



Toz metalurjisi ile üretilen biyomedikal Ti-Nb esaslı alaşımlarda Nb ilavesinin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi

Effect of Nb addition on microstructural and mechanical properties of Ti-Nb based alloys produced by powder metallurgy

Eren YILMAZ¹, Azim GÖKÇE^{2*}, Fehim FINDIK², Hamit Özkan GÜLSOY³

¹Biyomedikal Manyetik Yarı İletken Malzemeler Araştırma Merkezi Sakarya Üniversitesi Sakarya, Türkiye.
erenyilmaz@sakarya.edu.tr

²Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye.
azimg@sakarya.edu.tr, findik@sakarya.edu.tr

³Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
ogulsoy@marmara.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 31.10.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 31.01.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.26539

Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

Öz

İnsan sert doku (kemik gibi) biyo-implant malzemeleri için Ti-Nb esaslı alaşımlar biyo-uyumları, mekanik özellikleri, korozyon dirençleri gibi özellikleri açısından umut vadeden malzemelerdir. Bu çalışmada, Nb ilavesinin, Ti-Nb ikili alaşımının mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla saf Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımları geleneksel toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapısal gelişimleri ve faz analizleri optik mikroskop, SEM, EDS, XRD teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Sinterlenen Ti-Nb alaşımlarının mikroyapısının widmanstatten $\alpha+\beta$ yapısından oluştuğu gözlemlenmiştir. Nb içeriğinin ağırlıkça %16'dan %26'ya artışı ile alaşımın mikrosertlik değeri 430 HV'den 327 HV'ye, eğme mukavemeti 1403 MPa'dan 1168 MPa'ya ve elastik modül 103 GPa'dan 90 GPa'ya düşmüştür. Mikroyapı da ise β -fazı miktarı artarken, taneler incelmıştır. Elde edilen sonuçlar, toz metalurjisi ile üretilmiş Ti-Nb alaşımlarının, klinik uygulamalarda en yaygın kullanılan Ti-6Al-4V alaşımının yerine tercih edilebileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Biyomedikal Ti-Nb alaşımları, Toz metalurjisi, Elastik modül, Biyo-implant malzeme

Abstract

Ti-Nb based alloys are promising materials in terms of material properties, such as biocompatibility, mechanical properties and corrosion resistance for human hard tissue (such as bone) bio implant materials. Present study focused on the effects of Nb addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-Nb binary alloy. For this purpose, pure Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alloys were produced by conventional powder metallurgy (PM) method. Microstructural development and phase analysis of sintered samples were determined by using optical microscopy, SEM, EDS, XRD techniques. It was observed that microstructures of sintered Ti-Nb alloys consist of widmanstatten $\alpha+\beta$ structure. With an increasing in the content of Nb (from 16 to 26 wt. %), the micro-hardness values of the alloys decrease from 430 HV to 327 HV, the bending strength of the alloys decreases from 1403 MPa to 1168 MPa and the elastic modulus of the alloys decreases from 103 GPa to 90 GPa. Also, it is worth noting that, finer grains achieved and the amount of the β -phase in the microstructure is increased with increasing Nb content. Results of the experimental works showed that PM Ti-Nb alloys could be offered as candidate materials for clinical practice applications as an alternative to Ti-6Al-4V alloy.

Keywords: Biomedical Ti-Nb alloys, Powder metallurgy, Elastic modulus, Bio-implant material

1 Giriş

Biyomedikal implant malzemesi olarak kullanılacak malzemelerde; toksik element içermemesi veya çok az içermesi, insan dokusuna (kemik gibi) uygun mekanik özellikler, biyo-uyumluluk, korozyon ve aşınma direnci gibi özellikler aranır. Bu özelliklere en uygun metalik biyo-malzemesi olarak paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları, saf Ta, saf Nb, Ti ve Ti alaşımları kullanılmaktadır. Bu malzemeler arasında biyo-uyumu, korozyon direnci ve mekanik özellikleri açısından Ti ve alaşımları diğer malzemelere göre tercih edilirler [1].

Titanyum metali allotropik bir yapıya sahiptir. 882 °C'nin üzerinde β - fazı (hacim merkezli kübik), bu sıcaklığın altında ise α -fazı (hegzagonal) yapısındadır (Şekil 1-a). Bu denge fazlarının dışında alaşım oranlarına ve soğuma hızı değişkenlerine bağlı olarak denge dışı fazlar (α' , α'' , ω) oluşabilir. α' (hegzagonal yapıli martenzit), α'' (ortorombik yapıli martenzit) fazları, β fazından hızlı soğutma ile oluşturulur. ω (hegzagonal yapıli) fazı ise β fazından yavaş su

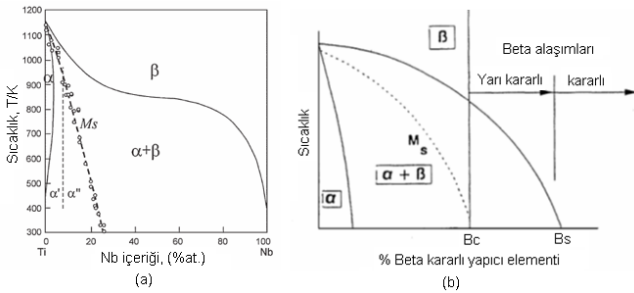
verme ile veya ortalama bir sıcaklıkta yaşlandırma işlemi ile oluşur [2]. Bu fazlar arasında en düşük elastik modüle sahip faz yarı kararlı β fazıdır, en yüksek elastik modüllü faz ise ω fazıdır [3]. Alaşım elementi miktarı Şekil 1-b'de gösterilen Bc noktasını geçtiğinde β -Ti oluşur (su verme veya havada soğutma sonucu). Şekil 1-b'de şekilde Bc-Bs arasında yarı kararlı β , Bs'nin üzerinde ise kararlı β oluşur. Kararlı alaşımlarda termomekanik işlemler ile faz dönüşümü olmaz, oysa yarı kararlı β' 'da, α çökmesi veya diğer dönüşümler olabilir [4].

Saf Ti yaygın olarak diş implantlarında kullanılırken, sert doku değişimi gibi yüksek mukavemetin gerektiği durumlarda yetersiz kalır. Bu sınırlamanın aşılması için saf Ti'un yerini $\alpha+\beta$ tipi Ti-6Al-4V almıştır [5]. Fakat Ti-6Al-4V alaşımı, içerdiği Al ve V toksik elementleri nedeniyle insan vücuduna zararlıdır [6]. Ayrıca elastik modülünün (110-120GPa), insan kemiğinin elastik modülünden (E: 4-30GPa) çok yüksek olması nedeniyle implant tarafından komşu kemiğe transfer edilmesi gereken gerilmeler engellenmekte ve kemik zayıflaması sonucu gevşemeler oluşmaktadır. Bu biyomekanik uyumsuzluk, gerilme kalkını etkisi (stress shielding effect) olarak

isimlendirilmekte ve kemik hücrelerinin ölümüne sebebiyet vermektedir. Bu olumsuzlukların giderilmesi için V yerine, β -fazı kararlı yapıcı ve toksik olmayan Nb gibi elementler kullanılarak Ti-Nb esaslı alaşımlar geliştirilmiştir [7].

Bu alaşımlar döküm [8] ve çeşitli toz metalurjisi (TM) yöntemleri ile üretilebilir [9]. TM yöntemleri, döküm kusurlarından kaçınmak, net şekle yakın ürün elde ederek, ilave şekillendirme aşamasını kaldırıp malzeme sarfiyatını minimuma indirmek, üretimde maliyeti düşürmek açısından avantajlıdır. Ayrıca yüksek ergime sıcaklığına sahip ve işlenmesi zor alaşımların üretimi için tercih sebebidir [10].

Bu çalışmada geleneksel TM yöntemi kullanılarak, saf Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımları üretilmiştir ve Nb ilavesinin mikroyapı ve mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Sinterlenen alaşımların, optik mikroskop, SEM, EDS ve XRD analizleri sonucunda yarı kararlı β ($\alpha+\beta$) yapısında olduğu tespit edilmiştir. Artan Nb içeriği ile mikrosertlik, eğme mukavemeti ve elastik modül değerlerinde düşüş gözlenmiştir.



Şekil 1: (a): Ti-Nb ikili alaşımı, (b): β kararlaştırıcı element içeriğine bağlı faz değişimleri.

2 Malzeme ve yöntem

Saf Ti ve Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımları geleneksel TM yöntemiyle üretilmiştir. İlk olarak %99.5 saflıkta, -325 mesh Ti tozu ve %99.8 saflıkta, -325mesh Nb tozları istenen alaşım kompozisyonlarında hazırlanıp, MSK-SFM-1 marka gezegensel bilyalı değirmende 4 saat, 200 rpm hız ile karıştırılmıştır. Bilya / toz ağırlık oranı 5:1 seçilmiştir. Karıştırılan Ti-Nb tozları ve saf Ti olmak üzere üç çeşit numune ilk olarak 10mm çaplı silindirik kalıpta, alaşımların presleme basıncı-yoğunluk grafiğinin elde edilmesi amacıyla 100-600 MPa arasında, MSE-LPM2-S20 marka hidrolik preste oda sıcaklığında preslenmişlerdir. Yüksek pres basıncı kalıp ömrünü azalttığı bilinmektedir, bu sebeple sinterlenerek mikroyapısı, mekanik özellikleri incelenecek üç çeşit numunenin üretimi için 400MPa'da eğme numunesi kalıbında presleme yapılmıştır. Ti-Nb esaslı alaşımların TM yöntemi ile üretildiği çalışmalarda [11] 1100 °C'ye kadar Niyobyumun Ti matrisinde tamamen çözünüp β fazı oluşturmaması ve istenilen yoğunlukların 1400-1500 °C'lerde elde edilmesi nedeniyle sinterleme sıcaklığı 1500 °C seçilmiştir. Oda sıcaklığında preslenen numuneler, 1500 °C'de 2 saat vakum atmosferinde (1.6×10^{-6} mbar) sinterlenmiştir. Sinterleme işleminde 1400 °C'ye kadar 10 °C/dk. ısıtma hızı, 1400-1500 °C sıcaklıkları arasında 5 °C/dk. ısıtma hızı kullanılmıştır. Soğuma hızı ise 10 °C/dk. seçilmiştir.

Numunelerin sinter sonrası yoğunlukları Arşimet su daldırma yöntemine göre ölçülmüştür ve relatif yoğunluklar hesaplanmıştır. Metalografik inceleme için zımparalama-parlatma kademelerinden geçirilen numuneler, Kroll çözeltisi (6 ml nitrik asit+2 ml HF+92 ml saf su) ile dağlanarak

hazırlanmıştır. Sinterlenen numunelerin mikroyapıları ve faz analizleri, Nikon L50 optik mikroskopta, JEOL- JMS 6060 marka SEM cihazında ve D/MAX 2200 LV marka XRD cihazında incelenmiştir. Mikrosertlik testleri 0.2 kgf yük altında, 10sn bekleme süresi ile her numune için en az beş ölçüm alınıp, ortalamaları hesaplanmıştır. Ayrıca sinterlenen numunelere üç nokta eğme testi yapılmıştır.

Sinterlenen numunelerin elastik modülleri, ASTM E494-15 standartına göre malzemedeki ultrasonik boyuna ve enine dalga ses hızları Olympus Epoch 650 marka ultrasonik hata dedektörü ile ölçülerek, eşitlik (1) ve (2)'ye göre hesaplanmıştır. Eşitliklerdeki; σ : poisson oranı, v_s : ultrasonik enine dalga hızı (m/s), v_l : ultrasonik boyuna dalga hızı (m/s), ρ : yoğunluk (g/cm³), E: elastik modül (GPa) terimlerini ifade etmektedir.

$$\sigma = [1 - 2(v_s/v_l)^2] / 2[1 - (v_s/v_l)^2] \quad (1)$$

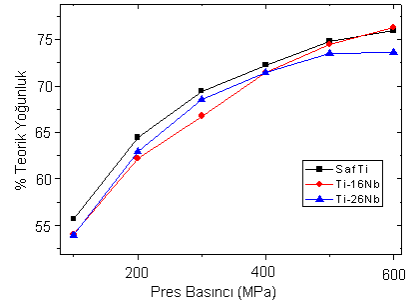
$$E = [\rho v_s^2 (3v_l^2 - 4v_s^2) / (v_l^2 - v_s^2)]^+ \quad (2)$$

3 Sonuçlar ve tartışma

Sinterlenen saf Ti, Ti-16Nb ve Ti-26Nb alaşımlarının relatif yoğunlukları hesaplanmış, mikroyapıları, faz içerikleri ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

3.1 Yoğunluk ve porozite oranı

Şekil 2'de 100-600MPa arasında preslenen saf Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımı tozlarının bağıl yoğunlukları verilmiştir. Literatürdeki TM çalışmalarında olduğu gibi pres basıncı artışıyla yoğunluk artmıştır [10]. 600MPa'da preslenen numunelerde, teorik yoğunluğun %73-76'sına ulaşılmıştır.



Şekil 2: Değişen pres basınçlarına göre saf Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımlarının ham yoğunlukları.

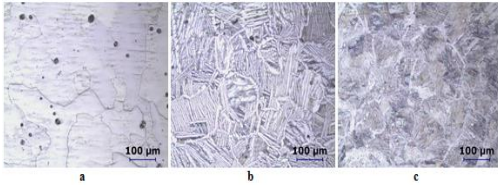
Liu ve arkadaşları saf titanyumun geleneksel sinterlemesi ile ilgili yaptıkları çalışmada [11], 1450 °C'de sinterleme işlemiyle % 1.03 poroziteli yapıya ulaşmışlardır ve çalışmalarında kalıp ömrü de düşünülerek sinterleme işlemi öncesi 300 MPa yük altında presleme yeterli görülmüştür. Çalışmada literatür ile uyumlu olarak presleme basıncı olarak 400 MPa seçilmiştir. 1500 °C'de numunelerin sinterlenmesi sonucu elde edilen relatif yoğunluklar, teorik yoğunluğa çok yakındır (Tablo 1). Numunelerde ortalama %0.51-1.7 arası porozite ölçülmüştür. Elde edilen relatif yoğunluklar literatür ile uyumludur [10]. Ayrıca, Martins ve arkadaşlarının Ti-Nb alaşımlarını geleneksel toz metalurjisi yöntemiyle ürettikleri çalışmada, 1500 °C sinterleme sonucunda %99.73 relatif yoğunluk elde etmişlerdir [12]. Numunelerde elde edilen porozite değerleri insan kortikal kemiği ile uyumludur (% 1-16) ancak literatürde [13],[14] . yaş ilerledikçe kortikal kemiğinin porozite miktarının artacağı rapor edilmiştir.

Tablo 1: Saf Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımlarının teorik yoğunlukları ve sinter sonrası relatif yoğunlukları.

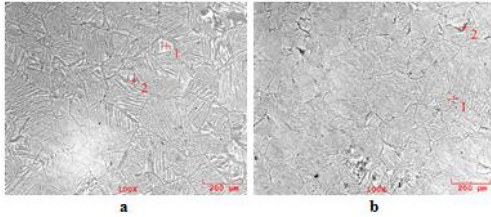
Malzeme	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk (g/cm ³)
Saf Ti	4.506	4.4833 (%99.49)
Ti-16Nb	4.876	4.8446 (%99.35)
Ti-26Nb	5.1397	5.0526 (%98.30)

3.2 Mikroyapısal gelişim

TM yöntemi ile üretilmiş olan numunelerin optik mikroyapı görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3-a'da saf titanyumun mikroyapısının tek fazlı olduğu görülmektedir, siyah noktalar porozitelerdir. Ti-16Nb ve Ti-26Nb alaşımlarının mikroyapı görüntülerinde Widmanstatten yapısına benzer oluşumlar gözlenmiştir (Şekil 3-b, 3-c, Şekil 4). Henriques ve arkadaşlarının TM ile ürettiği Ti-13Nb-13Zr alaşımı çalışmasında [11], Martins ve arkadaşlarının Ti-Nb esaslı alaşımları TM yöntemi ile ürettiği çalışmada [12] ve Nazari ve arkadaşlarının TM ile Ti-Nb-Mo alaşımını ürettiği çalışmada [15] benzer Widmanstatten yapılı $\alpha+\beta$ fazlarına sahip mikroyapılar elde edilmiştir. Alaşımlarda Nb içeriği %16 Nb'dan %26 Nb'a arttırıldığında tane boyutlarının incelendiği görülmüştür. Zhang ve arkadaşlarının β -tipi Ti-Mo alaşımları üzerine Nb ilavesi etkisini incelediği çalışmasında da, Nb ilavesi taneleri inceltmiştir [16]. Nb ilavesinin artışı ile tane boyutundaki küçülmenin nedeni olarak, Nb-tane sınırı etkileşiminin, tane büyümesini yavaşlatıcı etkide bulunduğudur.



Şekil 3: Sinterlenmiş (a): saf Ti, (b): Ti-16Nb, c)Ti-26Nb alaşımlarının optik mikroyapı görüntüleri.



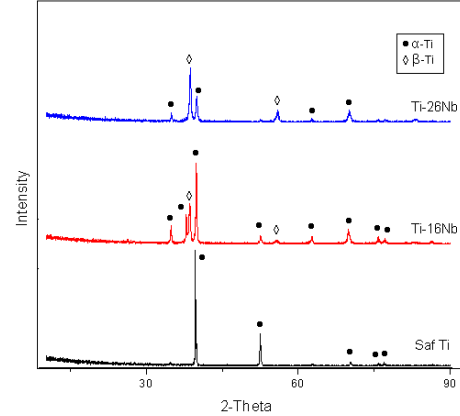
Şekil 4: Sinterlenmiş (a): Ti-16Nb, (b): Ti-26Nb alaşımlarının SEM görüntüleri.

Şekil 5'de sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri verilmiştir. Buna göre, Şekil 1-a'daki Ti-Nb faz diyagramında da görüldüğü gibi, Saf Ti yalnızca α -fazını, Ti-16Nb ve Ti-26Nb alaşımları ise $\alpha+\beta$ fazını içermektedirler. Alaşımda Nb içeriğinin artması ile Ti-26Nb alaşımındaki XRD paterni piklerinde, α piki yükseklikleri düşmüş, β pikleri artmıştır dolayısıyla Ti-26Nb alaşımında β fazı içeriği arttığı görülmüştür. Literatürde de Ti esaslı alaşımlarda Nb içeriğinin artışı ile XRD paterni incelemelerinde α piki yüksekliği düşerken, β piki yüksekliği artış göstermiştir [15-17]. Tablo 2'de verilen alaşımlarının EDS incelemelerine göre; Şekil 4'teki SEM görüntülerinde 1 nolu açık renkli alanlarda Nb içeriği Ti içeriğinden fazladır, bu bölgeler β fazıdır. 2 nolu koyu renkli alanlarda ise Ti içeriği Nb içeriğinden fazladır, bu bölgeler α fazıdır. TM ile üretilen Ti-Nb esaslı alaşımlar ile ilgili yapılmış çalışmalarda da, EDS analizleri

sonucunda, koyu renkli α fazı bölgesinde Ti içeriği baskın iken, açık renkli β fazlı bölgelerde Nb içeriğinin arttığı görülmüştür [11],[15].

Tablo 2: Sinterlenmiş Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımlarının EDS incelemeleri.

Alaşımlar	1 (β fazı)	2 (α fazı)
Ti-16Nb	Ti (%wt):80.798 Nb(%wt):19.202	Ti (%wt):96.079 Nb(%wt):3.921
Ti-26Nb	Ti (%wt):68.658 Nb(%wt):31.342	Ti (%wt):91.542 Nb(%wt):8.458



Şekil 5: Saf Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımlarının sinter sonrası X-ışını difraksiyon paterni.

3.3 Mekanik özellikler

Sinterlenmiş numunelerin mikro sertlik, eğme testi ve elastik modül ölçüm sonuçları Tablo 3'de yer almaktadır. Sırasıyla Ti-16Nb ve Ti-26Nb alaşımlarının sertlik (430 HV, 327 HV) ve eğme mukavemeti (1403 MPa, 1168 MPa) değerleri, saf titanyumunkinden (286HV, 820MPa) yüksek ölçülmüştür. Saf Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımlarının elastik modülleri sırasıyla; 122 GPa, 103 GPa ve 90 GPa ölçülmüştür. Ti-Nb alaşımlarında Nb içeriği artışı ile sertlik, eğme mukavemeti ve elastik modül değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

Santos ve arkadaşlarının TM ile ürettikleri Ti-Nb esaslı alaşımlar üzerine yapmış oldukları çalışmada sinterleme sıcaklığına bağlı olarak 200-400 HV arası sertlikler elde etmişlerdir, 1500 °C'de sinterlenen numunelerinde yaklaşık 350-400 HV sertlik ölçmüşlerdir [18], bu değerler çalışmamızla uyumludur. Ayrıca, çalışmamızda elde edilen eğme mukavemeti değerleri de, saf Ti ve alaşımlarının mekanik özelliklerinin çalışıldığı araştırmalar ile uyumludur (100-1800 MPa eğme mukavemeti) [19]. Biyomedikal alanda yaygın kullanılan saf Ti ve Ti-6Al-4V alaşımının elastik modül değerleri 105-120GPa arasındadır [18], fakat bu çalışmada olduğu gibi Ti-Nb esaslı alaşımların elastik modül değerleri 100GPa'nın altındadır ve Nb içeriği arttıkça elastik modül düşmektedir [20].

β -tipi Ti alaşımlarında, Nb gibi β kararlaştırıcı element içeriğinin artışı, latis bağ kuvvetini düşürerek, alaşımın elastik modülünü, sertlik, eğme mukavemeti gibi mekanik değerlerini azaltır. Buna bağlı olarak literatürdeki çalışmalarda [15-17], ve çalışmamızda Nb içeriğinin artması ile sertlik ve mukavemet düşüşü gözlenmiştir.

Kortikal kemiğin eğme mukavemeti 110-184 MPa arasındır [5]. Çalışmamızdaki eğme mukavemeti değerleri (820-1403 MPa) implant malzemesi için fazlasıyla yeterlidir.

Tablo 3: Sinterlenmiş saf Ti, Ti-16Nb, Ti-26Nb alaşımlarının mekanik özellikleri.

Malzeme	Sertlik (HV)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Elastik Modül (GPa)
Saf Ti	286	820	122
Ti-16Nb	430	1403	103
Ti-26Nb	327	1168	90

4 Sonuçlar

- 1500 °C'de sinterlenen numunelerde teorik yoğunluğa yaklaşılmıştır ve % 0.51-1.57 arası porozite ölçülmüştür,
- Sinterlenmiş Saf Ti yalnızca α fazından, sinterlenmiş Ti-16Nb ve Ti-26Nb alaşımları ise Widmanstätten $\alpha + \beta$ yapısından oluşmaktadır. TM ile üretilmiş Ti-Nb alaşımlarında yarı kararlı β fazı elde edilmiştir. Ti-Nb alaşımlarında Nb içeriği artışı ile β fazı içeriği artmış ve tane boyutları incelmıştır,
- Ti-Nb alaşımlarının sertlik ve eğme mukavemetleri, saf Ti'un sertlik ve eğme mukavemetinden yüksek iken, elastik modül değerleri daha düşüktür. Ti-Nb alaşımlarında Nb içeriğinin %16Nb'dan, %26Nb'a artışı ile sırasıyla elastik modül, sertlik ve eğme mukavemeti 103 GPa, 430 HV, 1403 MPa'dan 90 GPa, 327 HV ve 1168 MPa'a düşmüştür,
- Elde edilen yoğunluk, mikroyapı ve mekanik değer sonuçları, biyo medikal alanda yaygın kullanılan Ti-6Al-4V alaşımına benzerdir. Ti-Nb alaşımlarının, Ti-6Al-4V alaşımına göre elastik modülünün daha düşük olması ve toksik element içermemesi kemik yerine kullanılacak implant malzemesi olarak daha üstün olduğunu göstermektedir.

5 Teşekkür

Elastik modül ölçümü için ultrasonik hata dedektörü, Epsilon-NDT Endüstriyel Kontrol Sistemleri Sanayi ve Ticaret AŞ. tarafından sağlanmıştır. Çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (SAÜBAPK) tarafından 2016-09-08-009 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir.

6 Kaynaklar

- [1] Tavares AMG, Ramos WS, Blas JCG, Lopes ESN, Caram R, Batista WW, Souza WW. "Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb alloy for applications in orthopaedic implants". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 51, 74-87, 2015.
- [2] Kim HY, Miyazaki S. "Martensitic transformation and superelastic properties of Ti-Nb base alloys". *Materials Transactions*, 56, 625-634, 2015.
- [3] You L, Song X. "A study of young's modulus Ti-Nb-Zr alloys using d electrons alloy theory". *Scripta Materialia*, 67, 57-60, 2012.
- [4] Dubinskiy S. Ti-Nb-(Zr,Ta) Superelastic Alloys For Medical Implants: Thermomechanical Processing, Structure, Phase Transformations and Functional Properties. PhD Thesis, Ecole De Technologie Supérieure Université Du Québec, Montreal, 2013.
- [5] Li Y, Yang C, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y. "New developments of Ti-based alloys for biomedical applications". *Materials*, 7, 1709-1800, 2014.

- [6] Zhao D, Chang K, Ebel T, Nie H, Willumeit R, Pyczak F. "Sintering behaviour and mechanical properties of metal injection molded Ti-Nb binary alloy as biomaterial". *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 393-400, 2015.
- [7] Greetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review". *Progress in Materials Science*, 54, 397-425, 2009.
- [8] Wang BL, Zheng YF, Zhao LC. "Effect of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti-Nb-Sn alloys". *Materials and Engineering A*, 486, 146-151, 2008.
- [9] Henriques ARV, Bellinati CE, Silva CRM. "Production of Ti-6%Al-7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M)". *Journal of Materials Processing Technology*, 118, 212-215, 2001.
- [10] Liu H-W, Bishop DP, Plucknett KP. "Effect of processing variables on production of powder metallurgical titanium". *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38-50, 2013.
- [11] Henriques VAR, Galvani ET, Petroni SLG, Paula MSM, Lemos TG. "Production of Ti-13Nb-13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy". *Journal Mater Sci*, 45, 5844-5850, 2010.
- [12] Martins GV, Silva CRM, Nunes CA, Henriques VAR. "Microstrutural evolution of Ti-10Nb and Ti-15Nb alloys produced by the blended elemental technique". *Materials Science Forum*, 660-661, 152-157, 2010.
- [13] Bousson V, Bergot C, Meunier A, Barbot F, Parlies C, Laval A, Laredo J. "CT of the middiaphyseal femur: cortical bone mineral density and relation to porosity". *Middiaphyseal Femoral CT: Cortical Bone Mineral Density and Porosity*, 217, 179-187, 2000.
- [14] Vilayphiou N, Boutroy S, Rendu S, Rietbergen BV, Chapurlat R. "Age-related changes in bone strength from HR-pQCT derived microarchitectural parameters with an emphasis on the role of cortical porosity". *Bone*, 83, 233-240, 2016.
- [15] Nazari KA, Nouri A, Hilditch T. "Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy Ti-xNb-yMo alloys for implant materials". *Materials and Design*, 88, 1164-1174, 2015.
- [16] Zhang L, Wang K, Xu L, Xiao S, Chen Y. "Effect of Nb addition on microstructure, mechanical properties and castability of β -type Ti-Mo alloys". *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 25, 2214-2220, 2015.
- [17] Haghighi S, Liu Y, Cao G, Zhang C. "Influence of Nb on the $\beta \rightarrow \alpha'$ martensitic phase transformation and properties of the newly designed Ti-Fe-Nb alloys". *Materials Science and Engineering C*, 60, 503-510, 2016.
- [18] Santos DR, Pereira MS, Cairo CAA, Graça MLA, Henriques VAR. "Isochronal sintering of the blended elemental Ti-35Nb alloy". *Materials Science and Engineering A*, 472, 193-197, 2008.
- [19] Cheng WW, Lin C.H.J. "Structure, castability and mechanical properties of commercial pure and alloyed titanium cast in graphite mould". *Journal of Oral Rehabilitation*, 34, 528-540, 2007.
- [20] Arciniegas M, Pena J, Manero JM, Paniagua JC, Gil FJ. "Quantum parameters for guiding the design of Ti alloys with shape memory and/or low elastic modulus". *Philosophical Magazine*, 88, 2529-2548, 2008.