

Aleaciones TiZr en aplicaciones biomédicas

Azalea Maldonado Pérez¹, Ismailia Leilani Escalante García¹
Francisco Alvarado Hernández²

¹ Unidad Académica de Ciencias Químicas.
Carretera Zacatecas-Guadalajara Km. 6, ejido "La Escondida"
Ciudad Universitaria campus Siglo XXI. Edificio de Biblioteca
C.P. 98160, Zacatecas, Zac.

² Unidad Académica de Ingeniería I.
Ramón López Velarde 801, Zacatecas Centro, 98000 Zacatecas, Zac.

Resumen

El titanio y sus aleaciones son un excelente material para la fabricación de prótesis óseas y dentales, pero a decir verdad no se ha encontrado con que elemento en aleación y en que proporciones se obtendría un material con mejores propiedades mecánicas, electroquímicas y biológicas por lo que sigue resultando importante la investigación. El presente trabajo se enfocó en analizar como se modifica la microestructura de aleaciones de titanio, de la cual se sabe dependen algunas de sus propiedades como su comportamiento mecánico y evaluar la resistencia a la corrosión dado que es un material que se encontrará inmerso en fluidos corporales que resultan agresivos para el mismo. Se sintetizaron por fundición en horno de arco eléctrico 10 aleaciones ternarias cuya base fue una aleación binaria Ti-Zr manteniendo una relación 50-50 en %at. de estos metales para después añadir del 1 al 5 %at. de Ta o B. Los materiales sintetizados se analizaron por microscopía óptica y XRD; además, se evaluó su microdureza y resistencia a la corrosión. Las aleaciones de acuerdo a la microscopía óptica presentaron estructura dendrítica en todos los casos; de acuerdo con XRD los resultados arrojaron que ambos tipos de aleaciones presentaron distintas transformaciones de fase obteniéndose estructuras HCP, ortorrómbica, y BCC. Las aleaciones con adiciones de Ta disminuyeron su microdureza, por el contrario, las aleaciones con B la incrementaron. En cuanto a los resultados de resistencia a la corrosión se observó que las aleaciones con B presentaron potenciales de corrosión más nobles, es decir, más positivos, así como menores velocidades de corrosión.

Palabras clave: aleaciones; microscopía; difracción; microdureza; voltamperometría.

1.- INTRODUCCIÓN

La investigación y mejora continua de las propiedades del titanio y sus aleaciones con algunos elementos como zirconio y molibdeno ha cobrado gran importancia debido a que se ha encontrado que tiene excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia a la corrosión y buena biocompatibilidad. Estas propiedades le dan cabida en la industria química donde se requiere que el material soporte altos niveles de corrosión, en la industria automotriz por su ligereza, en la fabricación de artículos de deportes y en la joyería.

El campo de aplicación del titanio es muy amplio, pero sin duda su aplicación más importante es el de la fabricación de implantes óseos y dentales. Previamente se utilizaron materiales rudimentarios como madera para estos fines para luego darle paso al antecesor más cercano del titanio: los aceros y aleaciones de cobalto, sin embargo, se descubrió que el titanio tenía mejores posibilidades debido a su menor densidad. Desde que se comenzó su uso para la industria de implantes óseos a finales de los años sesenta del siglo pasado se ha posicionado como el mejor material para la fabricación de los mismos y continuamente se mejoran sus propiedades mecánicas, electroquímicas y biológicas aleándolo con otros elementos químicos.

Sabiendo la importancia de este tipo de materiales en la mejora de la calidad de vida humana en el presente extenso que se deriva de un proyecto de tesis se presentan los resultados de una investigación de las propiedades de 11 aleaciones sintetizadas por fundición en horno de arco eléctrico con la fórmula general $(Ti_{50}Zr_{50})_{100-x}Ta_x$ y $(Ti_{50}Zr_{50})_{100-x}B_x$ (donde $0 < x < 5$) donde además la aleación binaria $Ti_{50}Zr_{50}$ fungió como blanco donde el objetivo general es la determinación de la influencia de las adiciones de Ta o B.

Para determinar esta influencia se realizaron estudios de microscopía óptica, difracción de rayos X, también se realizaron estudios de microdureza y de resistencia a la corrosión. Mediante la microscopía óptica se pudo observar cómo se modificó la microestructura respecto a la adición de un tercer elemento. Los estudios de difracción de rayos X permitieron identificar las fases presentes en las aleaciones y sí existe alguna transformación de fase. También fue posible identificar los índices de Miller para cada familia de planos

presentes, a partir de estos estudios se conoció la estructura de la aleación. Finalmente, se evaluó la microdureza de las aleaciones y se determinó la resistencia a la corrosión mediante la técnica electroquímica de voltamperometría lineal.

1.1.- Bases teóricas

Durante la corrosión se llevan a cabo dos procesos: anódico y catódico. El comportamiento electroquímico de un material puede conocerse a partir de técnicas donde se mide la respuesta de corriente cuando se impone un potencial dependiente del tiempo, por ejemplo, en la técnica de voltamperometría lineal. En esta técnica se efectúa un barrido de potencial a una velocidad constante entre dos límites de potencial elegidos; mientras, la corriente se monitorea y registra mediante un potenciostato, en la Figura 1 se observa la curva resultante de corriente vs potencial. El potenciostato aplica un determinado potencial entre el material que se desea probar y un electrodo de referencia el cual tiene un potencial estable y reproducible, mientras que la corriente se mide a través de un contraelectrodo que cierra el circuito, este debe ser de un metal noble que muy difícilmente se disuelva, por lo regular platino.

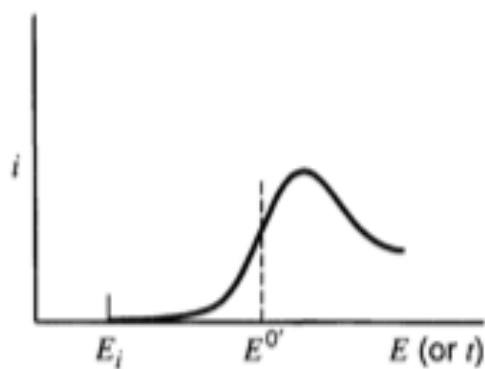


Figura 1.- Curva resultante E vs i.

La ecuación de Butler-Volmer, una de las ecuaciones fundamentales en electroquímica, describe cómo la densidad de corriente eléctrica sobre un electrodo depende del potencial al que se somete un electrodo, considerando que los procesos anódico y catódico ocurrirán en el mismo electrodo y, para fines más comprensibles, esta ecuación proporciona información

sobre parámetros cinéticos de los procesos mencionados. Matemáticamente está dada por la Ecuación 1, donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, η el sobrepotencial, α es un factor simétrico de la aceleración y desaceleración de las corrientes que dependerá del tipo de proceso (catódico o anódico), z es el número de equivalentes involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday con un valor de $96500 \frac{C}{mol}$, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

$$i = i_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}} \right) \quad (1)$$

Para algunos casos el sobrepotencial es tan pequeño, como ocurre con la baja densidad de corriente intercambiada por los metales normales, la ecuación de Butler-Volmer relaciona linealmente η e i . En cambio, cuando el sobrepotencial es grande, uno de los términos exponenciales de la ecuación resulta despreciable por lo que la relación entre η e i es logarítmica y es conocida como la Ley de Tafel ya que el científico suizo Julius Tafel en 1900 encontró experimentalmente esta relación y se describe por la Ecuación 2, donde el signo positivo se utiliza para los procesos anódicos y el signo negativo para procesos catódicos, a es una constante positiva que depende de la densidad de corriente de intercambio, i es la densidad de corriente y b es una constante que corresponde a la pendiente de la recta en un diagrama logarítmico, conocida tradicionalmente como la pendiente de Tafel.

$$\eta = \pm(a + b \text{Log} i) \quad (2)$$

Al hacer voltamperometrías lineales se obtienen curvas E vs i , sin embargo, no es posible identificar los procesos debido a que son corrientes pequeñas del orden de los microamperes por lo que resulta conveniente calcular el logaritmo de la densidad de corriente, obteniéndose así el gráfico de Tafel, donde el logaritmo de densidad de corriente es dependiente del potencial. Este gráfico resulta más interesante ya que a partir de él pueden obtenerse parámetros electroquímicos como potencial de corrosión (E_{corr}), pendientes de Tafel (b),

coeficientes de transferencia (α) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) que dan información de la resistencia a la corrosión de un material en un medio, como se observa en la Figura 2.

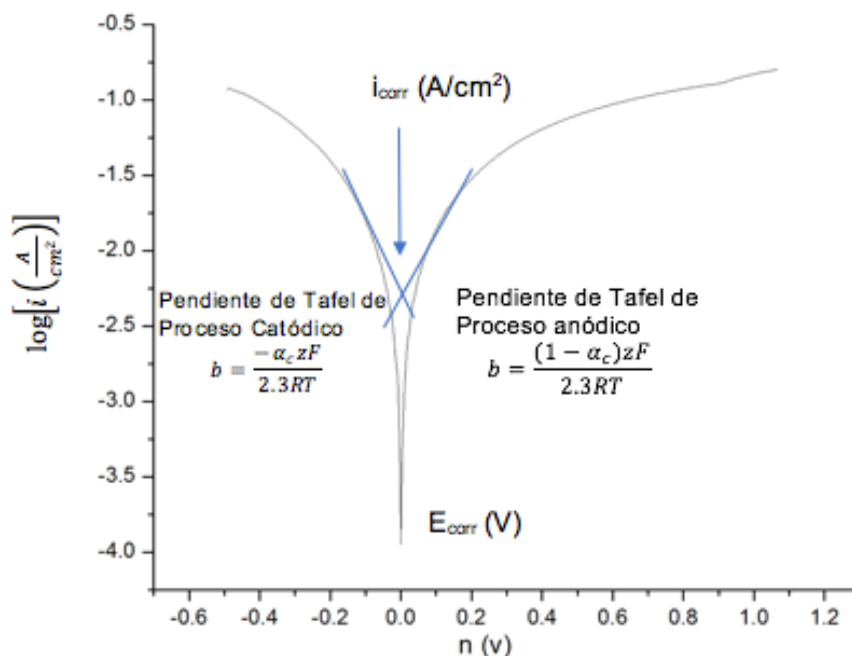


Figura 2.- Gráfico de Tafel.

2.- MATERIALES Y MÉTODOS

Las aleaciones se sintetizaron por fundición en horno de arco eléctrico utilizando argón de grado ultrapuro como gas formador de arco eléctrico, así como gas de protección; se cortaron por mitad con ayuda de una electroerosionadora para las distintas caracterizaciones que se realizaron. Para la microscopía óptica, microdureza y XRD se preparó una mitad de las aleaciones con encapsulado, desbaste, pulido y ataque químico con reactivo Krolls. Una vez que fueron preparadas como se mencionó, fueron llevadas directamente al microscopio óptico donde se capturaron distintas micrografías con 50, 100 y 200X. Después de analizarse por microscopía óptica se llevaron al microdurómetro donde se realizaron cinco ensayos a

lo largo del diámetro de las muestras. Finalmente, las muestras necesitaron ser aterrizadas para las pruebas de XRD, utilizándose Cu como ánodo emisor.

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión se fabricaron 3 electrodos de cada aleación a partir de la mitad que se reservó con ayuda de puntas de micropipetas, resina epóxica y alambre de cobre logrando el contacto con soldadura de Pb-Sn, se desbastaron y pulieron con alúmina de diferente tamaño de partícula. Fueron probadas en solución Hanks a 37 °C.

3.- RESULTADOS

3.1 Microscopía óptica

En el análisis microestructural de la aleación Ti₅₀Zr₅₀ en la Figura 3 se puede observar una sola fase que presumiblemente es la fase β la cual se identificó con mayor precisión en la sección 3.2 y la presencia de granos dendríticos no se observa a simple vista la presencia de precipitados de fases secundarias, ni de zonas con martensita a temperatura ambiente. Según las fronteras de grano que se identifican con líneas oscuras, los granos son gruesos.

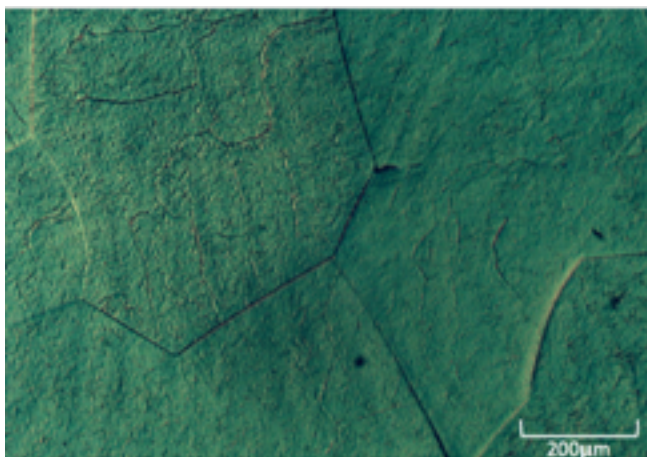


Figura 3.- Micrografía de aleación Ti₅₀Zr₅₀ a 100 X.

En el análisis microestructural de las aleaciones con adiciones de tántalo del 1 al 5 %at. de acuerdo a la Figura 4 se puede observar que de igual manera presenta crecimiento dendrítico

y que además tiene la tendencia a hacerse más fino conforme se aumenta el %at. de Ta y granos gruesos según los límites de grano. Se observa que la aleación con 5 %at. de Ta se muestra más ordenada y las dendritas formaron ángulos de 90° entre ellas. También podemos observar algunas zonas oscuras intragranulares que pudieran corresponder a pequeños precipitados de compuestos de tántalo aleados con titanio o zirconio.

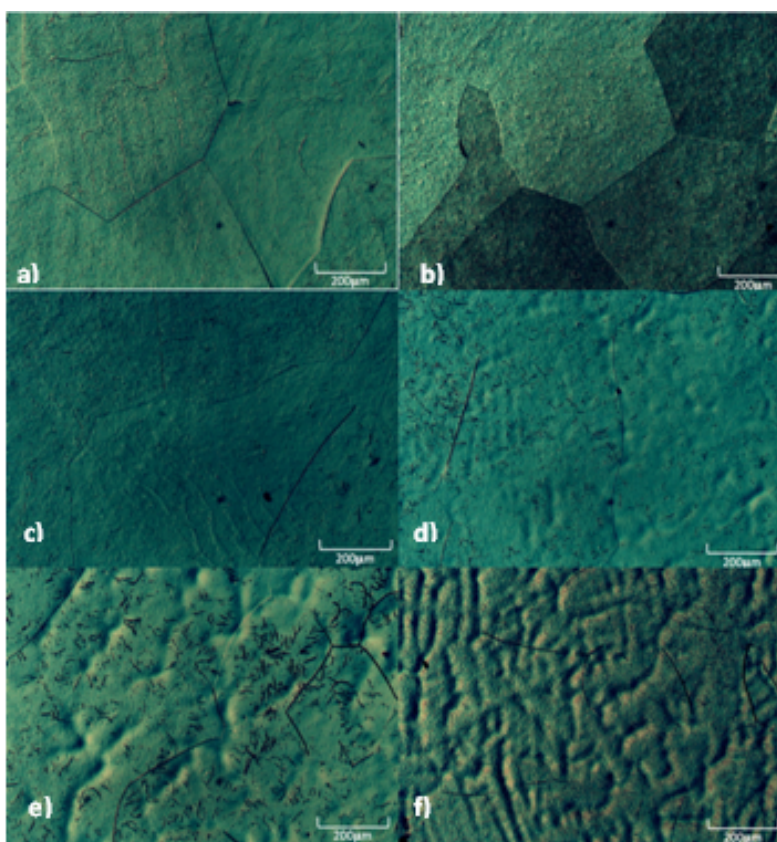


Figura 4.- Micrografías de $(Ti_{50}Zr_{50})_{100-x}Ta_x$ (donde $0 \leq x \leq 5$) a) 0 %at. Ta, b) 1 %at. Ta, c) 2 %at. Ta, d) 3 %at. Ta, e) 4 %at. Ta, f) 5 %at. Ta a 100X.

En el análisis microestructural de acuerdo a la Figura 5 en las aleaciones con adiciones de boro puede observarse una sola fase que se confirmará en la sección 3.2, también presenta crecimiento dendrítico que al igual que en las aleaciones con adiciones de tántalo que tiende a hacerse más fino conforme aumenta el porcentaje atómico del boro, en este caso no se observa que se presente un orden en el crecimiento dendrítico como en el caso anterior.

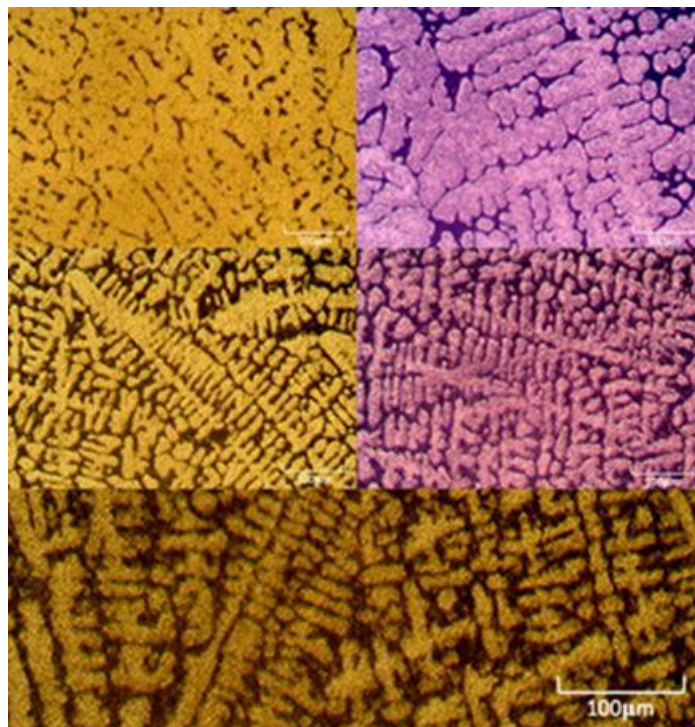


Figura 5.- Micrografías de $(Ti_{50}Zr_{50})_{100-x}B_x$ (donde $0 \leq x \leq 5$) a) 1 %at. B, b) 2 %at. B, c) 3 %at. B, d) 4 %at. B, e) 5 %at. B a 100X.

3.2 XRD

Se obtuvieron los difractogramas, Figura 6 y 7 y se analizaron haciendo una comparación visual con la bibliografía, según las Figura 6 y 7 la aleación binaria base tiene picos representativos de la fase β con una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Para la aleación con 1 %at. de Ta de acuerdo a la Figura 6 se observan picos característicos de la fase α' , sin embargo, para las aleaciones con adición de 2, 3, 4 y 5 %at. de Ta se observan picos característicos de fase β .

Para las aleaciones con adiciones de B en la Figura 7 se observan los difractogramas obtenidos. Como ya se observó en la Figura 6 la aleación binaria presenta una sola fase β . Con la adición de 1 %at. de B se conserva la fase β , pero al adicionar 2, 3 y 4 %at. de B se observa una transformación a fase α'' con una estructura ortorrómbica, para esta fase se presentan varios picos a lo largo del 2θ . Finalmente con la adición de 5 %at. de B se vuelven a observar picos característicos de la fase β .

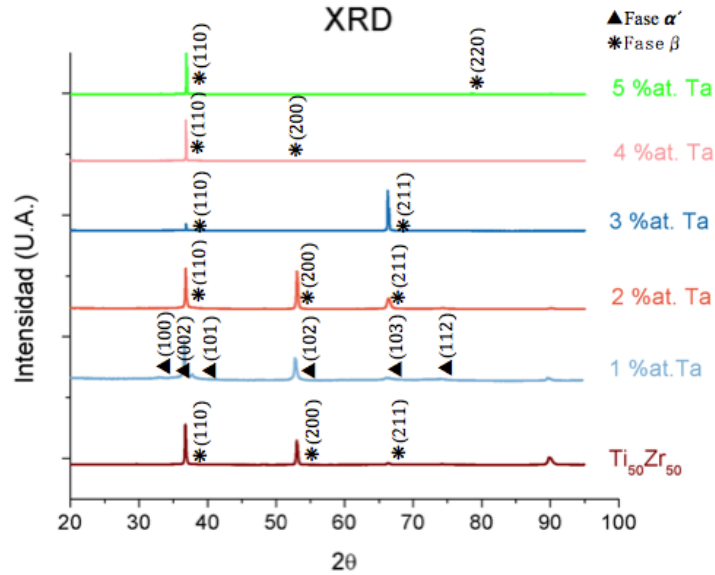


Figura 6.- Difractogramas para las aleaciones de $(Ti_{50}Zr_{50})_{100-x}Ta_x$ (donde $0 \leq x \leq 5$).

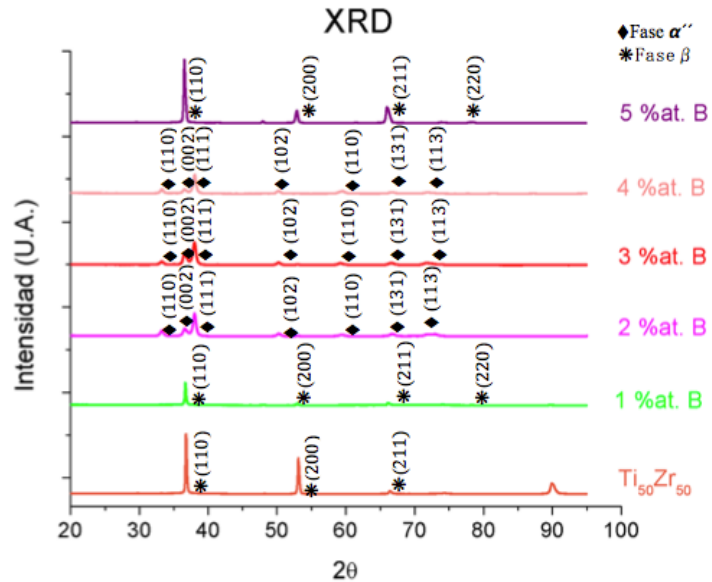


Figura 7.- Difractogramas para las aleaciones de $(Ti_{50}Zr_{50})_{100-x}B_x$ (donde $0 \leq x \leq 5$).

3.3 Microdureza

En las gráficas de las Figuras 7 y 8 se reporta el promedio y la barra de error de las 5 mediciones realizadas para cada una de las aleaciones de TiZr con Ta o B en porcentajes atómicos del 1 al 5 %. El valor de microdureza medido se reporta en Vickers, denotado por

HV.

En la Figura 7 se observa que la microdureza para la aleación con 1 %at. Ta sólo se ve incrementada respecto a la aleación base, $Ti_{50}Zr_{50}$ (438.8 HV vs 483 HV). Las aleaciones con un porcentaje mayor de al de 1 %at. de Ta disminuyeron su microdureza con respecto a la de $Ti_{50}Zr_{50}$ (<438.8 HV). Las barras de error que se observan son relativamente pequeñas, esto indica que no hay tanta incertidumbre en los datos.

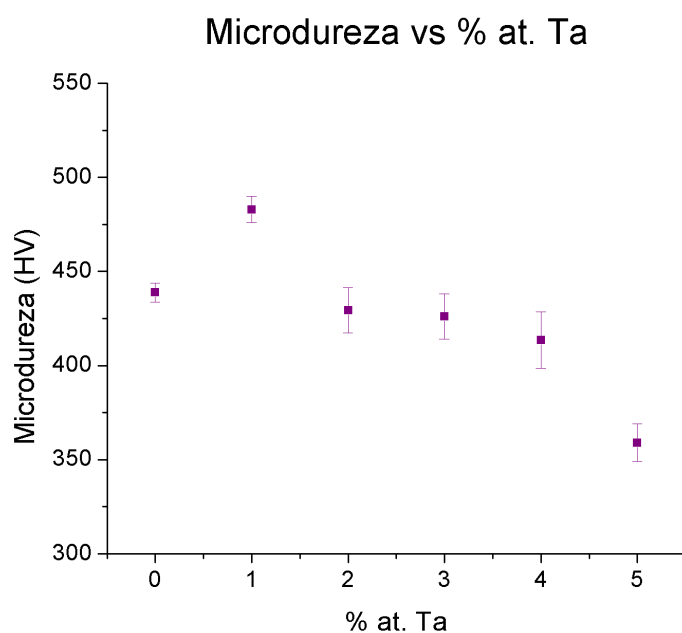


Figura 7.- Microdureza vs %at. de Ta.

En la Figura 8 la tendencia es que la microdureza se ve incrementada conforme se aumenta el porcentaje atómico de boro. También se observa que las barras de error son más grandes, donde la mayor es la correspondiente a la aleación con 5 %at. de B.

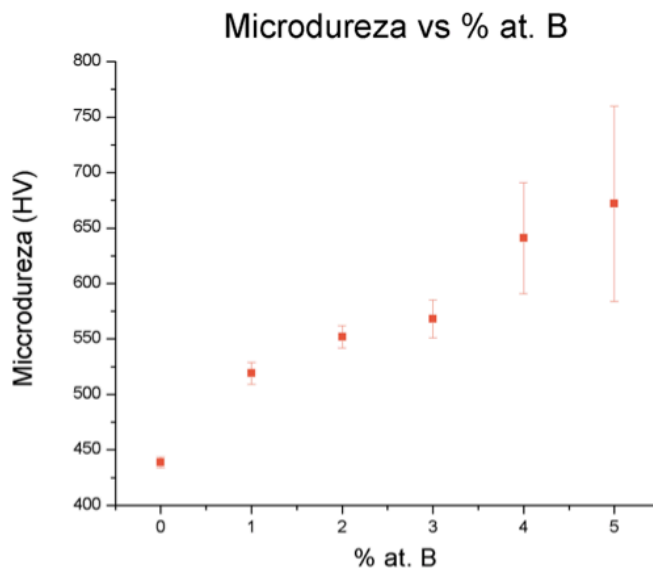


Figura 8.- Microdureza vs %at. de B.

3.4 Evaluación de resistencia a la corrosión

A partir de los gráficos de $\log i$ vs η , se identificó el proceso catódico o anódico y se seleccionó la región más lineal de cada uno de los procesos. Posteriormente, se realizó un ajuste lineal que se asoció con la ecuación de Tafel, Ecuación 2. De esta forma, se determinó, primero, la pendiente de Tafel (b) y, segundo, coeficiente de transferencia. La pendiente de Tafel se determinó para ambos procesos, catódico y anódico. A partir de los valores de b , se determinó el valor de i_{corr} como se explicó en la Sección 1.1.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las aleaciones y para los metales puros ya que no se encontró en la bibliografía disponible esta información. Se observa que la aleación binaria incrementó su potencial de corrosión respecto a la de los metales puros, sin embargo, para cada una de las aleaciones sintetizadas con adición de Ta o B se vio disminuido respecto a la aleación binaria. De acuerdo a las densidades de corriente de corrosión i , en todos los casos se reportan menores velocidades de corrosión respecto a la aleación binaria, incluso los valores obtenidos para las aleaciones con B son menores a los de los metales puros.

Tabla 1 Parámetros electroquímicos calculados

| | E_{corr} (V) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | bA (mV/década) | bC (mV/década) | α_a | α_c |
|--------|----------------|---|-------------------|-------------------|------------|------------|
| Ti | -0.491 | 11.40 | 118.0 | -120 | 0.519 | 0.513 |
| Zr | -0.492 | 15.30 | 120.0 | -121 | 0.513 | 0.510 |
| TiZr | -0.547 | 33.70 | 113.0 | -116 | 0.517 | 0.543 |
| 1 % Ta | -0.434 | 17.00 | 114.0 | -114 | 0.542 | 0.546 |
| 2 % Ta | -0.447 | 22.00 | 108.0 | -118 | 0.512 | 0.524 |
| 3 % Ta | -0.540 | 14.10 | 105.0 | -120 | 0.603 | 0.513 |
| 4 % Ta | -0.506 | 10.50 | 114.0 | -120 | 0.542 | 0.512 |
| 5 % Ta | -0.426 | 24.40 | 120.0 | -120 | 0.511 | 0.512 |
| 1 % B | -0.539 | 3.85 | 119.0 | -118 | 0.516 | 0.521 |
| 2 % B | -0.418 | 8.93 | 118.0 | -120 | 0.520 | 0.512 |
| 3 % B | -0.497 | 1.84 | 120.0 | -120 | 0.513 | 0.513 |
| 4 % B | -0.340 | 4.36 | 116.0 | -120 | 0.534 | 0.512 |
| 5 % B | -0.403 | 4.67 | 118.0 | -120 | 0.526 | 0.511 |

4.- DISCUSIÓN

4.1 Microscopía óptica

De acuerdo a las micrografías obtenidas en la sección 3.1 se observan granos dendríticos los cuales se derivan del proceso de enfriamiento, cuando el enfriamiento es lento y los elementos presentes en la aleación son de baja nucleación tienden a formarse este tipo de granos en lugar de granos planares. Se observó además que para la aleación con 5 %at. de boro el tamaño de grano es muy variado en los diferentes puntos de la aleación.

4.2 XRD

Conforme se adiciona mayor %at. de un tercer metal en la aleación se observan distintas transformaciones de fase. El titanio y zirconio al pertenecer a la misma familia presentan características muy similares como la estructura cristalina en que cristalizan. La fase más común de estos dos metales es la fase α con una estructura cristalina HCP por lo que se

esperaba obtener picos característicos de fase α sin embargo no se presentó dicha fase en ninguno de los casos. Para las aleaciones con adiciones de Ta se observó solo para el caso de 1 %at. de Ta la fase α' la cual es una fase metaestable y cuya estructura cristalina es también HCP; para los demás casos se observan menos picos con una forma más afilada lo cual es indicativo de la presencia de fase β . Para las aleaciones de B incluso se ven mayor cantidad de picos lo cual se pensó pudiera ser por la presencia de precipitados de alguna segunda fase, sin embargo, la bibliografía reporta una segunda fase metaestable de la fase α que es la fase α'' con una estructura cristalina ortorrómbica y se encontró que todos los picos obtenidos coinciden con el 2θ reportado.

4.3 Microdureza

De acuerdo a los resultados que se reportaron en la sección 3.3 no se observan tendencias lineales a incrementar o disminuir números de microdureza con el aumento de un tercer metal presente en la aleación.

Para las aleaciones dopadas con Ta se observa que solo en la primer aleación la microdureza se ve incrementada respecto a la de la aleación binaria, para las demás aleaciones tiende a disminuir llegando a ser 79.8 HV menor la aleación con 5 %at. de Ta que la aleación binaria, se sabe que la formación de aleaciones es uno de los mecanismos de endurecimiento de los materiales, pero también las propiedades mecánicas como es la microdureza se ve muy influenciada por la microestructura por lo que pudiera deberse a esta razón el decremento de microdureza. Para las aleaciones dopadas con B los resultados son más claros, se observa que la microdureza tiende a aumentar con el %at. de B, pero también se observan que las barras de error son más grandes sobre todo en el caso de 5 %at. de B, que recordando las micrografías de la sección 3.1 se observó que el tamaño de granos en la superficie de la muestra era bastante variado por lo que se esperaba que también sus propiedades mecánicas fueran variadas.

En este caso, el incremento en su microdureza aunque para muchas aplicaciones sea buscada aquí se busca que la microdureza se disminuya debido a que está directamente relacionado al módulo de elasticidad y se buscan materiales con el menor módulo de elasticidad posible

y que sean lo más cercanos al del hueso ya que al colocar un implante en el hueso, tanto el hueso como el implante se adaptan a los requerimientos mecánicos del otro y si el E del implante dista mucho del E del hueso conllevará a un mayor desgaste.

4.4 Evaluación de resistencia a la corrosión

El titanio, zirconio, tántalo y boro son metales que tienden a pasivarse, es decir, tienden a formar una capa de óxido con los productos de reacción que actúa como una capa protectora contra la corrosión. De acuerdo a la serie galvánica el titanio es uno de los metales más nobles, pero con los resultados obtenidos su potencial de corrosión prácticamente es igual al del Zr. Se esperaba que al mezclar en una proporción 50-50 estos dos metales el potencial de corrosión se viera disminuido significativamente respecto al Ti, pero en este caso se incrementó 0.055 V esto posiblemente se debe al proceso de síntesis de las aleaciones que resulta difícil de controlar.

No se muestra alguna dependencia lineal entre E_{corr} y %at. de tántalo, si bien, el E_{corr} más positivo fue para la adición de 5 %at. de tántalo no se puede concluir que se modificó hacia la parte anódica conforme se aumentó el %at. de un tercer elemento. Es necesario mencionar que este valor es muy similar al de 1 y 2 %at. de tántalo que ambos disminuyeron respecto a la aleación binaria, sin embargo, volvió a aumentar a un valor similar al del potencial del “blanco” para la aleación con adición de 3 y 4 %at. de tántalo.

Tampoco existe una dependencia lineal entre i_{corr} y %at. de tántalo, aunque si se quisiera hacer un ajuste lineal permitiría verse la débil relación entre la disminución del i_{corr} y %at. de tántalo añadido. La i_{corr} más baja corresponde a la aleación con 4 %at. de tántalo añadido, sin embargo, de acuerdo a la variación de i_{corr} que se observa en las barras de error pudiera registrarse para todas las aleaciones valores de i_{corr} con menor orden de magnitud. La i_{corr} más alta corresponde a la aleación con 5 %at. de tántalo añadido, aunque es menor que el i_{corr} de la aleación blanco.

Aunque no hay una dependencia lineal entre E_{corr} y %at. de boro si se hace más positivo el potencial de corrosión de las aleaciones. El potencial de corrosión para la aleación con 1

%at. de boro no se vio modificada en gran manera respecto al blanco. La aleación con potencial de corrosión más noble fue con la adición de 4 %at. de B, con un E_{corr} de -0.340 V.

Se observa como para todas las aleaciones ternarias con boro se disminuyó el i_{corr} respecto al blanco, la corriente menor fue la de la aleación con 3 %at. de boro, la mayor i_{corr} es para la aleación con 2 %at. de B que difiere en $7.09 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respecto a la aleación con 3 %at.

5.- CONCLUSIONES

De acuerdo a la hipótesis que se planteó al inicio de la investigación puede concluirse que la hipótesis se cumplió de acuerdo a la evaluación de resistencia a la corrosión ya que ambos tipos de aleaciones (dopadas con Ta o B) mostraron potenciales de corrosión más positivos y menores velocidades de corrosión. De acuerdo a las pruebas de microdureza, sólo las aleaciones con adición de Ta disminuyeron su microdureza respecto a la aleación $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$.

En general puede concluirse que las aleaciones con Ta presentan un mejor comportamiento, porque si bien su comportamiento electroquímico no mejora en gran forma se mantiene constante respecto al Ti, Zr y $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$, al igual que las aleaciones con adición de B presentaron transformación de fase lo cual propiciará memoria de forma y a su vez una mayor elasticidad aunado a que tienen una menor microdureza que se traduce a un módulo de elasticidad más bajo y cercano al del hueso. Sin embargo, de acuerdo al comportamiento electroquímico las aleaciones con B mostraron un mejor comportamiento y podrían ser utilizadas como otro tipo de biomaterial no precisamente como prótesis óseas.

Agradecimientos

Se agradece al Dr. Sergio Miguel Durón por todas las facilidades otorgadas para la parte experimental de electroquímica. Se agradece a los maestros técnicos Juan Antonio Sosa Luján, Ángel González Ramos, Emilio Bautista Rodríguez por el apoyo durante la fundición, corte y metalografía. Se agradece a la Dra. Haideé Ruíz Luna por el apoyo durante XRD.

REFERENCIAS

Correa, D. R. N.; Vicente, F. B.; Araujo, R. O.; Lourenco, M. L.; Kuroda, P. A. B.; Buzalaf, M. A. R.; Grandini, C. R., Effect of the substitutional elements on the microstructure

of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys. *Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T* 2015, 4 (2), 180-185. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.02.007.

Izquierdo, J.; Bolat, G.; Mareci, D.; Munteanu, C.; González, S.; Souto, R. M., Electrochemical behaviour of ZrTi alloys in artificial physiological solution simulating in vitro inflammatory conditions. *Applied Surface Science* 2014. DOI: doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.201.

Kuroda, P. A. B.; Buzalaf, M. A. R.; Grandini, C. R., Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 2016, 67, 511-515. DOI: 10.1016/j.msec.2016.05.053.

Leyens, C.; Peters, M., *Titanium and titanium alloys : fundamentals and applications*. Wiley-VCH ; [Chichester : John Wiley] [distributor]: Weinheim, Germany, 2003; p 532.

Pedefferri, P., *Corrosione e protezione dei materiali metallici*. polipress: Milano, 2010; Vol. Volume 1, p 313.

Ratner, B. D. e.; Hoffman, A. S. e.; Schoen, F. J. e.; Lemons, J. E. e., *Biomaterials Science : An Introduction to Materials in Medicine*. 2nd ed.; Elsevier Academic Press: 1996; p 879.

Zhou, Y.-K.; Jing, R.; Ma, M.-Z.; Liu, R.-P., Tensile Strength of Zr-Ti Binary Alloy. *Chinese Physics Letters* 2013, 30, 1162011-1162013. DOI: 10.1088/0256-307X/30/11/116201.