadro de precios descompuestos del Capítulo 03.

<b>CAPÍTULO 03. Preparación metalográfica de las muestras</b>					
Código	Denominación	Unidades	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Coste (€)
MAT24	Resina negra conductora	kg	90	0,3	27,00
MAT31	Etanol	L	17,96	0,3	5,39
MAQ22	Desbastadora	h	1,93	20	38,56
MAQ23	Pulidora semiatuomática con dosificador	h	0,16	18	2,82
MAQ26	Embutidora	h	2,91	5	14,56
MO01	Director del proyecto	h	66,00	4	264,00
MO02	Subdirector de proyecto	h	33,00	1	33,00
MO03	Ingeniero junior	h	16,50	45	742,50
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,75	30	742,50
<b>Total CAPÍTULO 03:</b>					<b>1870,32</b>

Tabla 8. Cuadro de precios descompuestos del Capítulo 04.

<b>CAPÍTULO 04. Análisis microestructural de las muestras</b>					
Código	Denominación	Unidades	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Coste (€)
MAQ09	Rayos x	h	5,98	3	17,95
MAQ18	Microscopio óptico	h	7,38	9	66,40
MAQ19	Microscopio electrónico FESEM	h	20,31	5	101,56
MAQ20	Microscopio electrónico FIB	h	67,50	3	202,50
MO01	Director del proyecto	h	66,00	10	660,00
MO02	Subdirector de proyecto	h	33,00	2	66,00
MO03	Ingeniero junior	h	16,50	13	214,50
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,75	3	74,25
<b>Total CAPÍTULO 04:</b>					<b>1403,17</b>

Tabla 9. Cuadro de precios descompuestos del Capítulo 05.

<b>CAPÍTULO 05. Análisis mecánico de las muestras</b>					
Código	Denominación	Unidades	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Coste (€)
MAT30	Pegatinas referencia	ud	0,1	24	2,4
MAT40	Agua destilada	L	0,6	2	1,2
MAQ10	Equipo Arquímedes	h	0,13	6	0,76
MAQ11	Máquina de ensayos universal	h	6,50	27,5	178,75
MAQ12	Utillaje de flexión	h	0,06	20	1,18
MAQ13	Utillaje de microtracción	h	0,13	0,5	0,07
MAQ14	Utillaje de microcompresión	h	0,05	7	0,34
MAQ17	Microdurómetro	h	2,65	6	15,87
MAQ27	Fresadora	h	0,91	2	1,81
MAQ28	Cortadora	h	2,61	30	78,33
MAQ30	Estufa	h	0,57	3	1,71
MO01	Director del proyecto	h	66,00	35	2310,00
MO02	Subdirector de proyecto	h	33,00	4	132,00
MO03	Ingeniero junior	h	16,50	105	1732,50
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,75	3	74,25
<b>Total CAPÍTULO 05:</b>					<b>4527,57</b>

Tabla 10. Cuadro de precios descompuestos del Capítulo 06.

CAPÍTULO 06. Análisis químico de las muestras					
Código	Denominación	Unidades	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Coste (€)
MAT25	Resina transparente no conductora	kg	85,75	0,3	25,725
MAT34	NaCl	kg	17,4	0,006	0,1044
MAT35	KCl	kg	22,42	0,00037	0,0082954
MAT36	CaCl <sub>2</sub>	kg	43,56	0,00022	0,0095832
MAT37	Lactato	L	112,48	0,005146	0,57882208
MAT40	Agua destilada	L	0,6	0,5	0,3
MAT31	Etanol	L	17,96	0,2	3,592
MAT33	Lijas de SiC	Ud.	3	4	12
MAT28	Trapo MD largo 9 um	h	31,15	1	31,15
MAT29	Trapo MD chem 1 um	h	0,1	1	0,1
MAQ22	Desbastadora	h	2,36	8	18,90
MAQ23	Pulidora semiatuomática con dosificador	h	3,54	5	17,69
MAQ25	Equipo de limpieza por ultrasonidos	h	0,44	2	0,88
MAQ26	Embutidora	h	2,37	2	4,74
MAQ30	Estufa	h	0,16	720	115,20
MAQ31	Electrodo de AgCl	h	0,04	63	2,72
MAQ32	Contraelectrodo Pt	h	0,05	63	3,40
MAQ33	Potenciostato	h	2,16	63	136,29
MAQ34	Celda de corrosión	h	0,03	63	1,68
MO01	Director del proyecto	h	66,00	2	132,00
MO02	Subdirector de proyecto	h	33,00	1	33,00
MO03	Ingeniero junior	h	16,50	65	1072,50
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,75	12	297,00
<b>Total CAPÍTULO 06:</b>					<b>1909,56</b>

Tabla 11. Cuadro de precios descompuestos del Capítulo 07.

CAPÍTULO 07. Análisis biológico de las muestras					
Código	Denominación	Unidades	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Coste (€)
MAT01	Alfa MEM	mL	0,19	500	95,00
MAT02	MEM	mL	0,09	500	45,00
MAT03	Antibióticos (P/S)	mL	0,13	20	2,60
MAT04	L-Glutamia	mL	0,17	15	2,55
MAT05	Fungizona	mL	1,08	15	16,20
MAT06	Aminoácidos esenciales	mL	0,15	23	3,45
MAT07	Piruvato	mL	0,13	16	2,08
MAT08	Suero fetal bovino	mL	0,31	500	155,00
MAT09	Tampón PBS	mL	0,02	2000	40,00
MAT10	Tripsina	mL	0,17	10	1,70
MAT11	Frasco de cultivo T25 de Deltalab	Ud.	1,26	3	3,78
MAT12	Trypan blue	mL	0,32	20	6,40
MAT13	Línea celular MG-63	vial	319,5	1	319,50
MAT14	Placa de 96 pocillos	Ud.	1,88	2	3,76
MAT15	Placa de 48 pocillos	Ud.	1,28	6	7,68
MAT16	Tubos de centrifuga Eppendorf	Ud.	0,16	40	6,40
MAT17	Pipetas Pasteur de 3mL	Ud.	0,09	12	1,08
MAT18	Puntas de micropipeta de 10microlitros	Ud.	0,01	6	0,06
MAT19	Puntas de micropipeta de 100microlitros	Ud.	0,01	6	0,06
MAT20	Cámara de cultivo Millicell de 8 pocillos	Ud.	44	2	88,00
MAT21	Glicerol-2-fosfato	mL	2,6	100	260,00
MAT22	DAPI	mL	7,91	5	39,55
MO01	Director del proyecto	h	66,00	3	198,00
MO02	Subdirector de proyecto	h	33,00	2	66,00
MO03	Ingeniero junior	h	16,50	180	2970,00
MO04	Técnico de laboratorio	h	24,75	100	2475,00
<b>Total CAPÍTULO 07:</b>					<b>6808,85</b>



Tabla 12. Cuadro de presupuesto total

<b>Concepto</b>	<b>Coste total (€)</b>
Obtención de las muestras por aleado mecánico	6398,52
Obtención de las muestras por colada	2281,47
Preparación metalográfica de las muestras	1870,32
Análisis microestructural de las muestras	1403,17
Análisis mecánico de las muestras	4527,57
Análisis químico de las muestras	1909,56
Análisis biológico de las muestras	6808,85
<b>Presupuesto de ejecución material</b>	<b>25199,46</b>
Gastos generales (13%)	3275,929681
Beneficio industria (6%)	1511,967545
<b>Suma</b>	<b>29987,36</b>
IVA(21%)	6297,344826
<b>TOTAL PRESUPUESTO EJECUCIÓN POR CONTRATO (€)</b>	<b>36284,70</b>

El presupuesto de ejecución por contrato asciende a un valor de **treinta y seis mil seiscientos ochenta y cuatro con setenta** euros.