



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE UNA  
ALEACIÓN BASE MAGNESIO ALEADA CON HAFNIO”

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**P R E S E N T A:**

ING. DIANA NALLELY ROBLES GARCÍA

**TUTOR**

DR. FRANCISCO SÁNCHEZ ARÉVALO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**COMITÉ TUTOR**

DR. GABRIEL ANGEL LARA RODRÍGUEZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DRA. MARÍA CRISTINA VELASQUILLO MARTÍNEZ  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

*Dedicatoria*

*Esta tesis la dedico con todo mi cariño:*

*A mi mamá Diana*

*Te dedico esta tesis y agradezco por brindarme todo ese amor, por ser el mejor ejemplo de vida, respeto honestidad y cariño. Has sido mi apoyo, me has dado la fuerza, ánimo y palabras de aliento para culminar la escritura de esta tesis.*

*A mi papá Rodrigo*

*Gracias por tu cariño y apoyo.*

*A mi hermano Rodolfo*

*Gracias por estar siempre al pendiente de mis proyectos de vida.*

*A mi esposo Aldemar*

*Te agradezco por el impulso que me diste en mis proyectos científicos y ahora por motivarme para culminar esta etapa de estudios.*

*Te dedico esta tesis con mucho amor.*

---

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de estudiar con el excelente personal con el que cuenta en sus instalaciones, también agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por su contribución en mi formación profesional, humana y técnica, permitiéndome así incrementar mis conocimientos en el área de investigación en la cual me desarrollé. Además de darme la oportunidad de conocer grandes catedráticos, compañeros y personal administrativo.

Un pilar importante, en mi formación en estos años de estudio de mi maestría, es el Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo. Le agradezco por guiarme en el camino de término de mis estudios, transmitiéndome sus conocimientos para lograr el objetivo de terminar mi tesis de Maestría. A los miembros del comité tutorial, el Dr. Gabriel Ángel Lara, gracias por los retos intelectuales que me estableció en cada una de las etapas de la elaboración del proyecto. A la Dra. Cristina Vasquillo, gracias por brindarnos su apoyo en los estudios de biocompatibilidad.

Me gustaría agradecer a todas aquellas personas que me apoyaron con la obtención de diversos resultados utilizados en la tesis: a la M.C Erika Rubalcaba del INR por su tiempo compartido para llevar a cabo las técnicas de cultivo celular, al Dr. Omar Novelo por el apoyo en el análisis de imágenes mediante el MEB, al Dr. Gonzalo Galicia por sus enseñanzas en técnicas electroquímicas para el análisis de degradación de materiales, a la Dra. Adriana Tejeda Cruz por su colaboración para obtener las mediciones en difracción de rayos x, al Ing. Fernando Molina y al Sr. Miguel Díaz por su apoyo en el maquinado de probetas en control numérico, a la Lic. Tere Vázquez y la Lic. Oralia L. Jiménez por su apoyo en la búsqueda bibliográfica.

A los miembros del jurado gracias por sus observaciones las cuales me ayudaron a considerar puntos importantes en la tesis: Dr. Arturo Barba Pingarrón, Dr. Jacinto Cortés Pérez y Dra. Michelin Álvarez Camacho.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al proyecto SEP-CONACYT 178289 por el financiamiento parcial para la realización de estos estudios.

A mis amigos y compañeros de maestría: Lili, David, Ramón, Celso, Richard, Pablo, los cuales con algunos tuve la oportunidad de compartir cursos y a otros los llegue a conocer en el laboratorio, gracias por hacer mas amenos los momentos de estudio con sus pláticas.

A mis amigos de fuera: Yarely, Deya, Armando, Ricardo, Álvaro, Diego, que a pesar de la distancia siempre han estado presentes para impulsarme.

---

## CONTENIDO

CONTENIDO .....	III
ÍNDICE DE FIGURAS .....	V
ÍNDICE DE TABLAS .....	VII
INTRODUCCIÓN .....	1
1 MARCO TEÓRICO .....	3
1.1 ANTECEDENTES .....	3
1.2 ALEACIÓN AZ31 .....	3
1.2.1 COMPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN BASE AZ31 (MgAl <sub>3</sub> Zn) .....	3
1.2.2 ESTRUCTURA CRISTALINA.....	4
1.3 DIAGRAMA DE FASES.....	4
1.4 ELEMENTOS AELANTES UTILIZADOS EN LAS ALEACIONES BASE MAGNESIO .....	5
1.5 TRATAMIENTO TÉRMICO.....	7
1.5.1 TRATAMIENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZADO .....	8
1.6 EL CONFORMADO DE LAS ALEACIONES MAGNESIO.....	9
1.6.1 LAMINADO EN CALIENTE.....	9
1.7 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	10
1.8 CORROSIÓN .....	12
1.9 ESTUDIOS PRELIMINARES DE BIOCOMPATIBILIDAD .....	13
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	14
2.1 COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES.....	14
2.2 ELABORACIÓN DE LA ALEACIÓN: FUNDICIÓN .....	14
2.2.1 ALEACIÓN MAESTRA.....	14
2.2.2 ALEACIÓN AZ31 CON Hf .....	15
2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZADO .....	16
2.4 LAMINADO EN CALIENTE .....	16
2.5 TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECOCIDO.....	18
2.6 CARACTERIZACIÓN .....	18
2.6.1 PREPARACIÓN METALOGRAFICA: DESBASTE, PULIDO Y ATAQUE QUÍMICO DE MUESTRAS.....	18

---

2.6.2	MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	18
2.6.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)	19
2.6.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	19
2.6.5	PRUEBAS MECÁNICAS	19
2.6.6	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	22
2.7	ESTUDIOS PRELIMINARES DE BIOCMPATIBILIDAD	27
3	RESULTADOS	28
3.1	MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	28
3.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)	31
3.3	ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	34
3.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	35
3.5	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	37
3.5.1	CURVAS DE POLARIZACIÓN	37
3.5.2	MEDICIÓN POR RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	38
3.6	PRUEBAS DE BIOCMPATIBILIDAD	40
3.6.1	MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	40
3.6.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS) PARA LAS MUESTRAS DE BIOCMPATIBILIDAD	42
3.6.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS DE BIOCMPATIBILIDAD	44
4	CONCLUSIONES	45
5	BIBLIOGRAFÍA	46

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA MG-AL.....	4
FIGURA 1.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE TRABAJOS EN FRÍO: (A) TRABAJO EN FRÍO, (B) DESPUÉS DE LA RECUPERACIÓN, (C) DESPUÉS DE LA RECRISTALIZACIÓN Y (D) DESPUÉS DEL CRECIMIENTO DE GRANO [18]. .....	10
FIGURA 2.1 (A) HORNO DE ARCO ELÉCTRICO, (B) INTERIOR DEL HORNO DE ARCO ELÉCTRICO.....	15
FIGURA 2.2 HORNO DE INDUCCIÓN Y LINGOTERA. ....	15
FIGURA 2.3 MUFLA DE RESISTENCIAS ELÉCTRICAS.....	16
FIGURA 2.4 LAMINADORA DUAL REVERSIBLE.....	16
FIGURA 2.5 PLANO DE PROBETA PARA ENSAYO DE TRACCIÓN.....	20
FIGURA 2.6 PASOS PARA SELECCIONAR UNA GALGA EXTENSOMÉTRICA.....	20
FIGURA 2.7 (A) PUENTE DE WHEATSTONE MODELO P3 STRAIN INDICATOR AND RECORDER, (B) GALGA EXTENSOMÉTRICA.....	21
FIGURA 2.8 PROBETA INSTRUMENTADA Y COLOCADA EN EL EQUIPO DE ENSAYO DE TRACCIÓN. ....	21
FIGURA 2.9 CONEXIONES ENTRE LOS ELECTRODOS EN UNA CELDA DE CORROSIÓN. ....	22
FIGURA 2.10 CURVAS DE POLARIZACIÓN, PARA REALIZAR LA EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.....	23
FIGURA 2.11 POTENCIOSTATO BIOLOGIC MODELO VMP-300.....	26
FIGURA 3.1 MICROESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES AZ1, AZ31+0.15%HF. ....	30
FIGURA 3.2 EDS Y MEB DE UNA ALEACIÓN AZ31.....	31
FIGURA 3.3 PRECIPITADOS DE LA FASE $\beta$ -MG17AL12.....	31
FIGURA 3.4 EDS Y MEB DE LA MATRIZ DE LA ALEACIÓN AZ31+0.15%HF. ....	32
FIGURA 3.5 PARTÍCULA DE HF DE LA ALEACIÓN AZ31+0.15%HF.....	32
FIGURA 3.6 PARTÍCULA DE HF DE LA ALEACIÓN AZ31+0.75%HF.....	33
FIGURA 3.7 PARTÍCULA DE FASE $\beta$ -MG17AL12 DE LA ALEACIÓN AZ31+0.75%HF. ....	33
FIGURA 3.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS ALEACIONES.....	34

---

FIGURA 3.9 CURVAS ESFUERZO DEFORMACIÓN. ....	35
FIGURA 3.10 GRÁFICAS QUE MUESTRAN LOS DATOS EXPERIMENTALES DE EXTENSOMETRÍA ELÉCTRICA CON LOS CUALES FUE POSIBLE DETERMINAR EL MÓDULO DE YOUNG DE CADA SISTEMA .....	36
FIGURA 3.11 CURVA DE POLARIZACIÓN DE LAS ALEACIONES AZ31, AZ31+0.15%HF Y AZ31+0.75%HF .....	37
FIGURA 3.12 GRÁFICAS DE E VS. I DE LAS ALEACIONES (A) AZ31, (B) AZ31+0.15%HF, (C) AZ31+0.75%HF Y (D) GRAFICA COMPARATIVA DE LAS MUESTRAS. ....	38
FIGURA 3.13 ESTUDIO DE LA VIABILIDAD CELULAR EN LOS DÍAS 1,3 Y 7 A DIFERENTES PORCENTAJES DE SUERO FETAL BOVINO (SFB).....	41
FIGURA 3.14 ALEACIÓN AZ31+0.75%HF CON 5% DE SFB DESPUÉS DE ESTAR EN EL MEDIO DE CULTIVO POR DOS SEMANAS. ....	42
FIGURA 3.15 SUPERFICIE DE LA ALEACIÓN AZ31 DESPUÉS DE LA REACCIÓN CON EL MEDIO DE CULTIVO DMEM CON SFB, ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DEL MATERIAL.....	43
FIGURA 3.16 SUPERFICIE DE LA ALEACIÓN AZ31 DESPUÉS DE LA REACCIÓN CON EL MEDIO DE CULTIVO DMEM CON SFB, ANÁLISIS POR EDS DE LA CAPA FORMADA. ....	43
FIGURA 3.17 PATRÓN DE DRX DE LAS ALEACIONES AZ31, AZ31+0.15 %HF Y AZ31+0.75 %HF DESPUÉS DE SER EXPUESTAS AL MEDIO DE CULTIVO .....	44

---

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA I COMPOSICIÓN NOMINAL DE LA ALEACIÓN ALUMINIO AZ31 PORCENTAJES EN PESO. ....	3
TABLA II ELEMENTOS ALEANTES PARA LAS ALEACIONES BASE MG.....	6
TABLA III PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS ALEACIONES AZ31.....	11
TABLA IV PROPIEDADES MECÁNICAS DE DIFERENTES TEJIDOS ÓSEOS EN COMPARACIÓN CON DIFERENTES MATERIALES UTILIZADOS COMO IMPLANTES. ....	11
TABLA V PESOS UTILIZADOS EN LA FUSIÓN DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS. ....	14
TABLA VI DATOS DE CONTROL PARA EL PROCESO DE LAMINACIÓN PARA LAS ALEACIONES AZ31. ....	17
TABLA VII COMPONENTE LA SOLUCIÓN DE FOSFATO-BUFFER DE PBS .....	26
TABLA VIII PROPIEDADES MECÁNICAS.....	36
TABLA IX RESULTADOS DE RP, ICORR Y VELOCIDAD DE LA CORROSIÓN DE CADA UNA DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO. ....	39



---

## INTRODUCCIÓN

Las aleaciones base Magnesio (Mg) al poseer una buena capacidad de amortiguamiento, buenas propiedades electromagnéticas, alta conductividad térmica y buena maquinabilidad han adquirido gran interés para diferentes tipos de aplicaciones. Hoy en día las diversas aleaciones conformadas por este elemento pueden ser utilizadas en la industria aeroespacial, automotriz y en aplicaciones médicas [1] [2] [3]. Sin embargo, el Mg presenta baja resistencia a la corrosión y baja capacidad de conformado a temperatura ambiente y por tal motivo se ha limitado el empleo de este elemento para diferentes aplicaciones. Con el propósito de aumentar la eficiencia del Mg, en la actualidad se están llevando a cabo diferentes investigaciones [1] [3] [4] [5]. Entre las mismas se encuentran estudios de los diversos procesos de fabricación de dichas aleaciones, en donde el principal objetivo es establecer los parámetros más adecuados en el momento de conformado y así obtener un refinamiento de grano; con el propósito de incrementar las propiedades mecánicas [4] [6] [7]. Por otro lado también se está investigando la adición de elementos para modificar las propiedades del Mg y sus aleaciones [8]. Para esto se emplean diversos elementos como el aluminio, zinc, calcio, estaño, manganeso, entre otros [9]. Sin embargo, no se ha encontrado en la literatura que se utilice el Hafnio (Hf) como elemento aleante en las aleaciones base Mg.

El hafnio presenta semejanzas con el zirconio (Zr), elemento también utilizado en las aleaciones de Mg. Además, ambos elementos están presentes en los mismos minerales, lo cual permite que existan entre ellos similitudes en las propiedades químicas [10]. Debido a que el Zr permite un refinamiento de grano en las aleaciones Mg, se podría suponer que el Hf puede generar el mismo efecto en las aleaciones base Mg y por lo tanto con esto incrementar sus propiedades mecánicas.

Con el propósito de conocer el efecto que tiene el Hf en las aleaciones base Mg se decidió utilizar una aleación AZ31, ya que estas aleaciones presentan una relevancia científica y comercial, además de ser una de las más utilizadas de los grupos de las aleaciones AZ [11]. Para realizar los estudios adecuados y así poder determinar el efecto que presenta el Hf en las aleaciones AZ31, en este trabajo se establecieron los siguientes objetivos:

---

## **Objetivo General**

Determinar el efecto del Hf en la microestructura, propiedades mecánicas, velocidad de corrosión en una aleación Mg-Al 3%wt-Zn 1%wt. (AZ31), además de estudiar la posibilidad de aplicarse como material para aplicaciones biomédicas.

## **Objetivos particulares**

- Establecer la metodología adecuada para llevar a cabo la fabricación de la aleación AZ31.
- Determinar el efecto del contenido del Hf en la microestructura de la aleación.
- Conocer el efecto que tendrá el Hf en las propiedades mecánicas de la aleación AZ31.
- Determinar la velocidad de corrosión en función del contenido de Hf para cada una de las muestras en estudio.
- Realizar estudios preliminares sobre viabilidad celular de las aleaciones fabricadas.

---

# 1 MARCO TEÓRICO

## 1.1 ANTECEDENTES

En 1808 el Magnesio (Mg) fue descubierto por Sir Humphry Davy, pero fue a principios del siglo XX, durante la Segunda Guerra Mundial, donde se incrementó el uso de este elemento en aeronaves militares [12]. Al transcurrir los años, se retomó el uso del Mg ya que fue causando gran interés debido a que éste posee buena capacidad de amortiguamiento, buenas propiedades electromagnéticas, alta conductividad térmica y buena maquinabilidad. En la actualidad el Mg es de gran utilidad para diversas aplicaciones como la industria aeroespacial, automotriz, en aplicaciones médicas y áreas 3C (*Computer, Communication, Consumer electronic*) que corresponden al campo de la computación, comunicación y electrodomésticos de consumo [1] [2] [3]. Sin embargo, el Mg presenta algunas desventajas como su baja resistencia a la corrosión y baja capacidad de conformado a temperatura ambiente; estos factores han limitado su aplicación [4] [5]. No obstante hoy en día, se están realizando diversas investigaciones para utilizar con mayor eficiencia las aleaciones base Mg [1] [3] [4].

Dentro de las investigaciones realizadas en las aleaciones base Mg ha llamado mucho la atención el uso de éste en aplicaciones médicas; especialmente, se ha utilizado como biomaterial para regeneración ósea. Lo anterior se debe a que éste es biocompatible y puede brindar un buen soporte mecánico en la recuperación del tejido óseo además de ser biodegradable. Esta última característica es de gran interés ya que con este tipo de material no sería necesaria una segunda cirugía para retirarlo al momento de la recuperación total del paciente; lo anterior es posible porque existe un proceso de corrosión *in vivo* donde las aleaciones base Mg generan un óxido, no tóxico, que puede ser excretado por la orina. Otra característica interesante de las aleaciones base Mg es que permiten la estimulación del crecimiento de nuevo tejido óseo [13] [2] [14].

En las aleaciones base Mg, el elemento más empleado es el Aluminio (Al), éste puede aumentar significativamente la resistencia a la tensión y presenta una influencia importante en la disminución a la corrosión de las aleaciones base Mg. Además del Al, también es utilizado el Zinc (Zn) ya que presenta un comportamiento semejante al Al [15].

En este estudio se utilizó una aleación AZ31, la cual, como se mencionó anteriormente, contiene 3% en peso de Al y 1% en zinc (Zn). Es por ello que en la siguiente sección se trataran algunos aspectos relevantes de ésta aleación.

## 1.2 ALEACIÓN AZ31

### 1.2.1 COMPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN BASE AZ31 (MgAl<sub>3</sub>Zn)

En el presente trabajo se utilizó una aleación AZ31 la cual es un material metálico el cual está conformado por magnesio (Mg), aluminio (Al) y zinc (Zn); los porcentajes presentes en la aleación AZ31 se pueden observar en la Tabla I de acuerdo a lo reportado en la literatura [16].

Tabla I Composición nominal de la aleación aluminio AZ31 porcentajes en peso.

Al	Zn	Mn
3.0	1.0	0.5

### 1.2.2 ESTRUCTURA CRISTALINA

Además de conocer la composición química de la aleación, también es de gran interés saber el acomodo atómico de la misma, ya que de esta forma se puede llegar a entender su comportamiento. En el caso de las aleaciones base Mg se puede observar que presentan una estructura hexagonal compacta, la cual muestra una relación  $c/a = 1.6236$ , además de contar con parámetros de celda unitaria  $a=0.32092$  nm y  $c= 0.52105$  nm [12].

Éste tipo de estructuras, hexagonal compacta, presentan un número limitado de sistemas de deslizamiento, lo cual afecta a la deformación plástica del mismo y con ello se disminuye la capacidad de procesamiento en frío del Mg y sus aleaciones.

Estudios realizados previamente mencionan que para poder manejar un material en dichas condiciones es necesario que éste presente como mínimo 5 sistemas de deslizamiento; sin embargo, las aleaciones Mg presentan sólo 3 sistemas, por tal motivo no es factible conformar el material en frío [12] [4] [8] [17].

Como ya se observó, para realizar un conformado en las aleaciones AZ31 es necesario conocer el tipo de estructura cristalina que tiene; así mismo es importante determinar las fases que pueden estar presentes en la misma; ya que éstas causan diversos efectos en las aleaciones, que llegan a afectar durante el proceso de conformado. Por tal motivo, es elemental consultar un diagrama de fases en el cual, de acuerdo a la composición química utilizada en la aleación, se puede determinar las fases que se encuentran presentes en el material.

### 1.3 DIAGRAMA DE FASES

En el estudio de esta aleación se utilizó el diagrama de fases binario Magnesio-Aluminio (Mg-Al) el cual se puede observar en la Figura 1.1. En este diagrama se puede conocer el efecto que tiene la variación de la temperatura y la composición química en el materia, permitiendo identificar la transformación de una fase a otra. Por lo tanto estos diagramas permiten dar una predicción de la microestructura resultante de acuerdo a la composición y temperaturas empleadas en el procesos de fabricación [18] [19].

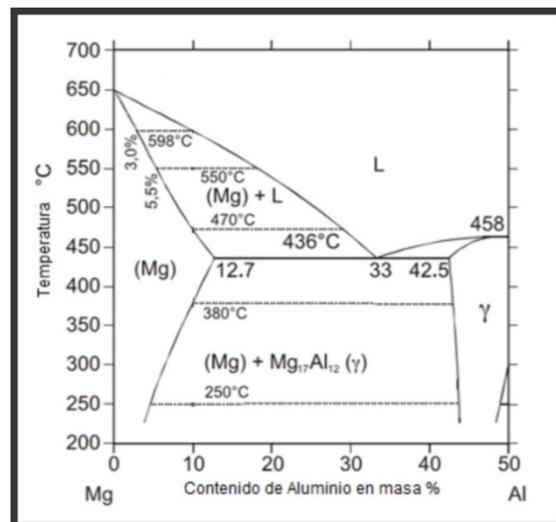


Figura 1.1 Diagrama de Fases del sistema Mg-Al

---

El Al es uno de los pocos elementos que se disuelve con facilidad en el Mg, mostrando en el diagrama de fases un límite de solubilidad del 11.5% atómico (12% de masa) a una temperatura eutéctica de 437°C y cae a 1% atómico a temperatura ambiente. Además que el Al en las aleaciones Mg-Al permite la formación de precipitados intermetálicos  $Mg_{17}Al_{12}$ , pero si contamos con la presencia del zinc en proporciones de 1:3 (zinc:aluminio), el eutéctico de esta aleación propicia la formación de dos fases, ya sea  $Mg_{17}Al_{12}$  o bien  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ , las cuales estarán rodeadas por la solución sólida de magnesio [20].

Como se puede observar en el diagrama, la fase  $Mg_{17}Al_{12}$  se encuentra localizada desde 45 hasta un 60.5 % en peso atómico de Mg y llega a presentar una temperatura de fusión de 460°C aproximadamente. En esta zona se podrá ver que la fase  $Mg_{17}Al_{12}$  es conocida por algunos autores como fase  $\gamma$ ; sin embargo, es más común encontrarla con la denominación de fase  $\beta$  [20] [11].

La importancia de conocer la presencia de fases en las aleaciones AZ31, tiene el propósito de observar previamente de qué forma éstas llegaran a afectar a las propiedades de las aleaciones, ya que dependiendo la distribución, tamaño y morfología de los precipitados se conocerá como se puede modificar el comportamiento mecánico y la resistencia de la corrosión de la aleación [21] [15]. Previamente se menciona que la presencia de algunos elementos dentro de la aleación favorecen a la formación de precipitados, por tal motivo en la siguiente sección se mencionarán diferentes elementos aleantes utilizados para los sistemas base Mg y los efectos que llegan a tener en ellos.

#### **1.4 ELEMENTOS AELANTES UTILIZADOS EN LAS ALEACIONES BASE MAGNESIO**

Existen diversos estudios donde al utilizar elementos aleantes se busca mejorar las propiedades del Mg y sus aleaciones. En la tesis "*Effect of microalloying on microstructure and hot working behavior for AZ31 based magnesium alloy*", escrita por Lihong Shang, se muestra una tabla en la cual se pueden observar diferentes elementos y los efectos que llegan a causar en las aleaciones base Mg [9]. Dicha tabla fue empleada en este trabajo como base para mostrar de una forma condensada los elementos utilizados en el Mg, es importante mencionar que durante la revisión bibliográfica realizada se han añadido elementos y sus correspondientes efectos; dichos resultados obtenidos por diversos autores se han utilizado con el propósito de complementar y actualizar dicha tabla.

En la Tabla II se puede observar que al añadir determinado elemento aleante se puede modificar el parámetro de red de la aleación Mg, ya sea incrementándolo o disminuyéndolo, así como también, el tipo de precipitados que llega a formar dicho elemento, o bien si éste se puede encontrar en solución sólida en el material. Asimismo, se agregaron a la tabla datos de cómo, el elemento utilizado en la aleación, puede llegar a modificar las propiedades mecánicas y velocidad de corrosión. Además, en la tabla, se añadió un apartado donde se menciona si dicho elemento es biocompatible o no. Es importante mencionar que en esta tabla se hace referencia si el elemento utilizado fue agregado al Mg puro o a una aleación base Mg.

Tabla II Elementos aleantes para las aleaciones base Mg

Aluminio (Al)	Parámetros de red	a	Disminuye	[9]	
		c	Disminuye		
		c/a	Aumenta		
	Microestructura	Solución Solida		[9]	
		Formación de precipitados	$\beta$ -Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	[20]	
Velocidad de corrosión	Refinador de grano			[9]	
	Al incrementar la concentración de Al se genera mayor cantidad de fase $\beta$ , dando como resultado una corrosión micro-galvánica con la matriz.				
Biocompatibilidad	Neurotóxico			[13]	
Zinc (Zn)	Parámetros de red	a	Disminuye	[9]	
		c	Disminuye		
		c/a	Se mantiene igual		
	Microestructura	Solución Solida		[9]	
		Formación de precipitados	$\gamma$ -MgZn	[22]	
		Refinador de grano			[9]
	Propiedades Mecánicas	Módulo de Young (GPa)	42.3 ± 0.1	[22]	
		Resistencia a la tensión (MPa)	279.5 ± 2.3	[22]	
		Deformación (%)	18.8 ± 0.8	[22]	
	Velocidad de corrosión	Reduce conforme se incrementa dicho elemento.			[22]
Biocompatibilidad	Presenta buena biocompatibilidad.			[13] [22]	
Calcio (Ca)	Parámetros de red	c/a	Disminuye	[9]	
	Microestructura	Solución Solida		[9]	
		Formación de precipitados	Mg <sub>2</sub> Ca, Mg <sub>3</sub> Ca, MgCa <sub>3</sub>	[23] [24]	
		Refinador de grano y mantiene tamaños pequeños en deformaciones en caliente.			[25] [24]
		Resistencia ultima a la tensión (MPa) de una aleación Mg-Zn-Ca	275	[26]	
	Propiedades Mecánicas	Deformación (%)	28%	[26]	
		Velocidad de corrosión	Presenta una baja aceleración en la velocidad de corrosión de las aleaciones Mg		
	Biocompatibilidad	Presenta buena biocompatibilidad			[27]
Cerio (Ce)	Parámetros de red	c/a	Disminuye	[9]	
	Microestructura	Solución Solida		[9]	
		Formación de precipitados	Mg <sub>12</sub> Ce	[5]	
		Refinador de grano y mantiene tamaños pequeños a deformaciones en caliente.			[25]
	Propiedades Mecánicas	Resistencia a la tensión (MPa)	232-254	[28]	
		Deformación (%)	9-12	[28]	
Velocidad de corrosión	Si se utiliza un revestimiento de Ce se puede disminuir la degradación de aleaciones Mg.			[29]	
Estaño (Sn)	Parámetros de red	c/a	Disminuye	[9]	
	Microestructura	Solución Solida		[9]	
		Formación de precipitados	Mg <sub>2</sub> Sn	[9] [30] [31]	
		Refinador de grano			[30]
		Propiedades Mecánicas	Resistencia a la tensión (MPa) de una aleación ZA84 con 0.5% de Sn	185	[32]
	Deformación (%) de una aleación ZA84 con 0.5% de Sn		4.05	[32]	
	Velocidad de corrosión	La formación de la fase Mg <sub>2</sub> Sn a lo largo de los límites de grano de la matriz de Mg puede proteger a la			[31]

Estroncio (Sr)	Biocompatibilidad	misma y por lo tanto favorece a la disminución de la velocidad de corrosión.			
		Se demostró que la aleación Mg Zr-Ca-Sr-Sn es eficaz para ser utilizada como implante biodegradable.			[31]
	Parámetros de red	c/a	Disminuye	[9]	
	Microestructura	Solución Solida		[9]	
		Formación de precipitados	Mg <sub>17</sub> Sr <sub>2</sub>	[9]	
		Refinador de grano y mantiene tamaños pequeños a deformaciones en caliente.			[23]
	Propiedades Mecánicas	Resistencia a la tensión (MPa)	73-81	[33]	
		Deformación (%)	2.6-3.3	[33]	
	Velocidad de corrosión	Ya que el Sr favorece al refinamiento de grano, esto ayuda a disminuir la velocidad de corrosión, sin embargo, al aumentar la cantidad de dicho elemento puede favorecer a la formación de precipitados que favorezcan una corrosión galvánica y por lo tanto se disminuye la velocidad de corrosión del mismo.			[33]
		Biocompatibilidad	Estimula la formación de hueso		[31] [33]
Itrio (Y)	Parámetros de red	a	Disminuye	[9]	
		C	Disminuye		
		c/a	Disminuye		
	Microestructura	Solución Solida		[9]	
		Formación de precipitados	Mg <sub>24</sub> Y <sub>5</sub>	[34]	
Propiedades Mecánicas	Refinador de grano		[34]		
	Resistencia a la tensión (MPa) de una aleación Mg-7Li-3Y	160	[34]		
	Deformación (%) de una aleación Mg-7Li-3Y	20	[34]		
Manganeso (Mn)	Microestructura	Solución Solida		[22]	
		Formación de precipitados		[22]	
	Propiedades Mecánicas	Resistencia a la tensión (MPa) de una aleación Mg-Zn-Mn colada y extruida	174-280	[35]	
Biocompatibilidad	Biocompatible			[35]	
Silicio (Si)	Parámetros de red	c/a	Disminuye	[9]	
	Microestructura	Solución Solida		[26]	
		Formación de precipitados	Mg <sub>2</sub> Si	[5] [13]	
	Propiedades Mecánicas	Módulo de Young (GPa)	42-44	[13]	
		Resistencia a la tensión (MPa)	117-152	[13]	
		Deformación (%)	3.2-9.5	[13]	
Zirconio (Zr)	Parámetros de red	c/a	Disminuye	[9]	
	Microestructura	Solución Solida		[9]	
		Refinador de grano			[26] [36]
	Propiedades Mecánicas	Resistencia ultima a la tensión (MPa) de una aleación Mg-Zn-Ca	357	[26]	
		Deformación (%)	18%	[26]	
Biocompatibilidad	Presenta buena biocompatibilidad.			[13]	

Como se ha observado en la Tabla II, cada elemento tiene diversos efectos en las aleaciones Mg.

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada en las diferentes bases de datos, no existe reporte alguno donde se utilizara al Hafnio (Hf) como aleante en la aleación AZ31. Es por eso que en este trabajo se explora la influencia del Hf en dicha aleación.

El Hf es un elemento perteneciente al grupo 4B de la tabla periódica y muestra una química muy semejante al Zr, además que ambos presentan radios iónicos casi idénticos. Antes de su descubrimiento el Hf había sido extraído junto al Zr ya que estos se encuentran en los mismos minerales. Como se puede observar en la tabla periódica, éstos elementos presentan propiedades químicas semejantes; por lo tanto, no hay motivo para separar el Hf a excepción de que éste sea utilizado para estudios nucleares [10].

Correlacionando los resultados publicados sobre el uso del Zr en las aleaciones base Mg, se podría suponer que el Hf puede dar un refinamiento de grano, lo cual podría provocar un incremento en las propiedades mecánicas. En la literatura se ha reportado que los elementos biocompatibles que presentan una buena respuesta con las células y los tejidos sugieren que sus vecinos en la tabla periódica podrían presentar biocompatibilidad. Por tal motivo Hironobu Matsuno *et. al.* [37] sugiere la investigación del Hf como biomaterial ya que este pertenece al mismo grupo del titanio, elemento que ya es considerado biocompatible.

En el Mg y sus aleaciones la intervención de la temperatura, después de que la aleación ha sido elaborada, permite modificar la microestructura del material; cambiando la morfología de los precipitados o bien buscando la generación de fases nuevas. Ésta intervención de temperatura es conocida como tratamiento térmico.

## **1.5 TRATAMIENTO TÉRMICO**

En un tratamiento térmico se somete al material a un calentamiento y enfriamiento en su estado sólido de manera controlada; se variarán la temperatura y el tiempo de estancia dentro de un horno y además en algunos casos es necesario tener atmósferas controladas con el fin de evitar una reacción del material a elevadas temperaturas. El tratamiento térmico se realiza con el propósito de modificar las propiedades estructurales y mecánicas de la aleación.

El Mg y sus aleaciones no son la excepción para dichos tratamientos, ya que existen investigaciones que estudian el comportamiento mecánico que presentan los materiales al ser tratados con diversos tratamientos térmicos tales como envejecido u homogeneizado [38], [39], [11].

En la literatura se encuentran reportes sobre distintos tratamiento térmicos utilizados en el Mg y sus aleaciones. Uno de los más utilizados es el homogeneizado y a continuación se describirán sus particularidades.

---

### 1.5.1 TRATAMIENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZADO

El tratamiento térmico de homogeneizado, es un método importante para disolver las estructuras que no se encuentran en equilibrio (después de la fundición) e incrementa la ductilidad de las aleaciones [40] [41] [42].

Ya que los efectos y los parámetros del tratamiento de homogeneizado no están bien establecidos, para el Mg y sus aleaciones, diversos investigadores se han dado a la tarea de estudiar éste tratamiento. A continuación se mencionarán algunos trabajos realizados en este tema:

K. Yu *al.* [40] realizaron una investigación en la cual dos aleaciones Mg-Al-Zn fueron homogeneizadas a diferentes temperaturas (400°C, 450°C y 480°C). A dichos materiales se les efectuó un estudio del proceso de difusión, mientras sus estructuras se encontraban fuera de equilibrio, para ello se utilizó la segunda ley de Fick. K. Comprobaron que los resultados tanto experimentales como los teóricos fueron aproximadamente los mismos, donde las condiciones de homogeneizado más adecuadas son de 450°C y 12 horas; sin embargo, el material se oxida en estas condiciones.

Tsutomu Murai *et al.* [41] observaron el efecto que causó una homogeneización en una aleación AZ31 extruida, donde se demostró que al realizar un tratamiento térmico de homogeneizado en una aleación base Mg se logra incrementar la ductilidad del material al momento de ser extruida

Jing Zhang *et al.* [43] en su trabajo analizaron la evolución de la microestructura de un tratamiento térmico de homogeneizado a una temperatura de 350°C, donde se dejó el material a dicha temperatura por periodos de 10, 20, 30 y 50 horas, además éste fue envuelto en papel aluminio con el fin de prevenir la oxidación del mismo. De esta experimento se logró determinar que el tiempo óptimo para un homogeneizado es de 50 horas, obtenido una microestructura completamente homogénea.

Y.V.R.K. Prasad *et al.* [42] estudiaron el efecto de la homogeneización previa a un proceso de trabajo en caliente de una aleación AZ31, con el fin de conocer si el paso de la homogeneización puede ser eliminado en el proceso. En este experimento se utilizaron 2 muestras, donde una fue tomada de la fundición y la otra fue homogeneizada a una temperatura de 450 °C por 5 hr y enfriada dentro de la mufla. En los resultados se observó que no se puede prescindir del tratamiento térmico de homogeneizado, ya que al realizarlo se detectó un aumento en la facilidad de trabajo en caliente y una disminución de la fase  $Al_2Mg_3Zn_3$  y partículas intermetálicas que se encuentran los límites de granos.

Con base a los estudios previos se observó, que en las aleaciones base Mg que han sido coladas se pueden encontrar partículas intermetálicas  $Mg_{17}Al_{12}$  en los límites de grano, las cuales no se encuentran en equilibrio, además que éstas afectan a la ductilidad del material. Para esto un tratamiento térmico de homogeneizado es un método adecuado para disolver dichas estructuras [40] [42].

En el caso de una aleación AZ31 se podría deducir que la temperatura óptima para realizar un homogeneizado, es alrededor de los 350°C por un periodo de 24 horas aproximadamente, además que es necesaria una atmósfera inerte con el propósito de evitar que el material reaccione con el medio ambiente y genere productos de oxidación en la superficie del mismo [40] [42] [41] [43].

---

Conociendo que es necesario realizar un tratamiento térmico de homogeneizado para disolver las fases que no están en equilibrio se puede continuar con el conformado de la aleación, ya que dicho tratamiento permitirá un mejor trabajo en el material favoreciendo que éste sea más dúctil. En la siguiente sección se presentarán diversos métodos de conformado empleados para las aleaciones base Mg.

## **1.6 EL CONFORMADO DE LAS ALEACIONES MAGNESIO**

La fundición es el principal proceso de manufactura para obtener piezas de aleaciones base Mg; sin embargo, el forjado de las aleaciones Mg ha ido en aumento, todo esto con el propósito de obtener materiales que presenten mejores propiedades mecánicas [8].

En éste tipo de aleaciones el incremento de dichas propiedades a través del refinamiento de grano es de gran interés. Éste se puede obtener a partir de diferentes técnicas de conformado, entre estas se encuentran extrusión de canal angular de sección constante (*ECAP*, por sus siglas en inglés) en el cual se emplean temperaturas por encima de los 200 °C, diferentes velocidades de laminación (*DSR*, por sus siglas en inglés) se utilizan temperaturas entre 200 y 350 °C, y deformación severa por laminado en caliente (*LSHR*, por sus siglas en inglés) con temperaturas que van de 350 a 400 °C [4] [6] [7]. Estas investigaciones previas muestran que si una aleación Mg es sometida a varios pasos de laminación ésta puede llegar a refinar su tamaño de grano hasta obtener tamaños semejantes por los obtenidos en *ECAP* [44].

En el presente estudio se decidió realizar una laminación en caliente ya que en el Instituto de Investigaciones en Materiales se cuenta con una laminadora para realizar dicho proceso y considerando que el Mg presenta una estructura hexagonal compacta, es difícil que éste sea trabajado en frío, por lo que es necesario emplear un conformado en caliente para incrementar la ductilidad.

A continuación se explicarán algunos detalles importantes sobre este proceso de conformado.

### **1.6.1 LAMINADO EN CALIENTE**

El laminado en caliente para las aleaciones AZ es uno de los procesos más utilizados, por tal motivo existen diversos trabajos donde se encuentran algunos parámetros de referencia. En particular las condiciones de laminado se basaron en los resultados obtenidos por Molina [11].

El rango de temperatura más adecuada para las aleaciones AZ31, se ha reportado que varía entre los 300 y 450 °C; sin embargo, se debe de tener cuidado con la elección de la deformación aplicada, ya que si existe una tasa de deformación elevada puede favorecer al endurecimiento del material y por lo tanto disminuye la capacidad para deformarse plásticamente [11].

Al realizar un trabajo en frío a bajas tasas de deformación en el Mg y sus aleaciones, se llega a dar la formación de maclas [45] [46]. Este mismo fenómeno se ha observado en un laminado en caliente donde también se forman maclas en menor grado. Tal es el caso de la investigación realizada por D.L. Yin *et. al.* [47] donde se reportó que en un laminado en caliente de una aleación AZ31 existe la presencia de maclas, las cuales se encuentran cruzándose entre sí en diferentes orientaciones. Asimismo, al existir un incremento en la velocidad de deformación, se aumenta la cantidad de maclas. Como se puede observar independientemente del trabajo de la

aleación, ya sea en frío o en caliente, puede existir la formación de maclas, por lo tal motivo, se puede recurrir a realizar un tratamiento térmico con el propósito de eliminarlas totalmente o disminuir considerablemente su presencia.

Un tratamiento térmico que es utilizado para eliminar las maclas en las aleaciones base Mg es el recocido, el cual permite obtener granos libres de esfuerzo. En este tratamiento existen tres etapas importantes las cuales se mencionan a continuación: La recuperación consiste en liberar la energía interna almacenada como energía de deformación; en la recristalización se produce una nueva microestructura con granos finos equiaxiados libres de deformación; y en el crecimiento de grano se da una migración de los límites de grano, en donde unos granos crecen a expensas de otros. En la Figura 1.2 se muestran las tres etapas del recocido [19], [18].

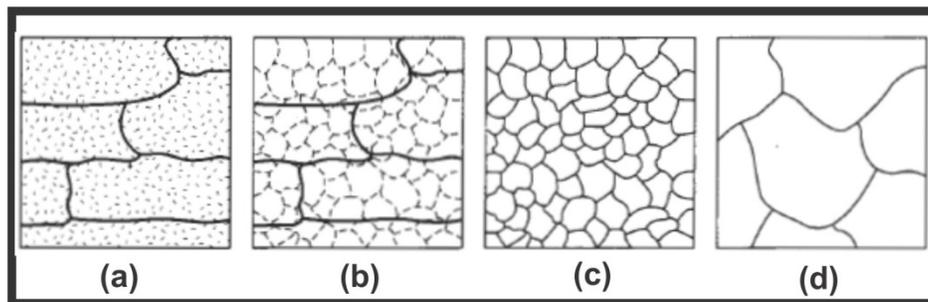


Figura 1.2 Efecto de la temperatura de recocido sobre la microestructura de trabajos en frío: (a) trabajo en frío, (b) después de la recuperación, (c) después de la recristalización y (d) después del crecimiento de grano [18].

Las etapas antes mencionadas también pueden ser observadas en los procesos de laminación en caliente; por lo tanto, es necesario tener el control adecuado de los parámetros de temperatura, velocidad y porcentaje de deformación, esto es con el propósito de controlar el tamaño de grano [19].

Diversos estudios señalan que al realizar un laminado en caliente en una aleación base magnesio se puede observar refinamiento de grano, provocado por la recristalización del material, lo cual da como resultado una mejora en el comportamiento mecánico de dichas aleaciones [7], [48], [24], [45], [49].

## 1.7 PROPIEDADES MECÁNICAS

Dependiendo de la aplicación donde será utilizado el material, es importante proporcionar las propiedades mecánicas adecuadas al material. El caso de la aleación AZ31 no es la excepción; por lo tanto, se requiere de modificaciones microestructurales que contribuyan de manera adecuada a las propiedades mecánicas de esta aleación.

Como ya se ha mencionado en las secciones anteriores, se puede lograr una modificación en el comportamiento mecánico mediante la adición de elementos impurificantes, tratamientos térmicos y el conformado del material. Con estas modificaciones se pueden encontrar, en el Mg y sus aleaciones, valores de resistencia a la tensión que varían de 160-365 MPa y pueden presentar un módulo elástico de 45 GPa aproximadamente [50].

En la Tabla III se pueden observar valores de algunas propiedades mecánicas para la aleación AZ31 tales como: de resistencia a la tensión, límite elástico y elongación máxima. Además, se muestran algunos de los diferentes métodos de fabricación por las cuales son conformadas.

**Tabla III Propiedades mecánicas de las aleaciones AZ31.**

Propiedad		Resistencia a la tensión	Límite elástico	Elongación Máxima	Referencia
Unidad		MPa	Mpa	%	[12]
AZ31	Comercial	220-290	125-220	8-21	[12]
	Tratamiento térmico de recocido	221-275	...	12	[12]
	Laminada a una temperatura de 300°C, con 20% de reducción por paso y con un tratamiento térmico de recocido de 400°C por 10 min.	276.81+1.3	188.95+6	17.10+2	[9]
	De fundición	220.2	109.2	45.7	[6]
	Homogeneizada a 385°C por 12hrs y extruida.	208.3	136	29.7	[6]
	Precalentada a una temperatura de 200°C por 30 minutos y extruida	337	205	23.9	[51]

En el caso de que una aleación AZ31 sea utilizada como implante ortopédico es muy importante tener el conocimiento del módulo de elasticidad. Éste es un factor elemental para que se pueda dar la osteointegración. Si se llega a emplear un material con un módulo elástico elevado provocaría una baja estimulación para el crecimiento de hueso nuevo [39]. En los metales utilizados en las aplicaciones médicas se encuentra el titanio (Ti), el acero inoxidable y las aleaciones Co-Cr (Cobalto-Cromo), los cuales presentan un módulo elástico relativamente alto en comparación al hueso humano (ver Tabla IV) [6], [14].

Por lo tanto se busca utilizar nuevos materiales con propiedades mecánicas mas cercanas al hueso humano. Tal es el caso del Mg y sus aleaciones, ya que estos presentan módulos elásticos que van de los 40 a los 50 GPa encontrándose muy cerca de los valores con los que cuenta el tejido óseo, los cuales van de 10-30 GPa [39].

**Tabla IV Propiedades mecánicas de diferentes tejidos óseos en comparación con diferentes materiales utilizados como implantes.**

Propiedad	Resistencia a la tensión	Límite elástico	Módulo de elasticidad	Elongación Máxima	Referencia
Unidad	MPa	Mpa	GPa	%	
Hueso cortical	35-283	104.9-114.3	5-23	1.07-2.10	[13]
Hueso esponjoso	1.5-38	-	1.57-10	-	[13]
Alecciones base Ti	830-1025	760-880	110-117	12	[14], [13]
Aleaciones Co-Cr	600-1790	240-1585	230	8-50	[14] [52]
Acero inoxidable	505-860	195-690	189-205	12-40	[14] [52]
AZ31 extruida	235	125-135	45	7	[13]

Para mantener las propiedades mecánicas deseadas, es importante considerar la degradación que puede llegar a presentar el material. En la aleación AZ31, la velocidad de corrosión es un factor importante que debe ser controlado. El material puede sufrir una disminución en sus propiedades mecánicas a través del tiempo en ambientes agresivos como lo puede ser el organismo humano. Siendo así la corrosión el principal enemigo de las propiedades mecánicas en este tipo de aleaciones.

---

## 1.8 CORROSIÓN

Debido a su baja densidad, buena disipación del calor y buena capacidad de amortiguamiento mecánico, el Mg y sus aleaciones están siendo utilizados en diferentes aplicaciones como ya antes se ha mencionado; sin embargo, éstas aleaciones tienden a formar una película delgada con una relación de Pilling-Bedworth<sup>1</sup> aproximada de 0.81 cuando se encuentran en contacto con el aire. Lo anterior indica que el material favorecerá la formación de óxidos no protectores. El resultado es una alta susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones base Mg [1].

Existen diversos estudios donde buscan la forma más adecuada de controlar la velocidad de corrosión de las aleaciones base Mg. Entre ellas se pueden encontrar investigaciones donde emplean diferentes elementos aleantes con el propósito de generar nuevos compuestos que permitan la formación de nuevas fases que favorezcan a mejorar la velocidad de corrosión del Mg y sus aleaciones [1], [5].

La alta actividad química y los contenidos de impureza que presentan las aleaciones base Mg son factores que afectan la resistencia a la corrosión de dichas aleaciones. Como se mencionó anteriormente en la Tabla II Elementos aleantes para las aleaciones base Mg, se pueden observar los efectos que tienen algunos elementos en la velocidad de corrosión.

En el caso de las aleaciones Mg-Al, existen estudios donde muestran que al variar la concentración del Al en el material puede ser modificada la resistencia a la degradación de las aleaciones Mg. Por ejemplo, estudios previos mencionan que las aleaciones AZ31 al presentar la fase  $\beta$  exhiben dos efectos en la corrosión; funcionando ya sea como barrera o como cátodo galvánico. A menor cantidad de Al, menor volumen de fase  $\beta$ ; aquí se considerara como cátodo a dicha fase provocando una mayor corrosión en la fase  $\alpha$ . Y si el material presenta una mayor concentración de Al, este se comportará como una barrera anódica que inhibirá la corrosión de la aleación [5], [53]. Sin embargo, Cheng *et. al.* [15] realizaron un estudio donde muestran el efecto del Al en aleaciones AZ31 y AZ91. De esto se logró mostrar que al tener un mayor contenido de Al la resistencia a la corrosión disminuye ya que este elemento permite la formación de mayor cantidad de la fase  $\beta$  y por lo tanto se genera una celda micro-galvánica con la matriz dando como resultado que la corrosión de la aleación AZ91 sea menor a la AZ31. Por lo tanto podemos observar que aún no se define de una forma clara cuál sería el efecto de la fase  $\beta$  en las aleaciones AZ.

Además de tener el conocimiento de la química del material y conocer el efecto de la misma en la velocidad de corrosión, también se pueden utilizar distintos tipos de conformado como un método para modificar la microestructura del material y así poder controlar la velocidad de corrosión. Existen diversas investigaciones que tratan los temas de diferentes procesos de conformado del Mg y sus aleaciones, en las cuales se puede encontrar: laminado en frío o en caliente, extrusión en caliente, ECAP, entre otros. En éstos estudios se observa cómo los diversos parámetros utilizados pueden llegar a afectar a la microestructura (tamaño de grano)

---

<sup>1</sup> Mide el volumen del óxido formado por el del metal consumido.

$$P.B. = \frac{\text{vol. del óxido formado}}{\text{vol. del metal consumido}}$$

Si P.B. < 1; se forman óxidos no protectores, suelen ser porosos.

Si P.B. > 2; se forman óxidos no protectores, aumenta el volumen, las tensiones internas y hacen que el óxido tienda a romperse.

Si 1 < P.B. < 2; se forman óxidos protectores.

---

del material y con esto conocer el comportamiento de velocidad de corrosión en el mismo [54], [1], [55].

El efecto que presenta el tamaño de grano en el Mg y sus aleaciones juega un rol importante, ya que ha sido propuesto que al contar con una gran cantidad de límites, en las aleaciones base Mg, se exhibe una barrera que retarda la corrosión [1], [56], [57], [58], [54]. Sin embargo, dicha explicación es contradictoria a lo conocido ya que los límites de grano en las aleaciones son un punto preferente de ataque para la corrosión [1], [56].

Como se ha podido observar, el modificar la microestructura del material, ya sea utilizando elementos aleantes o tratamientos termo-mecánicos, se puede controlar la velocidad de corrosión. No obstante, existen más investigaciones en las cuales emplean técnicas donde se recubre la superficie del material, algunos ejemplos de estos son: los recubrimientos superficiales con fosfato de calcio, polímeros como poliácido láctico (PLA), técnica de anodización, deposición en aerosol de compuestos de hidroxiapatita y quitosano, entre otros [56] [59] [60] [61] [62] [63] [64], [65].

Una vez ya estudiada la corrosión, las propiedades mecánicas y los tratamientos térmicos en las aleaciones AZ31, es importante revisar la biocompatibilidad que este sistema presenta, ya que con este estudio se conocerá si las muestras podrían ser empleadas en aplicaciones médicas.

## **1.9 ESTUDIOS PRELIMINARES DE BIOCOMPATIBILIDAD**

Como se puede observar la baja resistencia a la corrosión que presentan las aleaciones base Mg, ha provocado que este material no sea tan utilizado en diversas aplicaciones. No obstante, ésta baja resistencia a la degradación que presentan las aleaciones Mg ha sido un tema importante de investigación.

Las aleaciones base magnesio, al ser biodegradables, ofrecen una gran ventaja en comparación a los biomateriales antes utilizados, ya que esto permite que se evite una segunda cirugía; las aleaciones de Mg al irse degradando favorecen que las células se regeneren dentro del material. Gracias a estas ventajas que presentan estas aleaciones pueden ser utilizadas como implantes óseos o stens biodegradables, ya que además de presentar esta propiedad es un material biocompatible, de baja densidad y presenta propiedades mecánicas adecuadas para ser utilizadas en estas aplicaciones [60].

Sin embargo, es importante tener un control en la velocidad de degradación de la aleación AZ31, ya que el material debe mantener sus propiedades mecánicas intactas para asegurar la restauración del tejido óseo, además de tener un control en la liberación de los iones o partículas del material, ya que estas pueden provocar reacciones alérgicas o inflamación en el organismo. Un ejemplo de esto es el caso del Al, ya que es importante tener un control en la cantidad de iones liberados, debido a que si se tiene un exceso de estos puede empeorar la mineralización del hueso, provocando así que se retarde la formación del mismo en el implante. Además que se tiene el conocimiento que el aluminio es considerado como neurotóxico. (*invitro degradation* Mg-Zn-Zr). [2], [13].

El Mg y sus aleaciones además de ser biodegradables han atraído la atención, para ser utilizadas en aplicaciones médicas, por su densidad que va desde 1.74 hasta 2.0 gr/cm<sup>3</sup>, valores que son muy parecidos a los del hueso (1.8 a 2.1 g/cm<sup>3</sup>) [2], [13]. Otro punto importante es que el magnesio es esencial para el organismo, ya que el cuerpo humano almacena alrededor de 25gr de Mg, donde aproximadamente la mitad está contenido en el tejido óseo [14] .

---

## 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES

Para poder llevar a cabo el presente estudio, fue necesario fabricar la aleación AZ31, la cual está compuesta por 3% en peso de Al, 1% de Zn y el resto corresponde al Mg. La misma fue empleada como aleación base, a la cual se le añadió 0.15% y 0.75% en peso hafnio (Hf) respectivamente. Por lo tanto, fueron obtenidas 3 aleaciones las cuales fueron llamadas: AZ31, AZ31+0.15%Hf y AZ31+0.75%Hf.

En la Tabla V se pueden observar los pesos calculados, de los elementos presentes en cada aleación, para obtener muestras con 150 gr.

Tabla V Pesos utilizados en la fusión de cada uno de los elementos.

Nombre	Peso en gamos (gr)			
	Magnesio (Mg)	Aluminio (Al)	Zinc (Zn)	Hafnio (Hf)
AZ31	144	4.5	1.5	0
AZ31+0.15%Hf	143.775	4.5	1.5	0.225
AZ31+0.75%Hf	142.875	4.5	1.5	1.125

Al contar con el material previamente pesado, se continuó con el proceso de fusión para cada una de las aleaciones. En seguida se describirá el procedimiento empleado para la fabricación de cada uno de los sistemas.

### 2.2 ELABORACIÓN DE LA ALEACIÓN: FUNDICIÓN

La fabricación de la muestra se realizó en dos pasos: el primero consistió en elaborar dos aleaciones maestras con los porcentajes de Hf antes mencionados, para esto fue necesario utilizar un porcentaje en peso de 80%Al-20%Hf; y en el segundo paso se elaboraron las tres aleaciones con todos los elementos faltantes para la obtención de cada uno de los sistemas antes mencionados.

En la siguientes subsecciones se describirán cada una de las fundiciones realizadas en este trabajo.

#### 2.2.1 ALEACIÓN MAESTRA

Para llevar a cabo la fabricación de la aleación maestra se utilizaron los porcentajes en peso de 80%Al-20%Hf, esto con el propósito de bajar el punto de fusión del Hf. Los elementos previamente pesados con estas proporciones fueron introducidos en un horno de arco eléctrico como se puede observar en la Figura 2.1. Posteriormente, se realizaron purgas con el fin de mantener el horno sin presencia de oxígeno y así poder evitar la oxidación de los materiales. Dichas purgas consisten en hacer vacío y después a éstos inyectar gas argón (Ar) de ultra alta pureza en el horno. El resultado es un atmósfera inerte y controlada. Al contar con estas características se continuó con el proceso de fundición generando un arco eléctrico entre dos

electrodos presentes en el horno. El arco eléctrico formado tocó primero al material de sacrificio (titanio) para asegurar, con la fusión del mismo, la eliminación del oxígeno en el horno y posteriormente se continuó con la fusión de las aleaciones maestras.

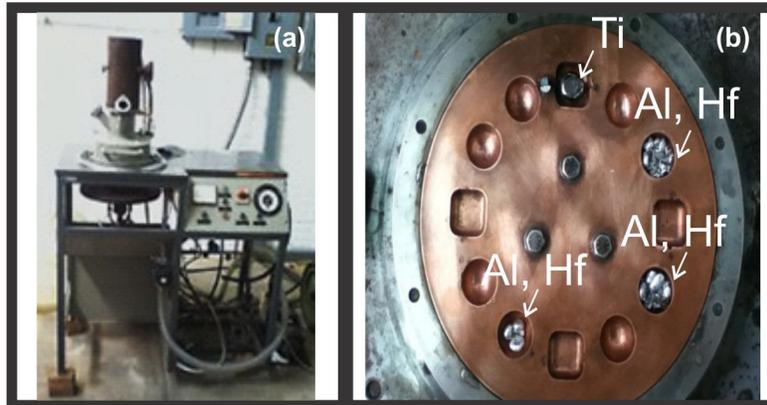


Figura 2.1 (a) Horno de Arco Eléctrico, (b) Interior del Horno de arco eléctrico.

### 2.2.2 ALEACIÓN AZ31 CON Hf

Al término de la fabricación de las aleaciones maestras se continuó con la fundición de los sistemas, AZ31, AZ31+.15%Hf y AZ31+.75%Hf, los cuales fueron elaborados en un horno de inducción marca Leybold-Heraeus (Figura 2.2).

Para llevar a cabo la fusión, dentro de un crisol de grafito, se colocaron las aleaciones maestras junto con los elementos faltantes (Mg, Zn). Se preparó el horno de inducción realizando varias purgas como se mencionó anteriormente. Al término de la fusión del material se procedió a colarlo en una lingotera precalentada (Figura 2.2) la cual fue colocada dentro del horno con el propósito de mantener el material fundido dentro de una atmósfera controlada por gas Ar. Posteriormente, al contar con el material en forma de lingote, se continuó con un tratamiento térmico de homogeneizado.



Figura 2.2 Horno de inducción y lingotera.

---

### 2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZADO

Las tres aleaciones obtenidas de fundición fueron tratadas térmicamente con un homogeneizado con el propósito de disolver partículas intermetálicas que se encuentran en los límites de grano y así poder trabajar posteriormente con una mayor facilidad el material en estudio [42].

Tomando en cuenta los trabajos previos reportados en la literatura se decidió llevar a cabo el tratamiento térmico de homogeneizado en un horno de resistencias eléctricas tipo mufla (Figura 2.3). en el cual se utilizó una temperatura de 400°C por un tiempo de 24 horas y con una atmósfera controlada con gas Ar y al término de éste tiempo se dejaron enfriar los materiales a una temperatura ambiente.

Contando ya con materiales que pueden ser trabajados con mayor facilidad, se procedió a realizar un laminado en caliente a cada una de las aleaciones.



Figura 2.3 Mufla de resistencias eléctricas.

### 2.4 LAMINADO EN CALIENTE

El proceso de laminación se llevó a cabo en una laminadora dual reversible marca Chicago Gear D.O. James (Figura 2.4). El laminado en caliente, para cada uno de los sistemas se realizó utilizando una velocidad de rolado de 5rpm, con un porcentaje de deformación de 15% por paso, hasta obtener aproximadamente 2mm de espesor en la muestra. Cada una de las aleaciones fueron precalentadas a una temperatura de 350°C por un tiempo de 30 minutos y posteriormente entre cada paso se repitió dicha operación precalentando el material por periodos de 15 min. Asimismo al término de la última etapa de laminado el material se dejó enfriar a una temperatura ambiente.



Figura 2.4 Laminadora dual reversible.

En la Tabla VI se presentan las medidas experimentales y teóricas de cada una de las aleaciones en forma de lámina; también se puede observar la deformación obtenida después de cada paso de laminación donde se puede observar que todos los sistemas estudiados presentaron una deformación total de 75 %.

Los materiales previamente laminados fueron analizados por microscopia óptica, lo cual permitió realizar un estudio de la microestructura de cada una de las muestras y así en base a los resultados obtenidos por ésta técnica se tomó la decisión de realizar un tratamiento térmico de recocido de relevado de esfuerzos. En la siguiente sección se describirá como se llevó a cabo dicho tratamiento.

**Tabla VI Datos de control para el proceso de laminación para las aleaciones AZ31.**

<b>AZ31</b>				
<b>Paso</b>	<b>Medida teórica [mm]</b>	<b>Medida experimental [mm]</b>	<b>Reducción [mm]</b>	<b>Deformación [%]</b>
1	8.1	8.1	1.215	
2	6.885	6.846	1.0269	15.48148
3	5.8191	5.722	0.8583	16.41835
4	4.8637	4.872	0.7308	14.85495
5	4.1412	4.155	0.62325	14.71675
6	3.53175	3.48	0.522	16.24549
7	2.958	2.94	0.441	15.51724
8	2.499	2.02	0.303	31.29252
<b>AZ31+15Hf</b>				
<b>Paso</b>	<b>Medida teórica [mm]</b>	<b>Medida experimental[mm]</b>	<b>Reducción [mm]</b>	<b>Deformación [%]</b>
1	7.785	7.785	1.16775	
2	6.61725	6.6	0.99	15.22158
3	5.61	5.55	0.8325	15.90909
4	4.7175	4.72	0.708	14.95495
5	4.012	3.95	0.5925	16.31356
6	3.3575	3.325	0.49875	15.82278
7	2.82625	2.79	0.4185	16.09023
8	2.3715	2.29	0.3435	17.92115
9	1.9465	1.94	0.291	15.28384
<b>AZ31+75Hf</b>				
<b>Paso</b>	<b>Medida teórica [mm]</b>	<b>Medida experimental[mm]</b>	<b>Reducción [mm]</b>	<b>Deformación [%]</b>
1	7.6	7.6	1.14	
2	6.46	7.495	1.12425	1.381579
3	6.37075	6.51	0.9765	13.14209
4	5.5335	5.49	0.8235	15.6682
5	4.6665	4.7	0.705	14.3898
6	3.995	3.915	0.58725	16.70213
7	3.32775	3.29	0.4935	15.96424
8	2.7965	2.782	0.4173	15.44073
9	2.3647	2.39	0.3585	14.09058
10	2.0315	1.93	0.2895	19.24686

---

## **2.5 TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECOCIDO**

Con el propósito de eliminar los esfuerzos internos de cada uno de los materiales obtenidos del laminado en caliente, se llevó a cabo un tratamiento térmico de recocido. Para este estudio fueron empleados los parámetros obtenidos por Oscar Molina [11]. Para efectuar dicho tratamiento fue utilizado el horno tipo mufla en donde se colocaron cada una de las láminas y se elevó la temperatura a 350°C por un tiempo de 1000s.

El material obtenido después de éste tratamiento térmico fue preparado para cada una de las técnicas de caracterización que se describen en la siguiente sección.

## **2.6 CARACTERIZACIÓN**

A continuación se describirán cada una de las metodologías empleadas para poder realizar las diferentes técnicas de caracterización, así como también, las formas de preparación que deben de tener los materiales para ser analizados.

### **2.6.1 PREPARACIÓN METALGRÁFICA: DESBASTE, PULIDO Y ATAQUE QUÍMICO DE MUESTRAS**

#### **Desbaste y Pulido**

Para realizar el estudio, por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis químico por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), difracción de Rayos X y pruebas electroquímicas, fue necesario llevar a cabo un desbaste y un pulido de las muestras. Para ello, las láminas obtenidas fueron cortadas con dimensiones de 2 X 2 cm. Posteriormente se les realizó un desbastado con lijas de carburo de silicio del número 400, 600, 1500 y 2000. Consecutivamente, fueron pulidas hasta obtener un acabado espejo, para ello se utilizó alúmina de 0.5 µm.

Para poder analizar las muestras con MO, MEB y EDS, fue necesario realizar un ataque químico después de que la muestra se encuentra pulida, este ataque permite observar la microestructura presente en las aleaciones.

#### **Ataque de químico**

Las muestras previamente pulidas, fueron atacadas por un tiempo de 10 a 15 segundos con una solución química la cual contiene 20ml de ácido acético, 1ml de ácido nítrico, 60ml de etilenglicol y 20ml de agua. Esto con el propósito de revelar la microestructura presente en cada una de las aleaciones.

### **2.6.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)**

Es importante tener el conocimiento de la microestructura presente en cada una de las aleaciones, es por ello que se utilizó la microscopía óptica. Para esto después de que las muestras fueron atacadas se procedió a observarlas en un microscopio óptico marca Olympus Vanox, en el cual se tomaron imágenes de cada uno de los sistemas con el propósito de analizarlas. Para esto fue utilizado el programa Carnoy®, el cual permite cuantificar el tamaño de diámetro de cada grano visible.

En el estudio de las muestras fue necesario seleccionar 3 imágenes de cada una y posteriormente medir los diámetros de cada grano que gracias al ataque se pudo delimitar. Al

---

contar con los datos de cada aleación, se realizó un histograma con el propósito de mostrar la distribución de los tamaños promedio de diámetro de grano obtenidos para cada una de las muestras.

Consecutivamente, se realizó un estudio con microscopía electrónica de barrido y microanálisis químico por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X para, de esta forma, poder determinar las fases presentes en la aleación, ya que MO no permite identificarlas con facilidad.

### **2.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)**

Cada una de las muestras, previamente pulidas y atacadas, fueron analizadas con las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis químico por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS). Dichas técnicas permiten observar la morfología microestructural presente en cada sistema, así como también conocer la distribución de fases en el material, además que al emplear el EDS se puede realizar un análisis químico, lo cual, sirve como un apoyo para conocer la composición de cada material, mostrando los elementos que componen cada fase presente en el mismo.

Complementando los datos obtenidos por el EDS y conjuntamente confirmar las fases que se pueden encontrar en cada aleación, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X.

### **2.6.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

Con el propósito de conocer las fases presentes en cada una de las aleaciones se utilizó difracción de rayos X. Para poder llevar a cabo esta técnica fue necesario que las aleaciones fueran cortadas y preparadas como se menciona en la sección PREPARACIÓN METALOGRAFICA: DESBASTE, PULIDO . Esta metodología permite que el material presente una superficie completamente plana, además de evitar la presencia de óxidos en la superficie de la muestra.

Consecutivamente, los materiales fueron analizados en un difractómetro de rayos X modelo Bruker D8 y se utilizó una radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) a 35Kw y 25 mA, con un barrido de  $15^\circ$  a  $90^\circ$  con tamaño y tiempo de paso de  $0.017^\circ 2\theta$  y 155.7 segundos, respectivamente.

Con las técnicas de caracterización antes mencionadas, se pueden determinar las fases con las que cuentan las aleaciones, así como también, la distribución que éstas pueden llegar a presentar. Lo cual es importante tener en cuenta, ya que ello llega a modificar las propiedades mecánicas de los materiales.

### **2.6.5 PRUEBAS MECÁNICAS**

El objetivo principal del ensayo de tracción es obtener información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad de un material. Para esto, a la muestra, se le aplica una carga uniaxial a una velocidad constante, hasta llegar a la fractura de la misma [19] [18] [66].

Los datos obtenidos por éste ensayo permiten hacer una comparación de la aleación base con las muestras que contiene Hf y así poder determinar el efecto que presenta dicho elemento en las propiedades mecánicas de los sistemas en estudio.

A continuación se muestran los pasos que se siguieron para llevar a cabo el ensayo de tracción para cada una de las aleaciones.

### 2.6.5.1 FABRICACIÓN DE PROBETAS

Posterior al tratamiento térmico de recocido, se continuó con la fabricación de las probetas, 3 por cada sistema de estudio, esto con el propósito de ser utilizadas en el ensayo de tracción. Para ello, fue empleado un equipo de control numérico computarizado (CNC), en el cual se utilizó la geometría mostrada en la Figura 2.5. Posteriormente, a cada una de las probetas se les colocó una galga extensométrica, esto con la finalidad de obtener los datos de las microdeformaciones que presentó cada aleación.

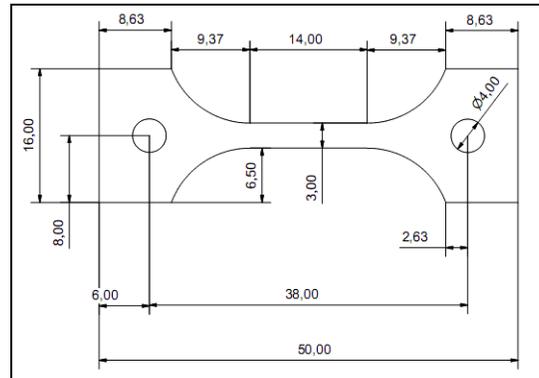


Figura 2.5 Plano de probeta para ensayo de tracción.

### 2.6.5.2 INSTRUMENTACION DE GALGAS EXTENSOMÉTRICAS

Las galgas extensométricas son dispositivos utilizados con el fin de medir la deformación directamente sobre la muestra; esto se puede realizar ya que al deformar la probeta con la galga pegada sobre ella esta última sufre un cambio de resistencia eléctrica asociado a una deformación y por lo tanto a un esfuerzo. Está bien establecido que el cambio en resistencia eléctrica se relaciona proporcionalmente a la deformación y esto puede ser monitoreado por un circuito eléctrico conocido como el Punteo de Wheatstone. Para medir los cambios en la resistencia, las galgas fueron conectadas en configuraciones de  $\frac{1}{4}$  de puente [67].

Para seleccionar una galga extensométrica se requiere revisar; longitud y el patrón que señalan la geometría de la muestra y revisar donde se colocará la galga para que la misma sea de fácil instalación, la serie se selecciona considerando la duración y temperatura a la que se llevará a cabo la prueba, la resistencia se encuentra en ohm ( $\Omega$ ) y el número STC corresponde al material que se está estudiando. En la Figura 2.6 se muestran cada uno de los pasos que se requieren para seleccionar una galga [68].

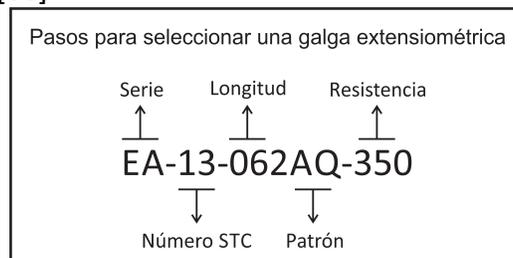


Figura 2.6 Pasos para seleccionar una galga extensométrica.

En el presente trabajo fue seleccionada la galga EA-13-062AQ-350, la cual fue colocada en la probeta siguiendo el procedimiento de pegado de galgas que se muestra en el documento No. 11127 de Micro-Measurements [69]. Posteriormente, se conectó la galga a un puente de Wheatstone modelo P3 Strain Indicator and Recorder (Figura 2.7).

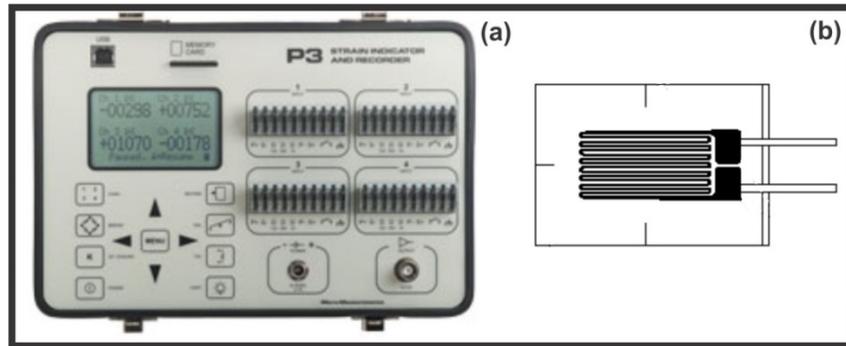


Figura 2.7 (a) Puente de Wheatstone modelo P3 Strain Indicator and Recorder, (b) Galga extensométrica.

### 2.6.5.3 ENSAYO DE TRACCIÓN

Contando ya con las probetas previamente instrumentadas, como se muestra en la Figura 2.8, se procedió a realizarles el ensayo de tracción a cada una de ellas. Dicho ensayo fue llevado a cabo en un equipo MTS modelo Minibionix 828 el cual cuenta con un controlador MTS 407 encargado de realizar la captura de datos. En el equipo fueron colocadas las probetas y se les aplicó una carga uniaxial de acuerdo a los parámetros reportados por O. Molina [11].

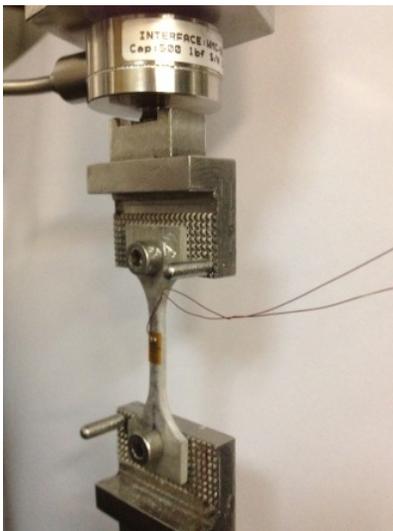


Figura 2.8 Probeta instrumentada y colocada en el equipo de ensayo de tracción.

## 2.6.6 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Como ya se había mostrado previamente en el marco teórico, las aleaciones base Mg presentan baja resistencia a la corrosión, por tal motivo es importante estudiar el efecto que mostrará el Hf en el comportamiento de la degradación de las muestras. Aunado a lo anterior, es importante tener presente dicho estudio ya que la corrosión del material puede afectar de manera significativa las propiedades mecánicas del mismo.

Para conocer el comportamiento de degradación de las aleaciones base Mg se realizaron pruebas electroquímicas de Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización (RP). Por tal motivo en la siguiente sección se dará una breve introducción para poder interpretar los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas.

### 2.6.6.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Para poder realizar estudios de la velocidad de corrosión a partir de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) es empleado un potenciostato.

El potenciostato es un instrumento electrónico el cual permite aplicar una corriente a un material y así poder controlar el potencial. Para poder realizar esta medición, se requiere de una celda electrolítica o de corrosión, en la cual es colocado un electrodo de trabajo (material en estudio), un electrodo de referencia el cual permite tener un potencial estándar conocido, un contra electrodo (grafito o platino) y además se le añade a la celda de corrosión un electrolito. Las conexiones de los electrodos en la celda de corrosión y el potenciostato se muestran en la Figura 2.9. Posteriormente, a la muestra, mediante una fuente externa, se le aplica un potencial mayor a partir del Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) lo cual permitirá que la misma se comporte como ánodo. Si a la muestra se le disminuye el potencial aplicado con respecto a su  $E_{corr}$ , ésta se comportara como cátodo. Éstas modificaciones de potencial al momento de recolectar los datos generados permiten obtener un diagrama o curva de polarización potenciostática [70] [71] [72].

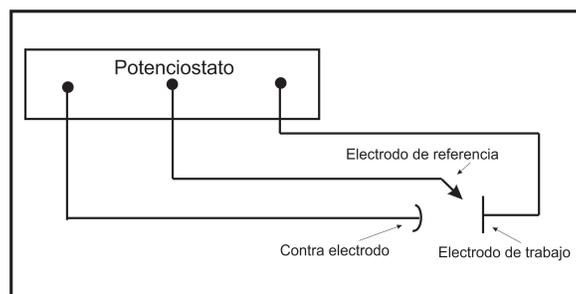


Figura 2.9 Conexiones entre los electrodos en una celda de corrosión.

### 2.6.6.2 MEDICIÓN POR EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

A principios del siglo XX en el año 1904 Julios Tafel, a partir de la ecuación de Butler-Volmer, encontró en forma experimental que el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio,  $\eta$ , a través de la relación de Tafel [73] [70]. A continuación se describe dicha relación:

$$\begin{aligned}\eta &= a + b \log i \\ a &= -2.303 B \ln i \\ b &= 2.303 B\end{aligned}\tag{1}$$

En donde  $\eta$  es el sobrepotencial,  $i$  corresponde a la densidad de corriente anódica o catódica y  $B$  es el valor de la pendiente Tafel, la cual dependiendo de la dirección de polarización corresponde a la pendiente anódica o catódica. Las pendientes Tafel están dadas por la ecuación 2.

$$B_a = \frac{2.3RT}{F} \quad B_c = -\frac{2.3RT}{F}\tag{2}$$

Las ecuaciones 2 se pueden describir en una gráfica, a las cuales, utilizando una extrapolación geométrica se logra determinar la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) y por lo tanto así se logra determinar la velocidad de corrosión de un material [74] [75]. En la Figura 2.10 se muestra en forma gráfica lo descrito por las ecuaciones anteriores.

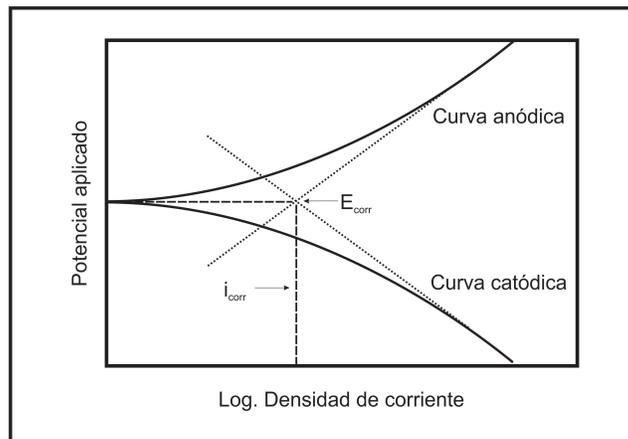


Figura 2.10 Curvas de Polarización, para realizar la extrapolación de Tafel.

---

La medición por extrapolación de Tafel nos puede permitir obtener la velocidad con que se llegan a degradar ciertos materiales; sin embargo, pueden existir algunas complicaciones para que esta técnica se lleve a cabo. A continuación se mencionan algunos casos:

1. La formación de óxidos pueden llevar o no a la pasivación del metal, lo cual llega a alterar la superficie de la muestra y por ende afecta los valores de las constantes de Tafel.
2. La disolución preferencial de un componente puede modificar la superficie del material.
3. La presencia de más de una reacción anódica o catódica (control mixto), puede complicar el modelo.

Esto representan algunas de las causas de la no linealidad de las gráficas de Tafel y por tal motivo todos los datos obtenidos deben ser utilizados con mucho cuidado. Sin embargo existe la técnica de resistencia a la polarización que puede permitir realizar mediciones para este tipo de casos [73] [71].

### 2.6.6.3 MEDICIÓN POR RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

La Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ) o la polarización lineal, se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión  $E_{corr}$  en el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga [72]. Es un método electroquímico versátil ya que permite determinar la velocidad de corrosión de elementos además de diversos materiales como hormigón y pinturas [76].

Stern y Geary desarrollaron en 1957 la siguiente ecuación la cual lleva su nombre:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

$$B = \frac{(b_a b_c)}{[2.303(b_a + b_c)]} \quad (4)$$

En donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica [76] [75].

Como se puede observar al existir la presencia de las pendientes de Tafel se podría sugerir que se realice una extrapolación. Sin embargo, de acuerdo a diversos investigadores y considerando los documentos del Dr. J Genescá, se ha determinado que la mayor parte de las pendientes se encuentran entre los 60 y 120 mV/década, por tal motivo se ha decidido definir al segundo valor como una aproximación de ambas. Esto permite obtener una  $B=26$  mV. Tanto al utilizar las pendientes reales, como el valor de  $B$  previamente mencionado, los resultados de la velocidad de corrosión serán comparables y del mismo orden de magnitud [76] [77] [75].

#### 2.6.6.4 OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Para poder obtener la velocidad de corrosión, se utiliza la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), la cual puede ser obtenida tanto en la extrapolación de Tafel y en la resistencia a la polarización. Para esto pueden emplearse las ecuaciones 5 y 6 [78]:

$$V.C = i_{corr} \times \frac{1C}{A \cdot s} \times \frac{1eq}{F} \times \frac{1mol}{n} \times P.M. \times \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

$$V.C. (mpy) = V.C. \times \frac{1 in}{2.54 cm} \times \frac{1 mpy}{1 \times 10^{-3} in} \times \frac{3600 s}{1 hr} \times \frac{24 h}{1 dia} \times \frac{365 dias}{1 año} \quad (6)$$

En donde:

$i_{corr}$  = Corriente de corrosión (A)

B= 26 mV

Rp= Resistencia a la polarización (Ohm)

V.C.= Velocidad de corrosión (cm/s)

F=Constante de Faraday (96500 C)

n= Numero de equivalentes electroquímicos (eq/mol)

P.M.= Peso molecular del material (gr/mol)

P = Densidad del material (gr/cm<sup>3</sup>)

Área = área de exposición de trabajo (cm<sup>2</sup>)

Contando con el conocimiento de cada una de las técnicas, utilizadas en este estudio, para medir la velocidad de corrosión. Se continuará a describir la metodología utilizada para llevar a cabo pruebas del estudio de corrosión para las aleaciones AZ31 con Hf.

#### 2.6.6.5 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA REALIZAR LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Para conocer la degradación que presentará cada uno de los sistemas en estudio, las muestras AZ31, AZ31+0.15 %Hf y AZ31+0.75 %Hf fueron cortadas con dimensiones de 2cmx2cm, para continuar con el desbaste y pulido como se describió en secciones anteriores. Esto se realizó con el propósito de eliminar todos los residuos que pudieran estar en la superficie de las aleaciones, además se lavaron las muestras con isopropanol en ultrasonido.

Para realizar el estudio de la corrosión de las aleaciones, se llevaron a cabo las mediciones de extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización, en donde se utilizó un arreglo de tres electrodos, empleando un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia, electrodo de trabajo (AZ31, AZ31+0.15 %Hf y AZ31+0.75 %Hf) y un contra electrodo de grafito. Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato BioLogic modelo VMP-300 (ver Figura 2.11), empleando como electrolito 300 ml de Solución de Fosfato-Buffer (PBS). Los componentes del PBS se pueden observar en la Tabla VII.

Tabla VII Componente la Solución de Fosfato-Buffer de PBS

1X PBS buffer	
1	8 gr de NaCl
2	0.2 gr de KCl
3	1.44 gr de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
4	0.24 gr de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
5	800 ml de agua destilada H <sub>2</sub> O
6	Ajustando el pH con 7.4 HCl y H <sub>2</sub> O. Esterilizado por autoclave.



Figura 2.11 Potenciostato BioLogic modelo VMP-300.

Para realizar las curvas de polarización, se llevó a cabo un barrido a una velocidad de 0.166 mV/s, y con respecto al potencial de corrosión se utilizaron parámetros de operación de -0.2 V a 1 V.

Se tomó la decisión de analizar sólo la región anódica, ya que se observó una modificación en la superficie de las aleaciones en el momento de realizar los estudios de biocompatibilidad, lo cual de acuerdo a la literatura estudiada, al existir una modificación en la superficie de la muestra, es decir la formación de óxidos, esto puede llevar o no a la pasivación de la misma [73] [71]. Añadiendo a esto que la observación de la curva anódica permite detectar la presencia de una capa protectora en la superficie del material [22].

Por lo tanto al no existir una linealidad gráficas de Tafel, lo cual puede afectar a los valores de las constantes, se opta por obtener la velocidad de corrosión midiendo la Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) conforme a la norma ASTM G59-97 [79], con parámetros de operación de  $\pm 25$  mV con respecto al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), a una velocidad de barrido de 0.166 mV/s en donde, utilizando los datos obtenidos en  $R_p$ , se determinó la velocidad de corrosión en términos de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) usando la ecuación de Stern y Geary (ver ecuación 3). Y la velocidad de corrosión (V.C), presentada en milésimas de pulgada por año (mpy).

---

## 2.7 ESTUDIOS PRELIMINARES DE BIOCMPATIBILIDAD

Para conocer si el material es viable para ser utilizado como biomaterial es necesario realizar pruebas de biocompatibilidad. Para esto se pidió colaboración de la Dra. Cristina Velasquillo del Instituto Nacional de Rehabilitación (INR).

Ya que el equipo de trabajo del INR no estaba familiarizado con el estudio de biocompatibilidad para aleaciones metálicas, fue necesario llevar a cabo diversas experimentaciones con el propósito de determinar la metodología más adecuada para conocer si las muestras son viables para ser utilizadas como biomaterial.

Para realizar las pruebas experimentales de biocompatibilidad, las aleaciones AZ31, AZ31+0.15%Hf y AZ31+0.75%Hf fueron cortadas con dimensiones de 5x5x2 mm, posteriormente se les realizó un desbaste y un pulido como se menciona en la sección 2.6.1.

Con el propósito de esterilizar las muestras empleadas en las experimentaciones, se utilizó una cabina de seguridad biológica. En ésta fueron colocados los materiales y se aplicó una radiación UV por un periodo de 30 minutos por cada cara de mayor área superficial.

A cada una de las aleaciones colocadas en la caja, se le añadió 40-60µL de medio de cultivo con 60,000 células de fibroblastos obtenidos de abdominoplastía de humano. Posteriormente, la caja de pocillos fue colocada en una incubadora durante 2hr a una temperatura de 37°C, en ambiente de 5% de CO<sub>2</sub> y una humedad relativa de 85%. Una vez transcurridas las 2h, se adicionó medio de cultivo en cada pozo hasta cubrir la aleación aproximadamente 200µL de medio DMEM-F-12 (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*). Se varió el porcentaje añadido de SFB (*Suero Fetal Bovino*) con el propósito de conocer el comportamiento del mismo en la aleación, los porcentajes utilizados fueron de 10%, 5% y 1%. La caja, con las muestras ya preparadas, fue colocada de nuevo en la incubadora, utilizando los mismos parámetros de ambiente. Con el propósito de observar la viabilidad celular, fueron utilizados los marcadores de calceína y homodímero de etidio en los días 1,3, 7 y 14.

Las aleaciones base Mg, fueron analizadas en Microscopia de Fluorescencia y Microscopia Electrónica de Barrido, en cada uno de los días que se observó la viabilidad celular.

---

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Al contar con las muestras previamente preparadas con la metodología descrita en la sección 2.6.1 se tomaron imágenes de microscopía óptica, con el propósito de realizar un análisis de cada una de las muestras. Se estudiaron los materiales obtenidos después del laminado en caliente y después del tratamiento térmico de recocido. Sumando a esto, las imágenes obtenidas, tanto antes del tratamiento térmico de recocido y después del mismo, fueron estudiadas por medio del programa Carnoy lo cual permitió cuantificar el tamaño de diámetro de algunos de los granos de la aleación, siempre cuidando obtener medidas representativas de toda la muestra. Sin embargo, al observar que existió una variación en la medición de los tamaños de diámetro de grano medidos se decidió mostrar dichos resultados en forma de histograma, lo cual permitió observar los diferentes tamaños obtenidos, así como también la cantidad de granos muestreados.

La Figura 3.1 a), c) y e) muestra cada uno de los sistemas obtenidos después del proceso de laminado en caliente; mientras que las imágenes mostradas en la Figura 3.1 b), d) y f) corresponden a la aleación con tratamiento térmico de recocido. La imagen 3-1 a) corresponde a la aleación AZ31 en la cual se puede apreciar un grano equiaxiado cuyo tamaño de diámetro predominante se encuentra entre 25 a 40  $\mu\text{m}$ , también se observa granos con mayor tamaño, sin embargo, éstos se encuentran en menor cantidad en la muestra; en la Figura 3.1 c) se observa la microestructura de la aleación AZ31+0.15%Hf, la cual presenta valores semejantes a los obtenidos para la AZ31; y en la imagen e) se muestra que la aleación AZ31+0.75%Hf presenta una microestructura en donde predomina un tamaño de grano de 35 a 42  $\mu\text{m}$ . Además, en estas figuras se logró apreciar la presencia de maclas, las cuales son provocadas por la deformación mecánica causada por el laminado.

En los materiales policristalinos, para que pueda existir una deformación homogénea sin la generación de grietas son necesarios 5 sistemas de deslizamiento independientes. Sin embargo, en el caso de las aleaciones base magnesio sólo se cuenta con 3 sistemas de deslizamiento independientes, por lo tanto, las aleaciones soportan poca deformación plástica y tienden a formar maclas [3] [4] [8]. Normalmente la formación de las mismas se da en materiales trabajados en frío, a pesar de esto en estudios previos se muestra que pueden existir maclas en materiales trabajados en caliente, tal es el caso de D.L. Yin *et. al.* [47] quienes en su trabajo, “Warm deformation behavior of hot-rolled AZ31 Mg alloy”, muestran imágenes obtenidas después de un proceso de laminado en caliente en donde se observó la presencia de maclas. En ésta publicación se propone que la aparición de las mismas podría atribuirse al incremento de la tasa de deformación.

Al observar que el material contaba con la presencia de maclas, se optó por realizar un tratamiento térmico de recocido, esto con el propósito de eliminar los esfuerzos residuales y permitir la formación de granos libres de maclas.

Se continuó con un análisis del material obtenido después de dicho tratamiento térmico por medio de imágenes obtenidas por microscopía óptica, éstas imágenes corresponden a la Figura 3.1 b), d) y f); la imagen 3-1 b) muestra la microestructura obtenida después del recocido realizado a la muestra AZ31, en ella se observan granos libres de maclas con tamaños de grano

---

predominantes cuyo diámetro va de 28 a 34  $\mu\text{m}$ ; la microestructura correspondiente a la aleación AZ31+0.15%Hf se puede observar en la Figura 3.1 d), en ella se aprecian diferentes tamaños de granos libres de deformación, en los cuales se puede notar que existen valores preferentes que van de las 20 a las 28  $\mu\text{m}$ . En la imagen f) se puede apreciar que existe una disminución en el tamaño de grano en comparación a las muestras anteriores, ésta muestra cuenta con 0.75% de Hf lo cual podría favorecer a un mayor refinamiento de grano de la muestra.

Los tamaños grano basados en el diámetro promedio obtenidos en las muestras antes del tratamiento térmico de recocido presentaron valores semejantes entre sí. Sin embargo, posterior al tratamiento térmico de recocido se notó una disminución en el tamaño de diámetro de grano, lo cual puede ser provocado durante la fase de recristalización del material en el tratamiento térmico utilizado.

En los antecedentes, de LAMINADO EN CALIENTE, se menciona que el tratamiento térmico de recocido consta de tres etapas importantes en las cuales se encuentran: la recuperación, la recristalización y el crecimiento de grano. En este proceso se permite la generación de nuevos granos, en donde se forman núcleos muy pequeños y crecen hasta que reemplazan por completo el material deformado. Dependiendo de las condiciones, temperatura y tiempo, que se le den al mismo puede existir un crecimiento de grano o bien un refinamiento del mismo. Por lo tanto, se podría deducir que los parámetros utilizados en este trabajo, para el tratamiento térmico de recocido, favorecen al refinamiento de grano causado por la recristalización del material.

Además de realizar el estudio de MO también se realizó el estudio por medio de Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS), esto con el propósito de conocer la composición de cada una de las aleaciones y así poder confirmar la presencia del Hf en cada una de las muestras.

**Antes de Tratamiento  
Térmico de Recocido**

**Después de Tratamiento  
Térmico de Recocido**

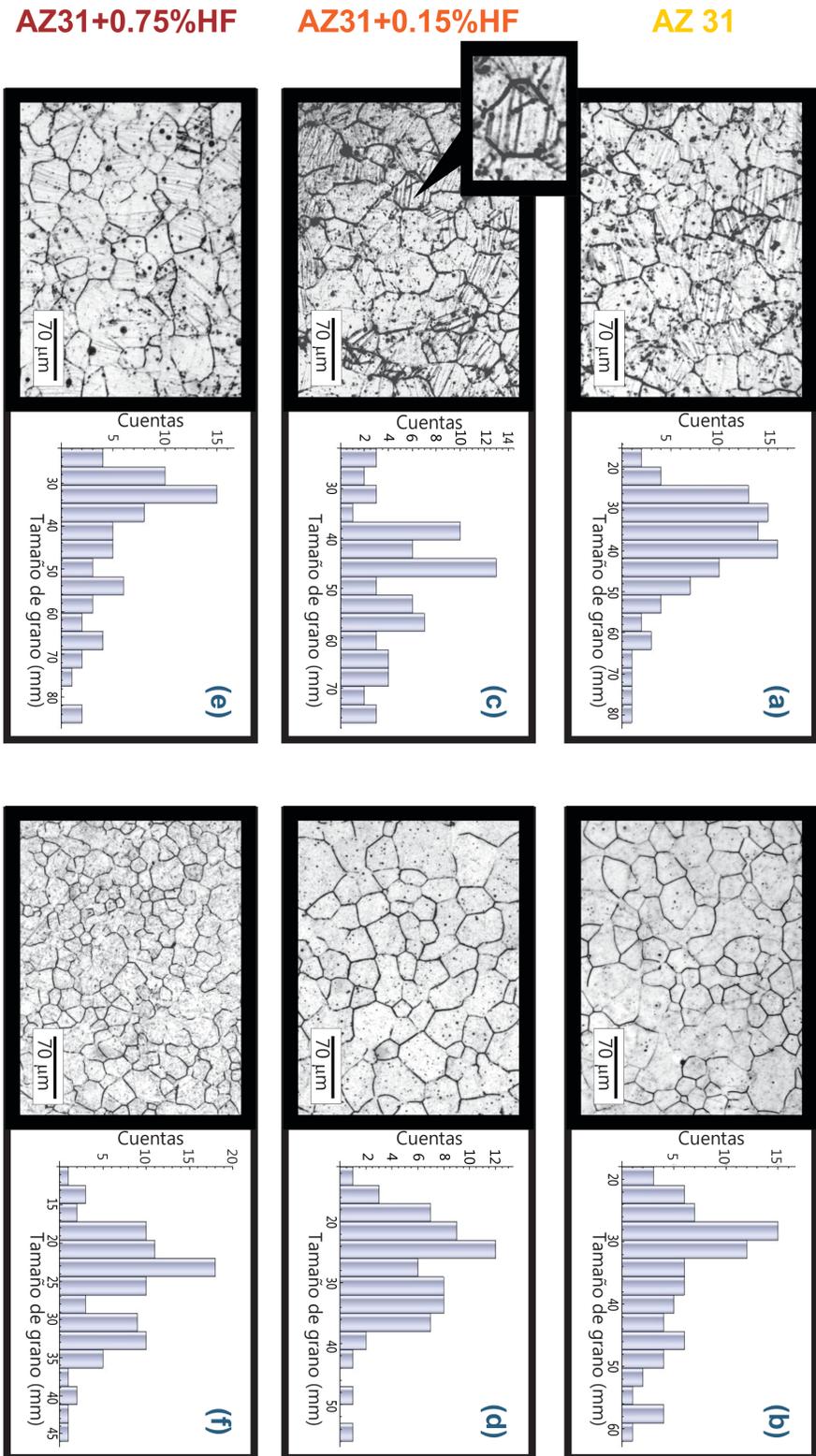


Figura 3.1. Microestructura de las aleaciones AZ1, AZ31+0.15%HF.

### 3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

La espectroscopía por dispersión de energía se realizó en un principio con el propósito de confirmar la composición química de la aleación AZ31, para lo cual la muestra fue preparada previamente de acuerdo a lo descrito en la sección 2.6. Añadiendo a esto, se observaron las muestras por medio de microscopía electrónica de barrido, con el fin de conocer la composición y distribución de los precipitados en las aleaciones.

En la Figura 3.2 se muestran los estudios obtenidos de EDS de la aleación AZ31, en los cuales se aprecia que se cuenta con una matriz rica en Mg, la cual se puede identificar por la región en color gris.

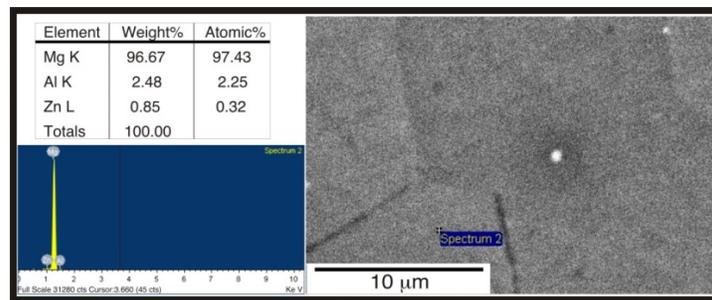


Figura 3.2 EDS y MEB de una aleación AZ31.

En otro análisis realizado, también se logró identificar la presencia de pequeñas partículas las cuales podrían ser atribuidas a la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (ver Figura 3.3). Con esto se puede confirmar que la aleación estudiada corresponde efectivamente a una AZ31 ya que los resultados son congruentes de con lo reportado en la literatura [21].

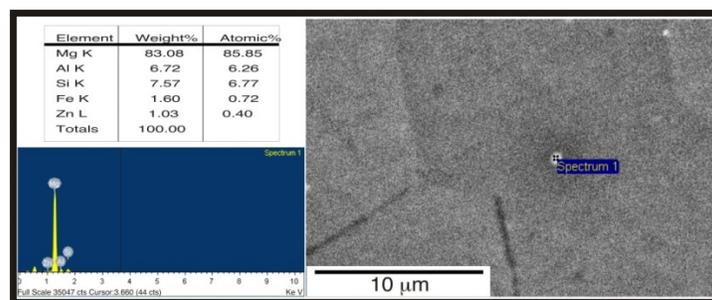


Figura 3.3 Precipitados de la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.

En las aleaciones AZ31+0.15 %Hf y AZ31+0.75 %Hf se realizó el estudio de EDS con el propósito de confirmar la existencia del hafnio dentro de la aleación AZ31.

Al estudiar la Figura 3.4 se puede observar la presencia de la fase Mg, en donde no se muestra con exactitud la presencia del Hf.

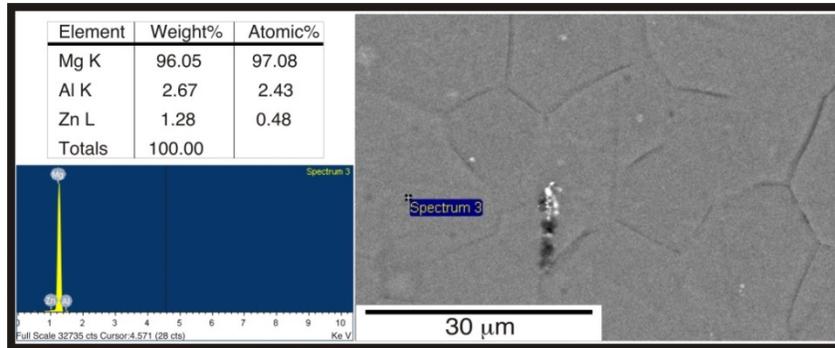


Figura 3.4 EDS y MEB de la matriz de la aleación AZ31+0.15%Hf.

Sin embargo en la Figura 3.5 se presenta el análisis por EDS de un bloque, color blanco, el cual corresponde al Hf. Se notó que alrededor de dichos bloques se encuentran pequeñas partículas correspondientes al elemento de Hf, estudiando esta distribución presente en la Figura 3.5 permite suponer que al momento de realizar el laminado a la muestra los bloques de Hf, se van quebrando y dispersando sobre la matriz de Mg. Dicho comportamiento también fue observado por Bo-Ping Zhang *et. al.* [21] en su trabajo “Preparation and characterization of as-rolled AZ31 magnesium alloy sheets”.

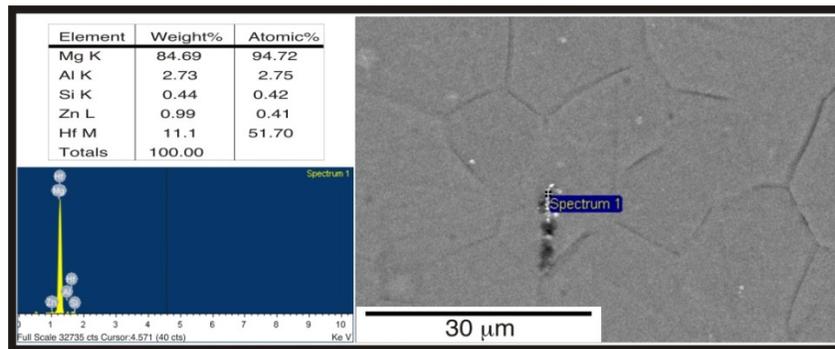


Figura 3.5 Partícula de Hf de la aleación AZ31+0.15%Hf.

Al laminar las aleaciones se presenta una deformación en el lingote, ya que existe una fuerza que permite la deformación del material, se podría suponer que las partículas del Hf se van quebrando y distribuyendo a lo largo de la matriz.

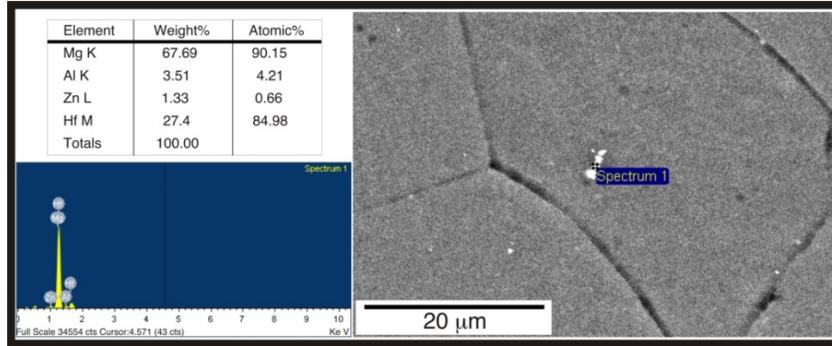


Figura 3.6 Partícula de Hf de la aleación AZ31+0.75%Hf.

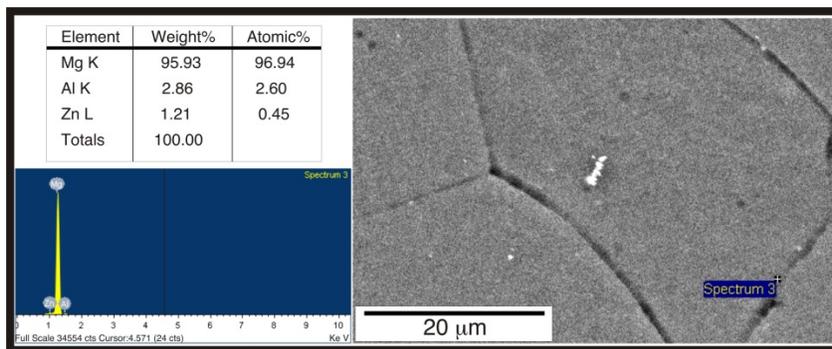


Figura 3.7 Partícula de fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> de la aleación AZ31+0.75%Hf.

Para el estudio realizado por EDS para las aleaciones AZ31+0.75 %Hf se observa en la Figura 3.6 la presencia del Hf en forma de bloque, tal como se presentó en la aleación con 0.15% de Hf, así como también se observa una deformación en el mismo. En la Figura 3.7 se analizó una partícula pequeña muy cercana al límite de grano, en esta se logra identificar los elementos correspondientes a los precipitados  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Se observan partículas semejantes a la estudiada, las cuales se encuentran la mayoría cerca a los límites de grano como lo presentan algunos autores [21].

Estos estudios obtenidos por medio de EDS sólo permiten identificar los elementos presentes en la aleación; sin embargo, para comprobar la presencia de la fase Mg,  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> o bien la formación de nuevas fases con el Hf dentro de la aleación, es necesario llevar a cabo un estudio de Difracción de Rayos X.

### 3.3 ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la Figura 3.8 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los materiales en estudio AZ31, AZ31+0.15 %Hf y AZ31+0.75 %Hf. En dicha imagen se puede observar que los picos que presentan las aleaciones coincide con la ficha JCP2 número 35-0821 la cual corresponde a la fase  $\alpha$ -Mg que presenta una estructura hexagonal compacta, además se señalan cada uno de los planos relacionados a cada reflexión. En este estudio de DRX también se logró identificar la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> que es característica de las aleaciones AZ31, dicho dato fue conseguido comparando estos resultados con los obtenidos por W.P. Li [21], [80].

Con el propósito de determinar si existió la formación de una nueva fase, fueron estudiadas las muestras con 0.15% y 0.75% en peso de Hf, en donde no se logró identificar alguna reflexión relacionada al Hf. Esto se podría deber a que dicho elemento se encuentra en pequeñas concentraciones dentro de las aleaciones, además que la técnica de DRX únicamente permite realiza un análisis global de la muestra en estudio.

Contando con la caracterización microestructural de las muestras se procedió a realizar estudios del comportamiento mecánico de las mismas, en la siguiente sección se comentarán los resultados obtenidos.

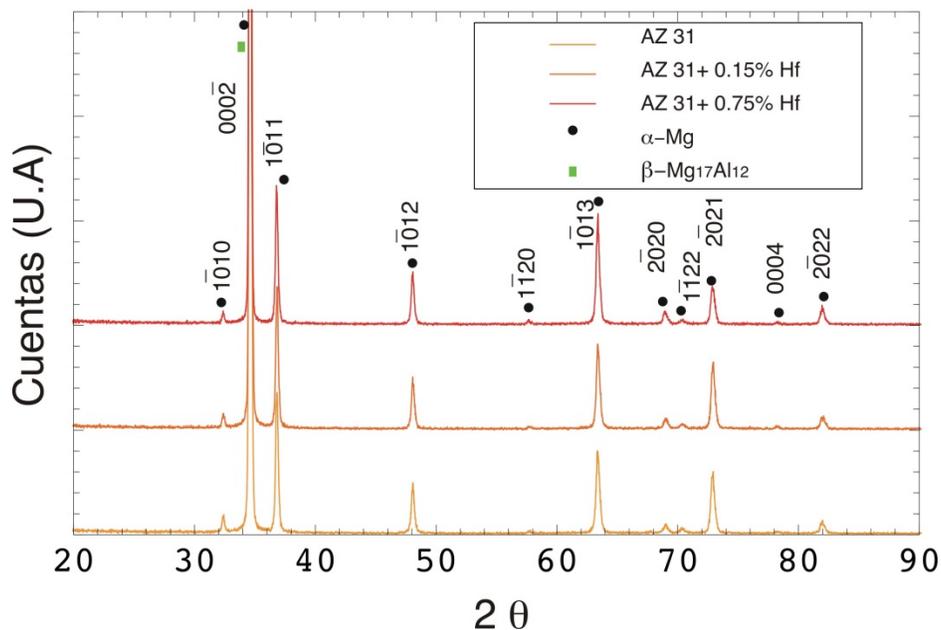


Figura 3.8 Difracción de Rayos X de las aleaciones

### 3.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Con el fin de conocer el comportamiento mecánico de las aleaciones AZ31 y AZ31+XHf, se llevó a cabo un ensayo de tracción universal y al mismo tiempo se emplearon galgas extensométricas con el fin de conocer las microdeformaciones que presenta el mismo y determinar el módulo elástico del material.

Los resultados obtenidos de dichas pruebas fueron curvas típicas de esfuerzo deformación que se muestran en la Figura 3.9 así como también de manera análoga se obtuvieron tres graficas que muestran los datos experimentales de extensometría eléctrica (Figura 3.10 a,b,c,d).

Con el propósito de facilitar el estudio del comportamiento mecánico de las aleaciones en estudio, se realizó una tabla comparativa donde se muestran Modulo de Young, esfuerzo máximo y deformación máxima (Tabla VIII).

Los datos obtenidos de este estudio permitieron conocer la influencia que presentó el Hf en las aleación AZ31, se observó que el Hf presenta una influencia directa en las propiedades mecánicas del material. Al comparar la muestra con mayor porcentaje de Hf, con las otras dos, permitió determinar que existió un incremento del 23 % en el módulo de Young en comparación a la aleación AZ31 y con respecto a la muestra con 0.15% de Hf se observó un incremento del 6%.

En el estudio del esfuerzo último a la tensión se puede ver que las aleaciones que cuentan con Hf presentan un notable incremento en comparación a la aleación AZ31. Dicho comportamiento se atribuye a que en el momento en que el material presenta un tamaño de grano menor, el límite elástico tiende a incrementar. Esto va relacionada a la ecuación de Hall-Peach ya que muestra la dependencia que existe entre el tamaño de grano y el límite elástico de un material, lo cual se puede describir mediante la siguiente ecuación:  $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$  en donde d es el diámetro medio del grano, y  $\sigma_0$  y  $K_y$  son constantes que dependen del material, por lo tanto cuando decrece el tamaño de grano el esfuerzo que presenta éste será mayor [51], [81], [6].

Sin embargo, en la deformación máxima no se observó algún cambio significativo ya que se obtuvieron porcentajes de deformación alrededor de un 6% en cada una de las muestras estudiadas.

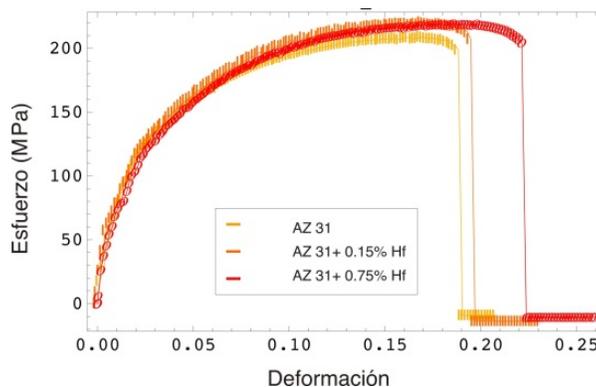


Figura 3.9 Curvas esfuerzo deformación.

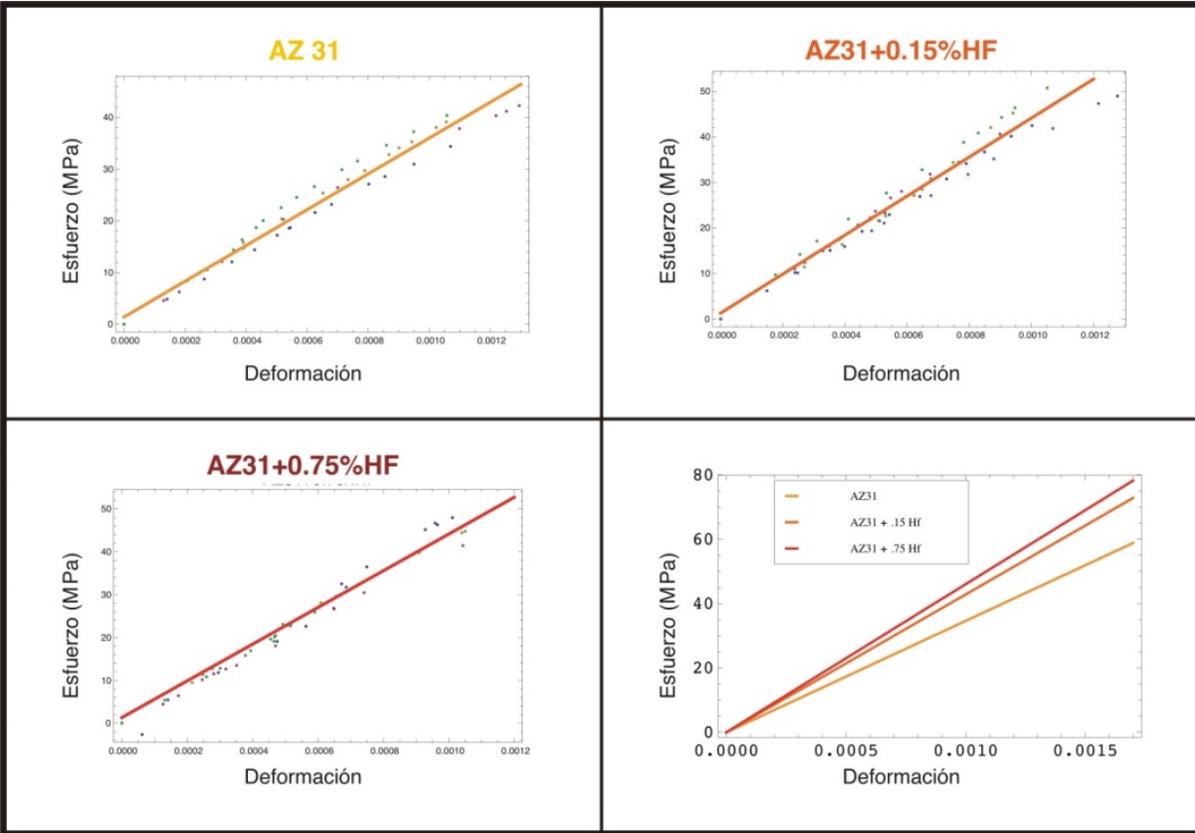


Figura 3.10 Gráficas que muestran los datos experimentales de extensometría eléctrica con los cuales fue posible determinar el módulo de Young de cada sistema

Tabla VIII Propiedades mecánicas

	AZ31	AZ31+0.15%HF	AZ31+0.75%HF
Módulo de Young (Gpa)	35 ± 0.88	43 ± 1.2	46 ± 0.87
Esfuerzo Máximo (Mpa)	210.479	218.151	216.939
Deformación Máxima	5.82%	6.1%	6.0%

## 3.5 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

### 3.5.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Al modificar el potencial de cada una de las muestras, se obtuvieron varios datos los cuales permitieron graficar una curva de polarización para cada una de las aleaciones en estudio. En la Figura 3.11 se puede notar que se obtuvo principalmente la región anódica de las aleaciones AZ31, AZ31+0.15%Hf y AZ31+0.75%Hf.

Para la curva de polarización de la aleación AZ31+0.15%Hf, se puede observar una modificación en el potencial de la muestra, lo que podría indicar una pasivación de la aleación. S. Zhang et. al. [22] en su artículo “Research on an Mg-Zn as a biodegradable biomaterial” observaron un rompimiento de potencial en la región anódica en las curvas de polarización, la lo cual indica la existencia de una capa protectora en la superficie del material. Por lo tanto se podría atribuir esta modificación de potencial a la formación de una capa, que logra proteger un poco al material.

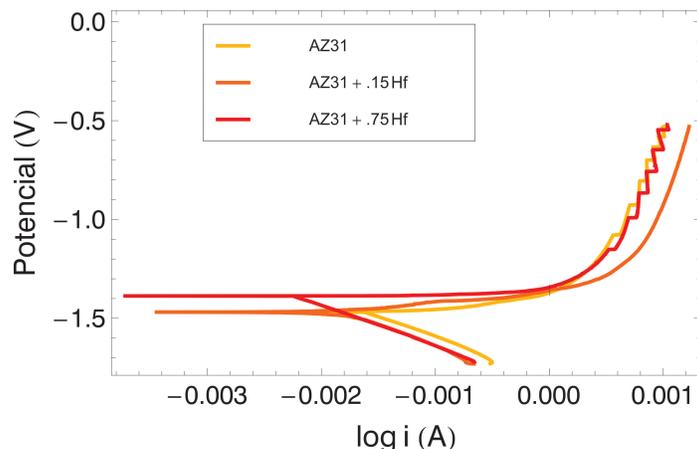


Figura 3.11 Curva de Polarización de las aleaciones AZ31, AZ31+0.15%Hf y AZ31+0.75%Hf.

Sin embargo, solo se logró comprobar la existencia de pasivación de la aleación AZ31 con un contenido con 0.15% de Hf. Para las muestras AZ31 y AZ31+0.75%Hf no se notó algún rompimiento que indique una modificación en el potencial relacionada con la modificación de la superficie de las aleaciones.

Para confirmar la existencia de la pasivación de la superficie de las aleaciones AZ31 con 0.15% y 0.75% de Hf sería necesario continuar con más estudios que profundicen en el tema. Por lo tanto, solo se podría deducir que de acuerdo a la literatura, al existir una modificación en la superficie de la muestra, es decir la formación de óxidos, esto puede llevar o no a la pasivación del material. Mostrado una de las causas antes mencionadas de la no linealidad de las gráficas de Tafel, lo cual puede afectar a los valores de las constantes de Tafel [73] [71].

Ya que por este método se corre el riesgo de no obtener valores adecuados de las constantes, se optó por realizar un estudio de Resistencia a la Polarización, con el propósito de determinar la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$ .

### 3.5.2 MEDICIÓN POR RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Para la medición de resistencia a la polarización se obtuvieron varios datos experimentales de las cuales se graficaron las curvas Rp, esto se realizó para cada una de las aleaciones base Mg, con el propósito de determinar el valor de la velocidad de corrosión de las muestras. En la Figura 3.12 se pueden observar las gráficas obtenidas para cada aleación AZ31, AZ31+0.15%Hf y AZ31+0.75%Hf.

Con el fin de calcular el valor de Rp, se procedió a linealizar cada una de las gráficas y como se puede observar en la ecuación 7, la Rp se puede determinar en función del desplazamiento del potencial, lo cual se podría definir como la pendiente de la curva linealizada [82].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

7

Los resultados calculados de resistencia a la polarización de las aleaciones AZ31, AZ31+0.15%Hf y AZ31+0.75%Hf, fueron de 215.676  $\Omega\text{cm}^2$ , 709.591  $\Omega\text{cm}^2$  y 984.348  $\Omega\text{cm}^2$ , respectivamente.

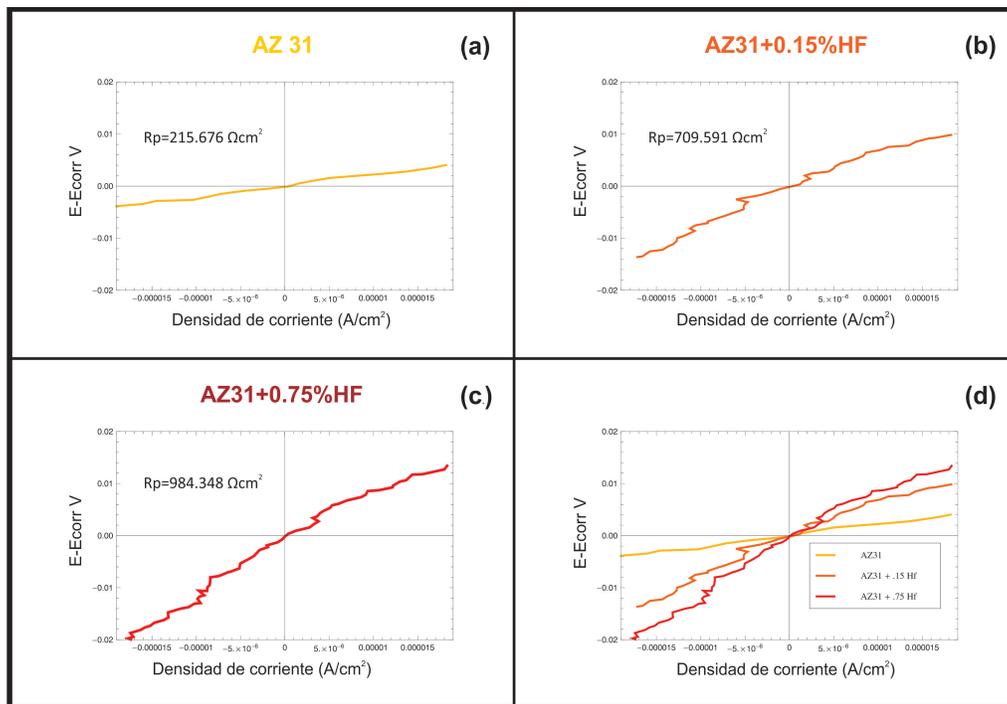


Figura 3.12 Gráficas de E vs. i de las aleaciones (a) AZ31, (b) AZ31+0.15%Hf, (c) AZ31+0.75%Hf y (d) Grafica comparativa de las muestras.

Con el propósito de continuar con los cálculos para determinar la velocidad de corrosión se utilizó la ecuación de Stern y Geary, la cual permite determinar el valor de  $i_{corr}$ . Para ello se empleó una B=26 mV y se sustituyeron cada uno de los valores de Rp con el propósito de obtener el  $i_{corr}$  correspondiente para cada una de las aleaciones. Los valores tanto de Rp e  $i_{corr}$ , para cada una de las muestras, se pueden observar en la Tabla IX.

A continuación se presentan los cálculos realizados para la muestra AZ31, en donde utilizando la ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Se sustituyen los valores de B y R<sub>p</sub> en la ecuación de Stern y Geary:

$$i_{corr} = \frac{26mV}{215.676 \Omega cm^2} = 0.12055 mA/cm^2$$

Utilizando el resultado  $i_{corr}$  y sustituyendo en la ecuación 5, se tiene:

$$V.C. = 0.12055 \frac{mA}{cm^2} \times \frac{1 \times 10^{-3} A}{mA} \times \frac{1 C}{A \cdot s} \times \frac{1 eq}{96500 C} \times \frac{1 mol}{2} \times \frac{24.7946 gr}{1 mol} \times \frac{cm^3}{1.8228 gr}$$

En donde se obtiene una velocidad de corrosión de:

$$V.C. = 8.496 \times 10^{-9} cm/s$$

Y para convertir la V.C en milésimas de pulgadas por año, se continuó con las siguientes conversiones:

$$V.C. (mpy) = 8.496 \times 10^{-9} \frac{cm}{s} \times \frac{1 in}{2.54 cm} \times \frac{1 mpy}{1 \times 10^{-3} in} \times \frac{3600 s}{1 hr} \times \frac{24 h}{1 dia} \times \frac{365 dias}{1 año}$$

Lo cual da como resultado para la aleación AZ31:

$$V.C. (mpy) = 105.488 mpy$$

Tabla IX Resultados de R<sub>p</sub>, I<sub>corr</sub> y Velocidad de la corrosión de cada una de las muestras en estudio.

	AZ31	AZ31+0.15%Hf	AZ31+0.75%Hf
<b>R<sub>p</sub> (Ωcm<sup>2</sup>)</b>	215.676	709.591	984.348
<b>I<sub>corr</sub> (A)</b>	1.20551x10 <sup>-4</sup>	3.66408x10 <sup>-5</sup>	2.6413 x10 <sup>-5</sup>
<b>V.C. (mpy)</b>	105.488	32.0619	23.1108

Como se puede observar en la Tabla IX se presentan los resultados obtenidos, tanto de R<sub>p</sub>,  $i_{corr}$  y Velocidad de corrosión. Presentando que la velocidad de degradación obtenida para la aleación AZ31 fue de 105.488 mpy, para la muestra AZ31+0.15%Hf se calculó un valor de 32.0619 mpy y la aleación AZ31+0.75%Hf alcanzó una V.C de 23.1108 mpy. Por lo tanto se podría determinar que al existir la presencia del Hf, con un porcentaje de 0.75%, se puede lograr una disminución del 75.62% en la velocidad de corrosión, esto en comparación a la aleación AZ31 la cual no tiene la presencia de Hf dentro de su sistema.

---

## 3.6 PRUEBAS DE BIOCOMPATIBILIDAD

### 3.6.1 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

En los estudios realizados para conocer la viabilidad celular fue utilizada la Microscopia de Fluorescencia, en donde, para revelar las células fueron utilizados los marcadores de calceína por homodímero de etidio.

En la Figura 3.13 se presentan las imágenes tomadas por Microscopia de Fluorescencia de las aleaciones AZ31, AZ31+0.15%Hf y AZ31+0.75%Hf. En esta se puede observar las variaciones de porcentaje de Suero Fetal Bovino, así como también los días en que fueron tomadas las mismas.

En la mayoría de las imágenes se logra apreciar una fluorescencia en la superficie de la muestra, la cual no favorece a la fácil interpretación de las imágenes, ya que se presta a la confusión de la existencia de células ya sean vivas o dañadas.

Sin embargo en la micrografía tomada para la aleación AZ31 con 10% y 5% de SFB se logran observar algunas células marcadas con calceína indicando que las células se encuentran vivas. No obstante, para el caso del 1% de SFB se identificaron algunas células teñidas por homodímero de etidio (lo cual le da una coloración rojiza) mostrando que existen células dañadas. En ésta imagen se presentan algunas zonas que podrían confundirse con células marcadas por calceína.

Para las aleaciones AZ31+0.15%Hf y AZ31+0.75%Hf en el primer día de estudio se apreció la existencia de una fluorescencia por calceína en la superficie de la muestra lo cual no permitió definir claramente la existencia de células vivas, no obstante, se aprecian en la mayoría de las muestras algunas esferas rojas que pueden ser atribuidos a células muertas.

Se observa a partir del día 7 que la calceína permite la fluorescencia de la superficie de las muestras, además se aprecia una evolución de las áreas indicadas por este marcador. Se decidió omitir las imágenes tomadas el día 14, ya que no muestran información relevante de las células vivas o dañadas, sólo presentan superficies fluorescentes como en las muestras tomadas el día 7.

Al momento de iniciar los experimentos con el medio de cultivo y los diferentes porcentajes de SFB, se observó una reacción (efervescencia) en donde se notó que la superficie del material cambio de coloración, pasando de un gris metálico a una coloración opaca. Por tal motivo podría decirse que existió una modificación de la superficie de las muestras lo cual ocasionó la fluorescencia de la misma. Por lo tanto, se decidió realizar estudios por MEB para conocer que posible reacción pudiera estar presente en los componentes utilizados para las pruebas de biocompatibilidad y así poder conocer el efecto que están generando los mismos en la superficie de las aleaciones.

		SFB 10%	SFB 5%	SFB 1%
Día 1	AZ 31			
	AZ31+0.15%HF			
	AZ31+0.75%HF			
Día 3	AZ 31			
	AZ31+0.15%HF			
	AZ31+0.75%HF			
Día 7	AZ 31			
	AZ31+0.15%HF			
	AZ31+0.75%HF			

Figura 3.13 Estudio de la viabilidad celular en los días 1,3 y 7 a diferentes porcentajes de suero fetal bovino (SFB)

### 3.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS) PARA LAS MUESTRAS DE BIOCOMPATIBILIDAD

Las muestras después de ser analizadas por Microscopia de Fluorescencia, fueron observadas en Microscopia Electrónica de Barrido, esto con el fin de conocer el efecto del medio de cultivo y el SFB en la superficie de la aleación.

En la Figura 3.14 a) y b) se muestra una micrografía tomada por MEB de una aleación AZ31+0.75%Hf con 5% de SFB después de estar por dos semanas en contacto con el medio de cultivo. Se puede apreciar que se presenta la formación de cristales en la superficie de las muestras. Notando que existen algunos huecos entre la formación de los mismos. V.I. García-Pérez et. al. [83] observaron la formación de cristales en la superficie de una aleación base Mg y menciona que ésta formación se debe a la reactividad electrofítica del Mg con los medios de cultivo.

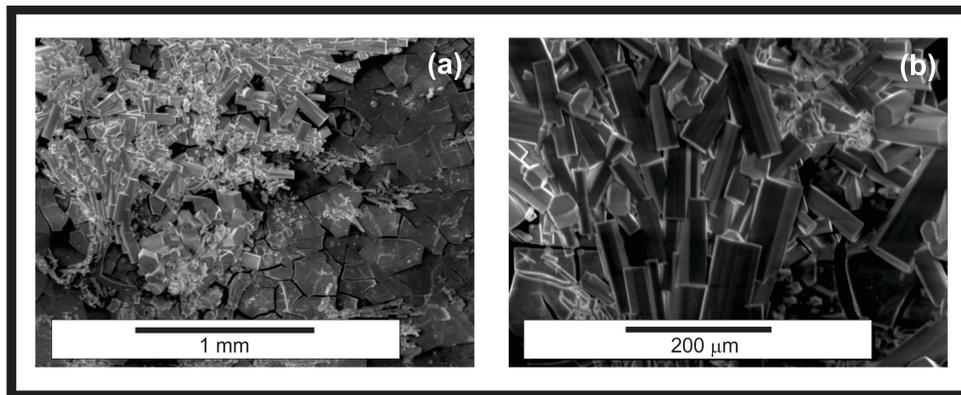


Figura 3.14 Aleación AZ31+0.75%Hf con 5% de SFB después de estar en el medio de cultivo por dos semanas.

En la mayoría de las muestras expuestas al medio de cultivo se apreció la formación de cristales en la superficie. Al realizar un acercamiento, como se muestra en la Figura 3.14 b), se logra ver como los cristales permiten dejar algunos espacios libres en superficie del material, además de permitir la formación de algunas cavidades entre cada uno de ellos. Esto podría favorecer al crecimiento celular entre los huecos generados. Sin embargo, para poder confirmar esto sería necesario realizar estudios más detallados para poder establecer una metodología adecuada que permita conocer el comportamiento biológico y crecimiento celular en las aleaciones base Mg.

La muestra una imagen tomada por MEB y un análisis por EDS de una aleación AZ31 después de ser expuesta en el medio de cultivo. Se aprecia una capa formada en la muestra, a la cual se le podría atribuir el cambio de una superficie brillante a una opaca. El punto donde se realizó el EDS permitió demostrar que bajo la capa formada se mantiene la aleación, ya que se logran detectar los elementos correspondientes a la aleación AZ31 (ver Figura 3.15).

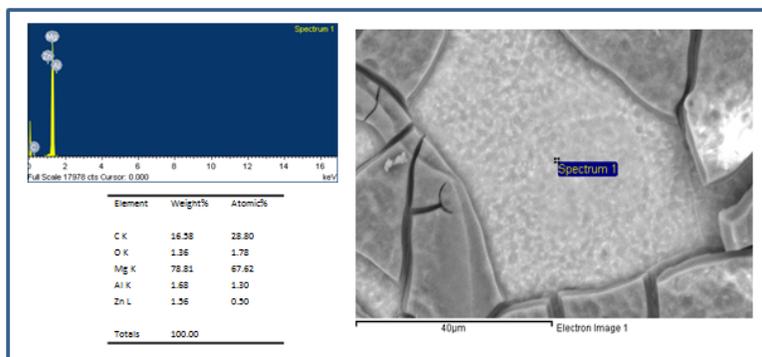


Figura 3.15 Superficie de la aleación AZ31 después de la reacción con el medio de cultivo DMEM con SFB, análisis de la superficie del material.

El análisis por EDS, realizado a la capa formada en la superficie de la aleación, se presenta en la Figura 3.16, en donde el estudio dio como resultado, que existe la presencia de calcio (Ca), fósforo (P) y oxígeno (O), así como también los elementos presentes en la aleación. Algunos de los elementos detectados en los productos de corrosión pueden ser obtenidos por los componentes del medio de cultivo y la aparición del carbono (C) puede atribuirse al medio ambiente donde se encontraban las muestras [29]. En diversos estudios realizados mencionan que los elementos del Ca y P generados como productos de corrosión favorecen a la formación del hueso natural [2] [27].

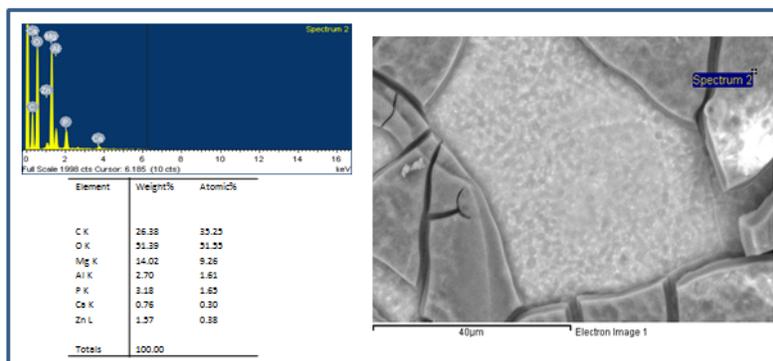


Figura 3.16 Superficie de la aleación AZ31 después de la reacción con el medio de cultivo DMEM con SFB, análisis por EDS de la capa formada.

S. Zhang [22] en su trabajo *“Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial”* muestran micrografías obtenidas por MEB, en donde la superficie se encuentra cubierta por una capa protectora de productos de corrosión. Los resultados reportados en el trabajo citado anteriormente presentan una gran similitud a las mostradas en el presente estudio. Por lo tanto, en la y la Figura 3.16, se podría atribuir que la capa detectada, tanto en microscopía de fluorescencia como MEB, es formada por los productos de corrosión que son generados al momento en que la muestra está en contacto con SFB y el medio de cultivo.

Para complementar el estudio de los productos de corrosión obtenidos al tener la aleación en el medio de cultivo por 2 semanas, se decidió utilizar la técnica de Difracción de Rayos X con el propósito de determinar las fases presentes en la capa.

### 3.6.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS DE BIOCOMPATIBILIDAD

Los materiales después de ser expuestos al medio de cultivo se les realizó un estudio por DRX, con el propósito de determinar las fases presentes en la capa formada en la superficie de los mismos. En la Figura 3.17 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los materiales en estudio, AZ31, AZ31+0.15 %Hf y AZ31+0.75 %Hf, en contacto con el medio de cultivo. En ésta imagen se aprecian algunos picos que corresponden a la fase  $\alpha$ -Mg (ficha JCP2 número 35-0821), también se observa la presencia de picos que coinciden con la ficha 1-1008 que corresponde a la hidroxiapatita (HA) y además se detectó una fase llamada nesquehonite a la cual le pertenece la ficha número 70-1433.

La hidroxiapatita ha sido estudiada debido a su semejanza con la fase mineral del hueso, lo cual le ha permitido ser utilizada como biomaterial, ya que es un material de adecuada osteointegración [84]. La fórmula química de la HA es  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ , lo que permite relacionar los resultados obtenidos de DRX con los de EDS, ya que, la capa formada en la superficie de la aleación se encuentra rica de elementos de Ca, P y O<sub>2</sub> [14]. Añadiendo que también se encontró el elemento carbono, se puede referirse a la nesquehonite como otra fase presente. La nesquehonite está compuesta por 30.22 a 31.81 % de CO<sub>2</sub>, 29.22 a 29.13% de MgO y 40.32 a 39.06% de H<sub>2</sub>O [85].

Además se puede observar el inicio de un pico amorfo en el patrón de difracción de la muestra AZ31, la cual de acuerdo a S. Zhang *et. al.* [22] podría deberse a productos de corrosión amorfos.

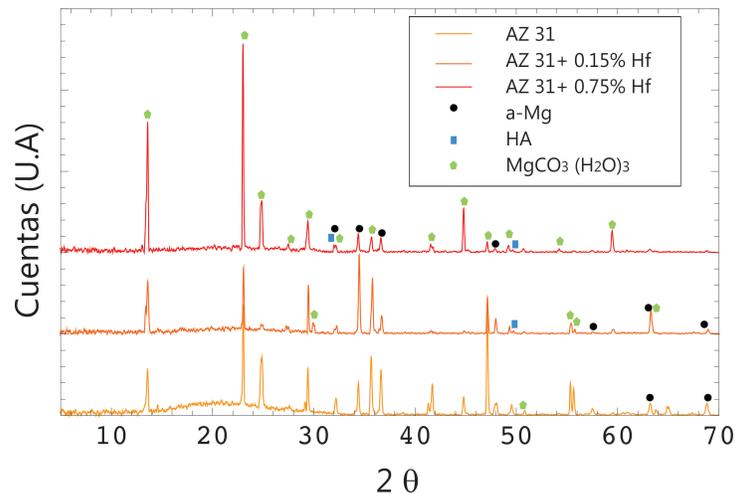


Figura 3.17 Patrón de DRX de las aleaciones AZ31, AZ31+0.15 %Hf y AZ31+0.75 %Hf después de ser expuestas al medio de cultivo

---

## 4 CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió una aleación AZ31, la cual fue dopada utilizando 0.15% y 0.75% de Hafnio. Para ello fue necesario establecer la metodología adecuada para realizar la fabricación de las muestras y posteriormente se realizó el análisis de la microestructura, las propiedades mecánicas, velocidad de corrosión y viabilidad celular de las aleaciones fabricadas.

Todo esto fue con el propósito de determinar el efecto que causa el Hf en las aleaciones AZ31 y así poder conocer si este elemento es capaz de incrementar las propiedades mecánicas, además de disminuir la velocidad de degradación que presentan las aleaciones base Mg. Esto con el fin de conocer si es posible utilizar, en un futuro, estas aleaciones en aplicaciones médicas.

Al utilizar 0.75% de Hf en la aleación AZ31 se observó que existió una disminución del tamaño de grano, lo cual permitió un incremento en las propiedades mecánicas de la aleación. Además, al tener valores pequeños de tamaño de grano existe un incremento en los límites de grano, permitiendo así la formación de una barrera que retarda la velocidad de corrosión en las aleaciones.

Los resultados obtenidos para el modulo de Young sugieren que es posible que exista una buena osteointegración utilizando la aleación AZ31 con Hf, ya que se obtuvieron valores de 35-46 GPa los cuales son cercanos al tejido óseo que van 10-30 GPa. Por tal motivo estas aleaciones podrían ser mecánicamente viables para ser utilizadas en la regeneración de tejido óseo.

Para los resultados obtenidos en la velocidad de corrosión, se observó que existió una disminución de la degradación del mismo con forme se incremento el porcentaje de Hf. Considerando que el hueso se regenera de 3 a 6 meses y conociendo la velocidad con la que se degradan las aleaciones se podría considerar a la aleación como candidato para dar soporte en el tiempo de regeneración del hueso; sin embargo, para asegurar su aplicación seria necesario realizar estudios mas detallados.

En las pruebas realizadas para biocompatibilidad, se observó la formación de cristales en la superficie de las aleaciones; dichos cristales podrían ocultar las células vivas en las muestras. Además se realizó un estudio por EDS lo cual permito conocer los elementos que presentes por debajo de los cristales; es decir, en la superficie de las aleaciones. Los resultados indicaron la presencia de Ca, P y O, los cuales podrían provenir de los componentes del medio de cultivo. Posteriormente, en el estudio de Difracción de Rayos X realizado a esta muestras ensayadas en viabilidad celular, se detectaron picos correspondientes a la hidroxiapatita. Esto podría ser el primer indicio de que estos materiales favorecen la osteointegración; sin embargo, es necesario realizar más investigación al respecto enfocándose en la biocompatibilidad del material.

---

## 5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kelvii Wei Guo, "A Review of Magnesium/Magnesium Alloys Corrosion and its Protection," *Recent Patents on Corrosion Science*, vol. 2, pp. 13-21, 2010.
- [2] T. Hu, P.K. Chu, Y. Xin, "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review," *Acta Biomaterialia*, vol. 7, pp. 1452–1459., 2011.
- [3] Xingguo Zhang, Hai Hao, Li Sui, Tao Zhang, and Yutao Ma Zheng Ren, "Microstructures and mechanical properties AZ31-0.1Ca magnesium alloy produced by soft-contact electromagnetic casting and hot extrusion," *Acta Metallurgica*, vol. 23, no. 2, pp. 90-98, 2010.
- [4] HU Lian-xi, SUN Hong-fei, WANG Er-de. MIAO Qing, "Grain refining and property improvement of AZ31 Mg alloy by hot rolling," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, pp. s326-s330, 2009.
- [5] W.U. Yirshun, L.I. Jirqing, Zhang Wei. I.M. Baghni, "Corrosion Behavior of magnesium and magnesium alloys," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 14 , pp. 1-10, 2004.
- [6] R. Mahmudi, S.M. Masoudpanah, "Effects of rare-earth elements and Ca additions on the microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy processed by ECAP," *Materials Science and Engineering A*, pp. 22–30, 2009.
- [7] Y. G. Jeong, D. J. Yoon, S. Choi and W. J. Kim, H. G. Jeong, "The Effect of Differential Speed Rolling on Microstructure and Mechanical Properties of an AZ31 Alloy Sheet ," *Solid State Phenomena Vols.*, pp. 235-238, 2006.
- [8] A. Zarei-Hanzaki, H. Beladi, S.M. Fatemi-Varzaneh, "Dynamic recrystallization in AZ31 magnesium alloy," *Materials Science and Engineering*, pp. 52-57, 2007.
- [9] Lihong Shang, *Effect of micro alloying on microstructure and hot working behavior for AZ31 based magnesium alloy.*, April 2008.
- [10] Lanntech. [Online]. <http://www.lenntech.es/periodica/tabla-periodica.htm>
- [11] Oscar Molina Ramírez, *Caracterización microestructural y evaluación de propiedades mecánicas en aleaciones AZ31 con Praseodimio (Pr).*, 2012.
- [12] H. Friedrich, *Magnesium Technology*. Berlín: Springer, 2006.
- [13] Yu-Feng ZHENG, Xue-Nan GU, "A review on magnesium alloys as biodegradable," *Materials Front. Mater. Sci. China*, pp. 11-115, 2010.
- [14] Alexis M. Pietak, Jerawala Huadmai, George Dias, Mark P. Staiger, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 1728–1734, 2006.
- [15] QIN Ting-wei, WANG Hui-min, ZHANG Zhao, CHENG Ying-liang, "Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* , vol. 19, pp. 517-524, 2009.
- [16] Hubert I. Aaronson, *Metallography and Microstructures Handbook.*, 1985, vol. 9.
- [17] P. Lukáč, V. Gärtnerová, J. Bohlen, K.U. Kainer, A. Jäger, "Tensile properties of hot rolled AZ31 Mg alloy sheets at elevated temperatures," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 184–187, 2004.

- 
- [18] William D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.*: Reverté, 2002.
- [19] Donald R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales.*: Thomson, 1998.
- [20] "Volumen 3: Alloy Phase Diagrams," in *ASM Handbooks*.
- [21] Yi-Fan Tu, Jing-Yi Chen, Hai-Long Zhang, Yong-Lin Kang, Hirowo G. Suzuki Bo-Ping Zhang, "Preparation and characterization of as-rolled AZ31 magnesium alloy sheets," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 184, pp. 102–107, 2007.
- [22] Xiaonong Zhang, Changli Zhao, Jianan Li, Yang Song, Chaoying Xie, Hairong Tao, Yan Zhang, Yaohua He, Yao Jiang, Yujun Bian, Shaoxiang Zhang, "Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, pp. 626–640, 2010.
- [23] I.H. Jung S. Yue, R. Verma, E. Essadiqi L. Shang, "An investigation of formation of second phases in microalloyed, AZ31 Mg alloys with Ca, Sr and Ce," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 173–183, 2010.
- [24] Na Eun Kang, Chang Dong Yim, Byoung Kee Kim, Jeoung Han Kim, "Effect of calcium content on the microstructural evolution and mechanical properties of wrought Mg–3Al–1Zn alloy," *Materials Science and Engineering*, pp. 18–29, 2009.
- [25] S. Yue, R. Verma, P. Krajewski, C. Galvani, E. Essadiqi. L. Shang, "Effect of microalloying (Ca, Sr, and Ce) on elevated temperature tensile behavior of AZ31 magnesium sheet alloy," *Materials Science and Engineering*, pp. 3761–3770, 2011.
- [26] C.L. Mendis, K. Hono, S. Kamado, T. Homma, "Effect of Zr addition on the mechanical properties of as-extruded Mg–Zn–Ca–Zr alloys," *Materials Science and Engineering*, pp. 2356–2362, 2010.
- [27] Mohd Hasbullah Idris, Hassan Safari, Shervin Eslami Harandi, "Effect of forging process on microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg–1Ca alloy," *Materials and Design*, vol. 32, pp. 2596–2603, 2011.
- [28] Zhe Leng, Milin Zhang, Jian Meng, Ruizhi Wu, Jinghui Zhang, "Effect of Ce on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of high-pressure die-cast Mg–4Al-based alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 1069–1078, 2011.
- [29] Yuyun Yang, Erbao Liub, Guo Jin, Jinggao Zhong, Qingfen Li, Xiufang Cui, "Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy," *Applied Surface Science*, pp. 9703–9709, 2011.
- [30] Yungui Chen, Haofeng Zhao, Shanghai Wei, Wei Gao, Hongmei Liu, "Effects of strontium on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg–5 wt.%Sn alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 345–350, 2010.
- [31] Meiheng Li, Qian Chen, Wangyu Hu, Wenmei Zhang, Wang Xin, Wenjin Zhang, "Effects of Sr and Sn on microstructure and corrosion resistance of Mg–Zr–Ca magnesium alloy for biomedical applications," *Materials and Design*, pp. 379–383, 2012.
- [32] ZHU Yi, PAN Fu-sheng, YANG Hui, YANG Ming-bo, "Effects of minor Sr, Sn and Sc addition on as-cast microstructure and mechanical properties of ZA84 magnesium alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, p. s306–s310, 2010.
- [33] Joey Wong, Michele V. Manuel, Harpreet S. Brar, "Investigation of the mechanical and

- 
- degradation properties of Mg–Sr and Mg–Zn–Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* , pp. 87-95, 2012.
- [34] Hanwu Dong, "Effect of Y on microstructure and mechanical properties of duplex Mg–7Li alloys," *Journal of Alloys and Compounds* , no. 506, pp. 468-472, 2010.
- [35] Dongsong Yin, Liping Xu, Lei Yang, Ke Yang, Erlin Zhang, "Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg–Zn–Mn alloys for biomedical application," *Materials Science and Engineering*, pp. 987–993, 2009.
- [36] C.P.Chou, Y.C.Fann, S.C.Wang, "Microstructures and mechanical properties of modified AZ31–Zr–Sc alloys," *Materials Science and Engineering A* , pp. 428–438, 2008.
- [37] Atsuro Yokoyama, Fumio Watari, Motohiro Uo, Takao Kawasaki, Hironobu Matsuno, "Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium," *Biomaterials*, vol. 22, pp. 1253-1262, 2001.
- [38] Furong Cao, Renguo Guan, Zhanyong Zhao, "Effect of heat treatment on the Microstructures and Mechanical Properties in AZ31 Magnesium Alloy Processed by Continuous Rheo-Extrusion," *Advanced Materials Research*, pp. 4221-4226., 2011.
- [39] May-Show Chen, Ling-Hung Lin, Ming-Hong Lin, Ching-Zong Wu, Keng-Liang Ou, Chih-Hua Yu, Ming-Hung Tsai, "Effect of heat treatment on the microstructures and damping properties of biomedical Mg–Zr alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 813–819, 2011.
- [40] W.X. Li, K. Yu, "Homogenization treatment of Mg–Al–Zn (MM) magnesium alloy ingots," *Acta Metallurgica Sinica* , vol. 15, pp. 545-550, 2002.
- [41] Shin-ichi Matsuoka, Susumu Miyamoto, Yoshinari Oki, Tsutomu Murai, "Effects of extrusion conditions on microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy extrusions," *Journal of Materials Processing Technology* , vol. 207–212, p. 141, 2003.
- [42] K.P. Rao, Y.V.R.K. Prasad, "Effect of homogenization on the hot deformation behavior of cast AZ31 magnesium alloy," *Materials and Design* , vol. 30, pp. 3723–3730, 2009.
- [43] Rulin Zuo, Youxing Chen, Fusheng Pan, Xiaodong Luo, Jing Zhang, "Microstructure evolution during homogenization of t-type Mg–Zn–Al alloy," *Journal of Alloys and Compounds* , pp. 316–320, 2008.
- [44] J.A. del Valle, O.A. Ruano, M.T. Perez-Prado, "Grain refinement of Mg–Al–Zn alloys via accumulative roll bonding," *Scripta Materialia* , pp. 1093–1097, 2004.
- [45] H. Ahmed, Johannes Rödel, Ismael Abdel Maksoud, "Investigation of the effect of strain rate and temperature on the deformability and microstructure evolution of AZ31 magnesium alloy," *Materials Science and Engineering A* , vol. 40–48, 2009.
- [46] A. Jain and S. R. Agnew, "Modeling the temperature dependent effect of twinning on the behavior of magnesium alloy AZ31B sheet," *Materials Science and Engineering* , no. 462, pp. 29-36, 2007.
- [47] K.F. Zhang, G.F. Wang, W.B. Han, D.L. Yin, "Warm deformation behavior of hot-rolled AZ31 Mg alloy," *Materials Science and Engineering A* , pp. 320–325, 2005.
- [48] Jian-Yi Wang, Chia-Ming O, Shyong Lee, Tien-Chan Chang, "Grain refining of magnesium

- 
- alloy AZ31 by rolling," *Journal of Materials Processing Technology* , pp. 588–591, 2003.
- [49] LianxiHu, XinWang, ErdeWang, QingMiao, "Grain growth kinetics of a fine-grained AZ31 magnesium alloy produced by hot rolling," *Journal of Alloys and Compounds* , pp. 87–90, 2010.
- [50] M. Greger, L. Pawlica, L.A. Dobrzanski, T. Tanski, L. Cizek, "Study of selected properties of magnesium alloy AZ91 after heat treatment and forming," *Journal of Materials Processing Technology* , pp. 466–471, 2004.
- [51] Y. Yang, X. Wang, E.D. Wang, H.Y. Chao, "Effect of grain size distribution and texture on the cold extrusion behavior and mechanical properties of AZ31 Mg alloy," *Materials Science and Engineering A*, pp. 3428–3434, 2011.
- [52] [Online].  
<http://www.sobiarg.com/SOBI/OSTEOSINTESIS/Aleaciones%20odontol%C3%B3gicas.pdf>
- [53] Ming Liu, Guangling Song, Andrej Atrens, Ming-Chun Zhao, "Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91," *Corrosion Science*, pp. 1939–1953, 2008.
- [54] D. Eliezer, L. Wagner, G. Ben Hamu, "The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 222–229, 2009.
- [55] Zesheng Ji, Shuyan Wu, Tielei Zhang, "Effect of extrusion ratio on mechanical and corrosion properties of AZ31B alloys prepared by a solid recycling process," *Materials and Design*, pp. 2742–2748, 2011.
- [56] ZhenQing Xu, Guang-Ling Song, "The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet," *Electrochimica Acta* , pp. 4148–4161, 2010.
- [57] María Dolores Pereda, J.A. del Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M.C. Garcia-Alonso, O.A. Ruano, M.L. Escudero, M. Alvarez-Lopez, "Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, pp. 1763-1771, 2010.
- [58] Wei Zhou, Naing Naing Aung, "Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy," *Corrosion Science* , pp. 589–594, 2010.
- [59] Christine Seguin, Michael Strong, Joy E. Gray-Munro, "Influence of surface modification on the in vitro corrosion rate of magnesium alloy AZ31," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 91A, pp. 221-230, 2009.
- [60] D. K. Yfantis, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, M. Staiger, D. Yfantis, "In Vitro corrosion behavior of new magnesium alloys for bone regeneration," in *Proceedings of the 5th WSEAIternational Conference on Environment, Ecosystems and Development*, Venice, Italy, November, 20-22, 2006.
- [61] Ichinori Shigematsu, Naobumi Saito, Takahiro Ishizaki, "Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy," *Surface and Coatings Technology* , vol. 203, pp. 2288–2291, 2009.
- [62] Xiaoqin Zeng, Guosong Wu, Shoushan Yao, Yijian Lai, Xuemin Wang, "Effects of tantalum ion implantation on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloys," *Journal of Alloys*

- 
- and Compounds*, vol. 437, pp. 87–92, 2007.
- [63] Lei Liu, Yating Wu, Cheng Zhong, Wenbin Hu, Meifeng He, "Influence of microstructure on corrosion properties of multilayer Mg–Al intermetallic compound coating," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 1312-1321, 2011.
- [64] and Hideo Nakajima, Kelly Alvarez, "Metallic Scaffolds for Bone Regeneration," *Materials*, vol. 2, pp. 790-832, 2009.
- [65] Dong-Soo Park, Jong-Jin Choi, Jungho Ryu, Woon-Ha Yoon, Joon-Hwan Choi, Hyoun-Ee Kim, Seong-Gon Kim, Byung-Dong Hahn, "Aerosol deposition of hydroxyapatite–chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy," *Surface & Coatings Technology*, pp. 3112-3118, 2011.
- [66] William F. Smith, *Fundamentos de ciencia e ingeniería de materiales*. España: McGraw-Hill, 1998.
- [67] "Cómo Realizar una Medición con una Galga Extensiométrica," in *National Instruments.*, 2008.
- [68] "Strain Gage Selection: Criteria, Procedures, Recommendations TN-505-4," in *Micro-Measurements*.
- [69] " Strain Gage Installations with M-Bond 200 Adhesive No. 11127 ," in *Micro-Measurements documento*.
- [70] Javier Ávila and Joan Genesá, *Más allá de la herrumbre*. México: Fondo de Cultura Económica , 1996.
- [71] Jesús Vargas Hernández, *Fabricacion y Caracterizacion de acero Inoxidable 430 como estandar en las pruebas de Polarización de acuerdo a la norma ASTM G5*. México, 2010.
- [72] Oscar Medina Custodio, *Análisis del deterioro por corrosión microbiológica en un acero de bajo carbono*. México: FI-UNAM, 2006.
- [73] J. Genesá. Departamento de fisicoquímica UNAM. [Online]. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Tafel2.pdf>
- [74] Enrique Vera López, "Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase heterogéneos metal/medio acuoso," *Academia Colombiana de Ciencias*, vol. XXXIV, no. 1, pp. 241-251, 2010.
- [75] J. Albéniz, S. Feliu J.A. González, "Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes," *Rev. Metal. Madrid*, vol. 32, no. 1, pp. 10-17, 1996.
- [76] Francisco Javier Rodríguez Gómez. (2011, Septiembre) Departamento de programas audiovisuales. [Online]. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/LPR.PDF>
- [77] "ASTM G102-89 "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information From Electrochemical Measurements," in *ASTM.*, 1999.
- [78] Blondie Ixchel Virgen Jimenez, *Evaluacion de un inhibidor de corrosion mediante tecnicas electroquimicas (Potencial a circuito abierto, resitencia a la polarizacion y curvas de polarizacion)*. Mexico , 2005.
- [79] *ASTM G59-97, "Standard test method for conducting potentiodynamic polarization*

---

*resistance measurements"*., 2003.

- [80] H. Zhou, Z.F. Li, W.P. Li, "Effect of gadolinium on microstructure and rolling capability of AZ31 alloy ," *Journal of Alloys and Compounds* , pp. 227–232, 2009.
- [81] Dieter 1988 pag. 189,, 1988.
- [82] Julián Peña Estrella Daniel Estuardo Corte Morquecho, *Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al 3,5% de Cloruro de Sodio.*. Ecuador , 2010.
- [83] A. Almaguer-Flores, C. Ramírez-Brizuela V.I. García-Pérez, "Antibacterial Effect of Biodegradable Magnesium Alloys Modified By Biocompatible," *Materials Research Society* , vol. 1277 , 2010.
- [84] H.E. Esparza-Ponce A.B. Martínez-Valencia, "Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis ," *Superficies y Vacío* , vol. 21, no. 4, pp. 18-21, 2008.
- [85] (2006) RRUFF. [Online]. <http://rruff.info/doclib/hom/nesquehonite.pdf>