



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

INFILTRACIÓN DE ESPUMAS CERÁMICAS CON ALEACIONES BASE MAGNESIO

TESIS

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

PRESENTA:

CARMEN ELENA HERNÁNDEZ ESCALERA

TUTOR PRINCIPAL

DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. GABRIEL ÁNGEL LARA RODRÍGUEZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. EDGAR BENJAMÍN MONTÚFAR JIMÉNEZ  
CENTRAL EUROPEAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

CD. MX. , ABRIL 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## Resumen

En el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos al caracterizar química y mecánicamente compuestos interpenetrados (metal -cerámicos) de magnesio (Mg) y una aleación de Mg obtenidos mediante el proceso de infiltración por presión de gas. Se pretende que estos compuestos biocompatibles y biodegradables, sean capaz de ser utilizados como un material para reparación temporal de fracturas óseas.

Para dicho estudio , primero se fabricó una aleación a base de Mg con zinc y plata, no reportada antes. Las preformas cerámicas utilizadas para la infiltración se realizaron en cooperación con el centro de investigaciones CEITEC-BUT. Posterior a esto, se realizó la infiltración de estas preformas cerámicas con Mg y la aleación Mg-Zn-Ag, obteniendo los compuestos interpenetrados.

La presión de infiltración jugó un papel muy importante en el proceso de infiltración, ya que si la presión era baja el material no infiltraría completamente la preforma, en cambio si la presión era elevada la preforma se fracturaría encapsulándola, por lo tanto tampoco se infiltraría.

Se identificó y cuantificó las fases presentes en el Mg, en la aleación y en los compuestos, se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (XDR por sus siglas en inglés). El análisis de la microestructura se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Además, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) en atmósfera inerte de argón (Ar) debido a que por medio del análisis de difracción de rayos X (XDR por sus siglas en inglés) se identificaron compuestos adicionales a los contenidos inicialmente, consecuencia de la reactividad del Mg durante la infiltración.

También, se realizó el ensayo de compresión donde se obtuvieron las propiedades mecánicas de los compuestos, como el límite elástico, la ductilidad, etc. Estos resultado fueron comparados con los metales Mg y Mg-Zn-Ag. Esto se realizó con el objetivo de conocer el comportamiento mecánico de los compuestos.

Finalmente, se realizaron ensayos de inmersión en fluido biológico simulado con el fin de conocer la velocidad de corrosión de los compuestos comparándolos con el Mg y el Mg-Zn-Ag. Con los cuales se concluiría si los compuestos pueden ser utilizados como un material de sustitución ósea. En donde la en la desintegración del material se llevaría a cabo después de que el tejido sane.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos, se investigó otra forma de contralar la velocidad de corrosión en estos compuestos. Donde se utilizó la técnica de Atmosferic Plasma Spray (APS por sus siglas en inglés) para recubrir con cerámica la superficie de estos compuestos, pretendiendo disminuir la velocidad de corrosión de estos compuestos.

## Agradecimientos

Durante la realización de este trabajo he tenido la suerte de encontrarme un gran número de personas que me han apoyado y a ellos quiero dedicarles esta tesis. Desde mi llegada al posgrado, muchas personas no solo han sido parte de mi trabajo, sino también de mi vida. Resulta difícil pensar como tanta gente puede haber influido en el desarrollo de este trabajo, y recordando, me doy cuenta de todas las personas que me han ayudado, de aquellos que sin ser de mi línea de investigación me han ido dando pequeños empujones con conocimiento o simplemente con levantarme el ánimo cuando todo salía mal, aquellos que me recogían del suelo con espátula cuando otros me reprochaban mis pésimas acciones y aquellos que me ayudaban cuando menos lo esperaba.

Quiero agradecer al Dr. Ignacio A. Figueroa Vargas la oportunidad que me dio de ser parte de su equipo, por TODO el apoyo que me brinda durante este proceso y que al día de hoy me sigue brindando.

Agradezco al Dr. Edgar Benjamín Montufar su apoyo en el seguimiento y enfoque de la tesis. El apoyo que dio durante la estancia de investigación en CEITEC, República Checa. Fue una experiencia increíble.

Al Dr. Gabriel Ángel Lara, al Dr. Omar Novelo, al Ing. Carlos Flores, a los técnicos del taller de maquinados por su ayuda durante la etapa de experimentación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado durante mis estudios de maestría con número 464315, así como el complemento de beca mensual mediante al programa “Beca mixta 2018 Movilidad en el Extranjero” con el número 291250 para llevar a cabo mi estancia de investigación en el CEITEC- BUT, República Checa.

Así como al proyecto UNAM- DGAPA-PAPIIT No. 102319 por financiar este trabajo.

A mis compañeros y amigos del IIM: Angie Hernández, Farid Azamar, Alan Rico, Víctor Aranda, Mauricio Cristóbal, José Manuel Hernández y Juan Manuel Pérez por esos días de chismes y por todo el apoyo brindado.

A mis compañeros y amigos que conocí en la Rep. Checa: Jorge Torres, Mariano Casas Luna, Iveta Hájková, Martha Claros, Diana Mota, Santi Torres, Serhii Tkachenko, Pavel Komarov, Melita Menelaou, Ángel Cifuentes, Yoshito Ikeda, Jair Tapia, a todos aquellos que en este momento no recuerdo, gracias por ayudarme a entender la cultura, por todo el apoyo en el trabajo y en lo emocional, por compartir viajes y momentos, muchísimas Gracias.

A mí novio y a su familia por su apoyo incondicional. Gracias por siempre estar sin importar la distancia, te amo.

Agradezco a mi familia, en especial a mis hermanos por su cariño y apoyo incondicional, a mis sobrinos por enseñarme las cosas más importantes de la vida y a mis padres.

Mamá, Gracias nunca tendré las palabras para agradecerte todo lo que has hecho por mí, Te adoro.

Papá gracias por nunca rendirte, por demostrarme que todo es posible con trabajo y esfuerzo. Estoy infinitamente agradecida con la vida por tener esta gran familia.

Finalmente, a mí: nunca te rindas, eres capaz de lograr cualquier cosa que te propongas.

#### Acknowledgment

Part of this work was supported by the project MatProcessing-4-Med (5SA14634) funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skodowska-Curie and was co-financed by the South Moravian Region under grant agreement 665860.

# Índice

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| Resumen.....                                                        | I   |
| Agradecimientos .....                                               | II  |
| Índice de Figuras .....                                             | VII |
| Índice de Tablas.....                                               | X   |
| Capítulo 1. Introducción y Objetivos.....                           | 10  |
| 1.1    Objetivo General.....                                        | 11  |
| 1.2    Objetivos particulares .....                                 | 11  |
| Capítulo 2. Marco Teórico.....                                      | 12  |
| 2.1    Materiales Compuestos.....                                   | 12  |
| 2.2    Proceso de Infiltración .....                                | 13  |
| 2.2.1    Mojabilidad entre el metal y la cerámica.....              | 15  |
| 2.3    Sistemas temporales de fijación de fracturas óseas.....      | 16  |
| 2.4    Magnesio.....                                                | 17  |
| 2.4.1    Propiedades mecánicas.....                                 | 18  |
| 2.4.2    Aplicaciones estructurales .....                           | 18  |
| 2.4.3    Aplicaciones médicas .....                                 | 18  |
| 2.4.4    Aleaciones de Magnesio.....                                | 21  |
| 2.4.5    Aleaciones Mg-Zn.....                                      | 22  |
| 2.4.6    Aleación Mg-Ag .....                                       | 23  |
| 2.5    Fosfatos de calcio.....                                      | 23  |
| 2.5.1    Biocompatibilidad y reabsorción.....                       | 25  |
| 2.5.2    Aplicaciones clínicas .....                                | 26  |
| 2.6    Manufactura aditiva por extrusión.....                       | 26  |
| Capítulo 3. Desarrollo Experimental.....                            | 28  |
| 3.1    Equipo para la producción de la aleación e infiltración..... | 28  |
| 3.2    Producción de la aleación.....                               | 29  |
| 3.3    Fabricación aditiva de la preforma de $\beta$ -TCP.....      | 29  |
| 3.4    Proceso de infiltración.....                                 | 30  |
| 3.5    Caracterización química y estructural.....                   | 33  |
| 3.5.1    Evaluación metalográfica.....                              | 33  |
| 3.5.2    Fases cristalinas.....                                     | 34  |
| 3.5.3    Densidad.....                                              | 34  |

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.5.4 Microtomografía de rayos X.....                                                                       | 34 |
| 3.6 Caracterización mecánica.....                                                                           | 35 |
| 3.6.1 Ensayo de compresión. ....                                                                            | 35 |
| 3.6.2 Ensayos de dureza.....                                                                                | 36 |
| 3.7 Ensayo de degradación bajo condiciones fisiológicas simuladas.....                                      | 36 |
| 3.7.1 Preparación de las muestras. ....                                                                     | 36 |
| 3.7.2 Prueba de inmersión .....                                                                             | 36 |
| 3.7.3 Evolución de Hidrógeno. ....                                                                          | 37 |
| 3.8 Recubrimiento mediante proyección térmica. ....                                                         | 38 |
| Capítulo 4. Resultados y discusión. ....                                                                    | 40 |
| 4.1 Mg y aleación de Mg .....                                                                               | 40 |
| 4.1.1 Composición química y microestructura.....                                                            | 40 |
| 4.1.2 Propiedades mecánicas.....                                                                            | 42 |
| 4.1.3 Comportamiento frente a la corrosión. ....                                                            | 44 |
| 4.2 Compuestos Mg-TCP y Mg aleación-TCP .....                                                               | 46 |
| 4.2.1 Composición química y microestructura.....                                                            | 48 |
| 4.2.2 Propiedades mecánicas.....                                                                            | 51 |
| 4.2.3 Comportamiento frente a la corrosión. ....                                                            | 53 |
| 4.3 Recubrimientos mediante proyección térmica.....                                                         | 54 |
| Capítulo 5. Conclusiones. ....                                                                              | 57 |
| Capítulo 6. Trabajo Futuro. ....                                                                            | 58 |
| Referencias.....                                                                                            | 59 |
| Anexos.....                                                                                                 | 66 |
| Anexo 1. Cálculos estequiométricos .....                                                                    | 66 |
| Anexo 2. Tarjetas cristalográficas. ....                                                                    | 67 |
| 2.1 Mg.....                                                                                                 | 67 |
| 2.2 Mg <sub>54</sub> Ag <sub>17</sub> .....                                                                 | 69 |
| 2.3 Mg <sub>51</sub> Ag <sub>20</sub> .....                                                                 | 73 |
| 2.4 Mg <sub>2</sub> Ca .....                                                                                | 77 |
| 2.5 Ca.....                                                                                                 | 80 |
| 2.6 CaO .....                                                                                               | 82 |
| Anexo 3. Productividad Científica. ....                                                                     | 84 |
| 3.1 Attendance Certificate of 29 <sup>th</sup> Annual Meeting of the European Society for Biomaterials..... | 84 |

3.2 Attendance Certificate of 7<sup>th</sup> World congress on Nanotechnology & Materials Science. .. 85

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1. Ejemplo de material compuesto donde se muestran fragmentos del material cerámico como refuerzo; de color gris oscuro se observa la matriz y de color gris claro, el refuerzo [2].                                                                                                                                                                                                     | 12 |
| Fig. 2. Clasificación de compuestos metal-matriz.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 13 |
| Fig. 3. Ángulo de contacto ajustado para metal fundido en una base sólida para varios valores de la energía de la interfase [12].                                                                                                                                                                                                                                                             | 15 |
| Fig. 4. Dispositivos metálicos, los cuales se utilizan habitualmente en fracturas de tibia [14].                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 16 |
| Fig. 5. Estructura cristalina y sistemas de deslizamiento en el Mg puro [22].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 18 |
| Fig. 6. (a) y (b) andamios de Ti-6Al-4V [29] y (c) ejemplo de cánulas cardiovasculares [30] (d) imagen de electrones secundarios de una espuma de magnesio obtenida por una ruta pulvimetalúrgica [31].                                                                                                                                                                                       | 19 |
| Fig. 7. Gráfica de degradación donde se muestra: a) un perfil ideal de reabsorción el cual se debería seguir para obtener un dispositivo ideal para implantación y b) el perfil real de reabsorción que un dispositivo de Mg o sus aleaciones sigue, lo cual no lo hace apto para implantación [65].                                                                                          | 20 |
| Fig. 8. Proceso auto catalítico de la corrosión por picadura [64].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 21 |
| Fig. 9. Diagrama de fases para el sistema Mg-Zn-Ag a 300 °C [32].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 22 |
| Fig. 10. Proyección parcial de las celdas unidad en el plano bc, donde se muestra los átomos constituyentes y la orientación de las columnas a lo largo de la dirección [ 0 0 1]. Ca <sup>2+</sup> , verde; P <sup>5+</sup> , magenta; O <sup>2-</sup> no ha sido representado para mayor claridad. C-C, columna catión. Catión; C-A, columna catión- anión; A, Columna A; B, Columna B [42]. | 25 |
| Fig. 11. Dibujo esquemático del proceso escritura directa [56].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 27 |
| Fig. 12. Diferentes patrones utilizados para los andamios [63].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 27 |
| Fig. 13. Sistema de fundición e infiltración.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 28 |
| Fig. 14. Lingotes obtenidos por fundición.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 29 |
| Fig. 15. Impresión de preformas de TCP, por método de impresión directa de tinta.                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 30 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 16. Crisol utilizado, a) crisol recubierto con nitruro de boro y b) empaque de grafito [2].                                                                                                                                                                                                                                                                               | 30 |
| Fig. 17. Proceso de infiltración dentro del crisol; muestra los 4 pasos básicos para obtener el compuesto.                                                                                                                                                                                                                                                                     | 32 |
| Fig. 18. Compuestos durante y después del maquinado.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 33 |
| Fig. 19. Microscopio electrónico de barrido SEM.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 34 |
| Fig. 20. Máquina para pruebas de compresión.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 35 |
| Fig. 21. a) Máquina para ensayos de dureza, b) máquina realizando el ensayo.                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 36 |
| Fig. 22. Montaje de la muestra y montaje del equipo para pruebas de evolución de hidrógeno e inmersión.                                                                                                                                                                                                                                                                        | 38 |
| Fig. 23. Recubrimiento por deposición y compuestos antes y después del recubrimiento.                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 39 |
| Fig. 24. Difractogramas de rayos X para: a) Mg y b) $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 40 |
| Fig. 25. Muestra la distribución de los elementos aleantes en $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 41 |
| Fig. 26. Probetas de los metales: a) antes del ensayo de compresión, y b) después del ensayo de compresión.                                                                                                                                                                                                                                                                    | 42 |
| Fig. 27. Curva esfuerzo-deformación de a) Mg y b) $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 43 |
| Fig. 28. Gráfica de velocidad de corrosión del Mg y del $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 45 |
| Fig. 29. Micrografías de SEM de las muestras después de 9 h de inmersión: a) Mg en donde se aprecia una zona en color gris claro son los cloruros reaccionando con el Mg y b) $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .                                                                                                                                                                              | 45 |
| Fig. 30. Micrografía de SEM de una preforma de TCP (vista superior) antes de la infiltración, donde se observa el arreglo de la red.                                                                                                                                                                                                                                           | 46 |
| Fig. 31. Micrografías de SEM de los compuestos a) Mg-TCP en el cual se observa la red de la preforma en gris claro y el metal en gris oscuro, b) Muestra $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ se observa la preforma con algunas grietas en gris claro, c) corte transversal donde se aprecian los filamentos de la preforma y e) muestra con más detalle la infiltración del $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ . | 47 |
| Fig. 32. Difractogramas de Rayos X para a) Mg-TCP y b) $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ -TCP.                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 48 |
| Fig. 33. Diagramas TGA-DSC del comportamiento del Mg-TCP.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 49 |

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 34. Microestructuras de los compuestos: a) Mg-TCP y b) $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP.....                                                                                                              | 50 |
| Fig. 35. Curva esfuerzo- deformación de los compuestos: a) Mg-TCP, b) $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP y c) TCP. ....                                                                                          | 51 |
| Fig. 36. Probetas de los compuestos: a) antes del ensayo mecánico, b) después del ensayo mecánico.....                                                                                                | 53 |
| Fig. 37. Gráfica de evolución de la velocidad de corrosión del Mg-TCP y $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP e imágenes de los compuestos después del ensayo.....                                                  | 54 |
| Fig. 38. Espectro de difracción de rayos X de los compuestos con el recubrimiento de polvo de TCP.....                                                                                                | 55 |
| Fig. 39. Micrografías de SEM del recubrimiento depositado en compuestos altamente reactivos en entorno fisiológico. a) vista superior del recubrimiento, b) y c) vista lateral del recubrimiento..... | 56 |

## Índice de Tablas

|                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Ejemplos de materiales compuestos desarrollados por infiltración y sus aplicaciones [5].....                                                                  | 13 |
| Tabla 2. Propiedades generales del magnesio [18].....                                                                                                                  | 17 |
| Tabla 3. Relación molar calcio/fosforo (Ca/P), fórmula química y producto de solubilidad (ksp) de los ortofosfatos de calcio más utilizados en medicina [39-40]. ..... | 24 |
| Tabla 4. Datos estructurales de $\beta$ -TCP y sus polimorfos [42].....                                                                                                | 25 |
| Tabla 5. Densidades de los elementos puros. ....                                                                                                                       | 34 |
| Tabla 6. Reactivos, sus purezas y cantidades para preparar 1000 ml de solución SBF.....                                                                                | 36 |
| Tabla 7. Unidades comúnmente utilizadas en la velocidad de corrosión y valor de la constante K. ....                                                                   | 37 |
| Tabla 8. Microanálisis semicuantitativos (EDS) en el MEB de los metales a) Mg y b) $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .....                                                             | 41 |
| Tabla 9. Resultados de densidad obtenidos por medio de picnometría de Helio y regla de las mezclas. ....                                                               | 42 |
| Tabla 10. Propiedades mecánicas obtenidas por el ensayo de compresión del Mg y del $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ . ....                                                            | 44 |
| Tabla 11. Densidades de los compuestos.....                                                                                                                            | 51 |
| Tabla 12. Propiedades mecánicas obtenidas por el ensayo de compresión del Mg-TCP y del Mg aleación-TCP.....                                                            | 52 |

## Capítulo 1. Introducción y Objetivos.

Los materiales compuestos son materiales que consisten en dos o más fases que generalmente exhiben propiedades superiores a cualquiera de los componentes individuales. Los compuestos de matriz metal-cerámica (MMC) combinan sus propiedades metálicas y cerámicas, las cuales muestran propiedades físicas y mecánicas atractivas. La matriz puede ser cualquier metal puro o aleación, generalmente se utilizan materiales estructurales ligeros con mayor módulo, dureza, resistencia al desgaste. Mientras que el refuerzo puede aportar propiedades como coeficiente de expansión térmica reducido, etc. El interés en los MMC ha aumentado para uso en la industria aeroespacial, automotriz y otros como las aplicaciones estructurales.

Se ha desarrollado una amplia variedad de procesos para la fabricación de estos materiales compuestos. Recientemente, la atención se ha centrado en los compuestos interpenetrados o co-continuos en los que cada fase se conecta automáticamente en 3 dimensiones. Los compuestos interpenetrados (IPC) tienen una mayor fracción en volumen. Por lo tanto, cada fase aporta sus propias características a las propiedades de los compuestos. La mayor dificultad para la fabricación de los compuestos interpenetrados está en controlar la interconectividad requerida y la distribución espacial de los dos o más fases de componentes, especialmente en una escala fina. Un método para la fabricación de compuestos metal-cerámica interpenetrados es infiltrar la fase metálica en una preforma cerámica preexistente, como materiales porosos que muestren interconectividad de los poros. Debido a la baja humectabilidad entre la mayoría de los metales y cerámicas, normalmente se necesita presión; este proceso se denomina infiltración forzada, de la cual las principales desventajas son que la preforma cerámica puede dañarse, aunado a esto las formas complejas son difíciles de producir.

El magnesio (Mg) y sus aleaciones han tomado gran importancia en la fabricación de compuestos interpenetrados debido a ligereza, pero su inflamabilidad y su baja resistencia a la corrosión ha puesto una restricción para su empleo. Sin embargo, en los últimos años, se han investigado el Mg y sus aleaciones para aplicaciones biomédicas, las cuales presentan buena biocompatibilidad y son biodegradables (materiales no tóxicos que son reabsorbidos por el humano después de cierto tiempo), el mayor inconveniente de estos materiales es su baja resistencia a la corrosión. Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión se considera la opción de formar un compuesto con una cerámica inerte y biocompatible como refuerzo.

Por lo tanto, es importante investigar tales compuestos para una exposición prolongada en un entorno corporal simulado, además de los resultados de biocompatibilidad y las propiedades mecánicas que posean, de los cuales hay pocos estudios.

## 1.1 Objetivo General.

Desarrollar una nueva familia de materiales compuestos metal-cerámica biodegradables con propiedades adecuadas para fabricar dispositivos temporales de fijación de fracturas óseas. La fase metálica será una aleación ternaria Mg-Zn-Ag, donde los aleantes formaran una solución sólida. La fase cerámica será una preforma porosa de  $\beta$ -TCP fabricada por robocasting, que permitirá producir un compuesto interpenetrado, controlando la geometría del compuesto, el porcentaje, la distribución y la homogeneidad de las fases.

## 1.2 Objetivos particulares

- Seleccionar la composición y producir por fundición la aleación ternaria de Mg-Zn-Ag.
- Caracterizar metalográficamente y mecánicamente la nueva aleación, comparando su comportamiento con el magnesio comercialmente puro.
- Fabricar mediante robocasting las preformas porosas de  $\beta$ -TCP, optimizar las condiciones de infiltración y posteriormente infiltrar las preformas con la aleación de Mg-Zn-Ag o magnesio puro.
- Caracterizar metalográficamente y mecánicamente los compuestos interpenetrados.
- Estudiar el comportamiento frente a la corrosión de los compuestos interpenetrados, la aleación ternaria Mg-Zn-Ag y el magnesio puro.
- Proporcionar conclusiones preliminares sobre si los nuevos compuestos cumplen o no con los requisitos de un biomaterial para la fijación temporal de fracturas óseas y proponer posibles soluciones para mejorar el rendimiento de los compuestos, mismas que podrán ser exploradas en trabajos posteriores a esta tesis de maestría en ciencia e ingeniería de materiales.

## Capítulo 2. Marco Teórico.

### 2.1 Materiales Compuestos.

Un material compuesto está hecho por la combinación de dos o más materiales que por lo general tengan diferentes propiedades. Los materiales trabajan juntos para producir un material con propiedades únicas. La mayoría de los materiales compuestos están hechos solo de dos materiales. Uno es la matriz el cual cubre o rodea al refuerzo, que por lo general tiene forma de las fibras o partículas. En el material los componentes no se disuelven recíprocamente y pueden ser identificados fácilmente gracias a la interfase entre ellos [1] (fig. 1).

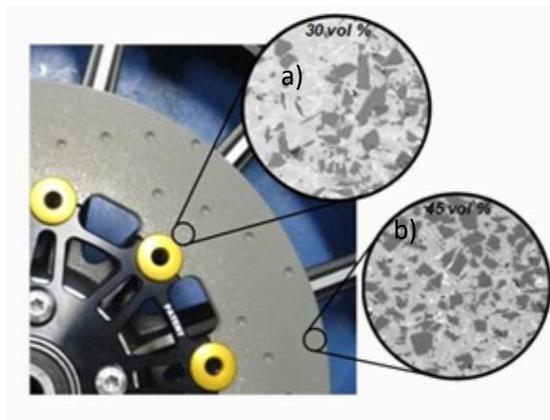


Fig. 1. Ejemplo de material compuesto donde se muestran fragmentos del material cerámico como refuerzo; de color gris oscuro se observa la matriz y de color gris claro, el refuerzo [2].

Los materiales compuestos se pueden clasificar de muchas formas (fig. 2), una de ellas es considerando el tipo de matriz (metálica, polimérica o cerámica) o el tipo de refuerzo (fibras largas, cortas o partículas). Generalmente, la combinación de metales con los otros materiales, sobre todo cerámicos, se denominan materiales compuestos de matriz metálica (MMCs, metal matrix composites) [3], ya que el comportamiento del metal se complementa con la presencia de un refuerzo (introducido con una morfología determinada) que le confiere una mejora en determinadas propiedades. Aunque tradicionalmente los metales actúan como matriz, puede darse el caso en el que el metal actúa como refuerzo por añadirse a una fase continua ya existente.

Si se considera un sistema inicial poroso y continuo que pretende ser reforzado rellenando los poros (abiertos) con un metal, el material estaría formado por estructuras enlazadas en las que ambas fases son continuas. Estos compuestos se denominan compuestos interpenetrados o también llamados compuestos co-continuos, aunque este tipo de interconectividad es muy común en compuestos naturales, por ejemplo, los huesos y la madera. Existe una gran dificultad para fabricar una red verdaderamente interpenetrada a escala fina. Sin embargo, el diseño plantea la posibilidad de desarrollar materiales multifuncionales, en las que cada fase aporta características a las propiedades

macroscópicas del compuesto. Por ejemplo, una fase puede proporcionar una alta resistencia o resistencia al desgaste, mientras que la otra aporta una propiedad diferente como la conductividad térmica [4].

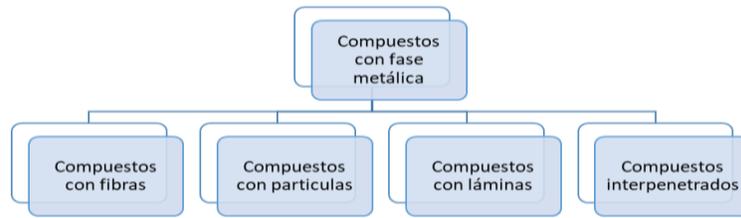


Fig. 2. Clasificación de compuestos metal-matriz.

Uno de los métodos más utilizados en la fabricación de compuestos metal-cerámicos interpenetrados es la infiltración de una fase dentro de una preforma existente [4]. Debido a la baja mojabilidad que existe entre la mayoría de los metales y las cerámicas normalmente se necesita de una presión externa para conseguir la infiltración. Los compuestos que se plantea obtener en esta investigación son de este tipo y debido a las propiedades mecánicas superiores que presentan, además, de sus propiedades isotrópicas y su bajo costo de producción.

## 2.2 Proceso de Infiltración

La infiltración es uno de los procesos más utilizados tanto en investigación como en la industria de fabricación de materiales compuestos [5]. Se utiliza para la producción de compuestos de matriz metálica y polimérica y ha emergido también ahora como uno de los caminos más prometedores para la producción de materiales compuestos de matriz cerámica [6]. Algunos ejemplos de materiales compuestos producidos por infiltración se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Ejemplos de materiales compuestos desarrollados por infiltración y sus aplicaciones [5].

| Fibra                       | Matriz                      | Aplicaciones                                               |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Grafito</b>              | Aluminio                    | Satélites, misiles y estructuras helicópteros              |
|                             | Magnesio                    | Estructuras de satélites                                   |
|                             | Plomo                       | Almacenaje y placas de la batería                          |
|                             | Cobre                       | Contactos eléctricos                                       |
| <b>Boro</b>                 | Aluminio                    | Cuchillas para compresores y soportes estructurales        |
|                             | Magnesio                    | Estructuras de antenas                                     |
|                             | Titanio                     | Aspas del ventilador del motor de aviones                  |
| <b>Alúmina</b>              | Aluminio                    | Barreras superconductoras para reactores de fisión nuclear |
|                             | Plomo                       | Almacenaje y placas de la batería                          |
|                             | Magnesio                    | Estructuras para transmisión de Helicópteros               |
| <b>Carburo de Silicio</b>   | Aluminio, titanio           | Estructuras de alta temperatura                            |
|                             | Superalación (base cobalto) | Estructuras para componentes de motores                    |
| <b>Molibdeno, tungsteno</b> | Superalación                | Estructuras para componentes de motores                    |

En el caso particular de los compuestos metal-cerámico, el metal fundido se suele infiltrar en la preformas cerámica sólida. La infiltración forzada se basa en el uso de una presión que conduce el líquido dentro de los intersticios de la preforma sólida que actúa como matriz. La preforma se pone en contacto con el metal fundido (magnesio, aluminio, etc.) que se infiltra, al ser empujado sobre la misma. La presión mínima para que comience la infiltración se denomina presión umbral ( $P_0$ ) [5]. El fluido que infiltra desplaza a otro (normalmente gas) a través de la porosidad abierta de la preforma. La presión umbral vendrá dada por la oposición de las fuerzas capilares entre la fase sólida y líquida y por el efecto de las fuerzas viscosas, si no existiera esta oposición se trataría de infiltración espontánea) [6]. Existen varias formas de llevar a cabo el proceso de infiltración, entre las que destacan:

- a. Infiltración bajo presión de gas (IPG). En este caso la presurización es conseguida mediante un gas, generalmente inerte para evitar la oxidación del metal [5].
- b. Infiltración por presión mecánica (IPM). La presión es aplicada sobre el metal fundido mediante una fuerza mecánica, hidráulica o cinética [7].
- c. Infiltración centrífuga. La fuerza rotacional/ centrífuga se utiliza para infiltrar la preforma porosa con metal líquido fundido. El material de refuerzo (poroso) se coloca dentro de un molde alargado, que es llenado con metal fundido. Las grandes velocidades de rotación producen la fuerza centrífuga con el impulso requerido para la infiltración [8].
- d. Infiltración por vacío. Implica tener un vacío en la cual la matriz de metal penetra en la preforma debido a esta presión de succión [7].
- e. Infiltración por ultrasonido. Las ondas de presión generadas por la vibración ultrasónica ayudan a la penetración del material fundido a la preforma cerámica [8].
- f. Infiltración de Lorentz. Fuerza electromagnética es usada para propulsar el metal fundido en las preformas cerámicas. La preforma se sumerge en el metal líquido que se somete a un pulso magnético de alta frecuencia [8].

Una de las principales ventajas de la infiltración forzada es la alta eficiencia del proceso. El material compuesto se puede fabricar en solo 1 o 2 minutos (dependerá del tipo de infiltración forzada que se utilice). Además de la infiltración rápida y la rápida solidificación, implica temperaturas de infiltración comparativamente bajas (alrededor de 700-750°C dependiendo de la composición de la aleación de la matriz), lo que reduce la posibilidad de

reacciones inesperadas entre la matriz y el refuerzo [9]. Entre las desventajas es que, debido a la presión externa, la preforma puede ser fracturada o aplastada, además de que es difícil fabricar componentes de forma compleja y los costos de los moldes pueden ser relativamente altos [10].

### 2.2.1 Mojabilidad entre el metal y la cerámica.

La mojabilidad se define como la capacidad de un líquido para extenderse sobre una superficie sólida. También describe el alcance del contacto entre líquido y un sólido. El problema de la mojabilidad de la cerámica por el metal fundido se explica por medio de la química de superficies y la tensión superficial. La química de superficies la cual incluye cualquier contaminación u oxidación, la superficie de fusión y las capas de óxido también deben de ser consideradas. La fuerza de enlace entre las fases líquida y sólida puede ser expresada en términos del ángulo de contacto a los que se hace referencia en la ecuación de Young -Dupre [11]. La magnitud de los ángulos de contacto se muestra en la fig. 3, describe la mojabilidad, i.e. (a)  $\theta = 0^\circ$ , mojabilidad perfecta, (b)  $\theta = 180^\circ$ , no hay mojabilidad, y  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ , mojabilidad parcial. Mientras el ángulo de contacto decrece la mojabilidad incrementa.

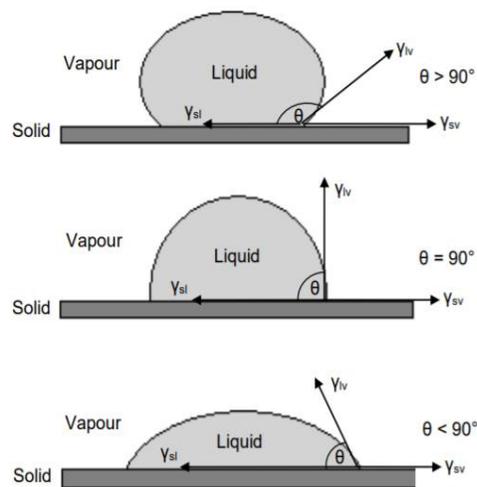


Fig. 3. Ángulo de contacto ajustado para metal fundido en una base sólida para varios valores de la energía de la interfase [12].

Una buena mojabilidad entre el metal y la cerámica es importante sobre todo para una infiltración espontánea, pero la mojabilidad en la mayoría de los sistemas no es satisfactoria incluso a altas temperaturas (donde la viscosidad del metal disminuye). Se han desarrollado varios métodos para mejorar la mojabilidad; uno es aplicar una presión externa, el cual no es suficiente para asegurar un contacto óptimo entre la cerámica y el metal fundido, por lo tanto, a menudo se utiliza otro método como la adición de un elemento aleante (elemento reactivo) como el Mg, Ca, Ti o Zr, los cuales reducen la energía interfacial sólido-líquido y promueven reacciones químicas en la interfaz sólido-líquido, el cual es el mejor mecanismo para mejorar la mojabilidad de un sólido por un metal fundido [12-13].

### 2.3 Sistemas temporales de fijación de fracturas óseas.

El objetivo de la fijación de fracturas es estabilizar el hueso fracturado, sin alterar la forma y longitud del hueso, permitiendo una regeneración rápida del hueso para devolverle su resistencia y con ello la movilidad de la extremidad lesionada [14].

El método de fijación óptimo para una fractura dependerá del tipo de fractura y de su ubicación, de los músculos y de las fuerzas que actúan en la fractura. Los dispositivos externos usados en la fijación de fracturas se basan en el principio del entablillado, utilizando yesos y férulas.

No obstante, existen fracturas que por su ubicación, extensión o gravedad requieren de sistemas de fijación internos. Los dispositivos internos usados en la fijación de fracturas incluyen cables, grapas, pines, placas y tornillos (fig. 4). Están hechos usualmente de acero inoxidable (316L), algunas veces de aleaciones de Titanio (Ti-6Al-4V), y ocasionalmente de aleaciones de Co-Cr.

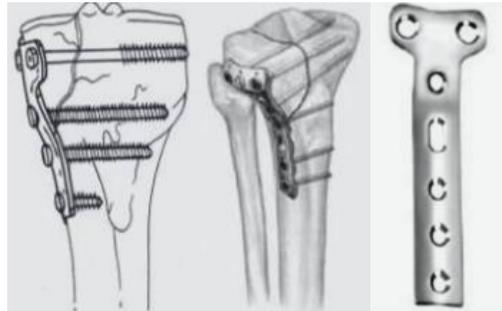


Fig. 4. Dispositivos metálicos, los cuales se utilizan habitualmente en fracturas de tibia [14].

En general estos materiales deben tener elevada resistencia mecánica, módulo de Young similar al del hueso y deben de ser biocompatibles. Tradicionalmente en los metales la biocompatibilidad se define por la resistencia a la corrosión [14-15], no obstante, existen ciertos metales como el hierro o el magnesio que son bien tolerados por el organismo humano cuando se degradan.

Actualmente en las aplicaciones clínicas hay un interés en los materiales biodegradables ya que no tienen que ser removidos en una operación secundaria y sus propiedades mecánicas disminuyen gradualmente con el tiempo, evitando así el apantallamiento de tensiones (reabsorción de hueso causada por la alta rigidez del implante que soporta la carga mecánica en lugar del hueso, al no recibir carga el hueso se reabsorbe de forma natural) [17]. Con este enfoque, tanto el material como sus productos de degradación tienen que ser biocompatibles.

Los implantes biodegradables proporcionan un soporte mecánico temporal hasta que el tejido lesionado está curado. Idealmente, el implante se degradada gradualmente y finalmente desaparecer por completo, al dejar detrás de un tejido completamente recuperado [16].

Actualmente los esfuerzos en investigación de nuevos dispositivos de fijación de fracturas se centran en materiales biodegradables como el Mg, Fe y sus aleaciones. Lo anterior, debido a su buena resistencia mecánica, además que pueden representar una alternativa interesante [15]. Esta tesis estudia a los materiales compuestos base Mg y fosfato tricálcico, como alternativa a los materiales 100% metálicos biodegradables.

## 2.4 Magnesio.

El Mg es un elemento metálico alcalinotérreo que por sus propiedades y abundancia presenta un enorme potencial como material estructural [18-19]. Aunque su uso ha sufrido altibajos a lo largo de la historia, en los últimos años ha experimentado un importante auge, convirtiéndose en el tercer elemento metálico estructural más utilizado, solo superado por el aluminio y el hierro (acero) [19].

El Mg es el cuarto elemento más abundante de la tierra [20], siendo el octavo elemento más abundante en el orden del 2.2 % de la corteza terrestre y el tercero más abundante disuelto en el agua de mar (0.13 %). En la naturaleza, el Mg no existe en la forma metálica, pero si en forma iónica ya que es altamente reactivo. Entre sus propiedades destaca su gran ligereza ( $\rho = 1.74 \text{ g/cm}^3$ ), que combinada con sus propiedades mecánicas convierten al magnesio en uno de los materiales metálicos con mayor resistencia específica. Otras características atractivas de este metal son su media/alta conductividad térmica y eléctrica, su biocompatibilidad, tener un mejor amortiguamiento que cualquier metal (bajo módulo de Young), su comportamiento no magnético, su capacidad de ser mecanizado por métodos convencionales y la ventaja ambiental que es reciclable. Su estructura cristalina es hexagonal compacta (hcp), lo que condiciona sus propiedades mecánicas. Entre sus mayores inconvenientes como material estructural, destacan su baja resistencia a la corrosión además del riesgo de explosión durante la fundición y el mecanizado, debido a su elevada reactividad. Las principales propiedades del magnesio metálico se resumen en la Tabla 2.

**Tabla 2. Propiedades generales del magnesio [18].**

|                                                           |                                          |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Radio atómico                                             | 150 pm                                   |
| Densidad (25 °C)                                          | 1.74 g/cm <sup>3</sup>                   |
| Módulo de Young                                           | 45 GPa                                   |
| Tensión de rotura                                         | 80-180 MPa                               |
| Deformación                                               | 1-12 %                                   |
| Resistencia a la tracción (extruido)                      | 165-205 MPa                              |
| Resistencia a la tracción (laminado)                      | 180-220 MPa                              |
| Conductividad eléctrica específica a temperatura ambiente | 22.4 m $\Omega^{-1}$ mm <sup>-2</sup>    |
| Potencial normal de reducción                             | -2.37 V <sub>SHE</sub>                   |
| Temperatura de fusión                                     | 650 °C                                   |
| Temperatura de ebullición                                 | 1090°C                                   |
| Presión de vapor (a 20°C)                                 | 189 KPa                                  |
| Calor de fusión                                           | 195 kJ kg <sup>-1</sup>                  |
| Capacidad específica térmica                              | 1.05 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |
| Coefficiente de expansión lineal                          | 26 X10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>     |
| Contracción (durante el cambio de líquido-sólido)         | 4.20%                                    |
| Contracción (durante el enfriamiento en estado sólido)    | 5 %                                      |

### 2.4.1 Propiedades mecánicas

Desde el punto de vista mecánico, el Mg presenta características peculiares debidas a su estructura cristalina hexagonal compacta (hcp). Exhibe una baja tenacidad y ductilidad a temperatura ambiente, así como una limitada resistencia a la fluencia. Su relación  $c/a$  es de 1.624, por debajo de la ideal 1.633, lo que dificulta el deslizamiento en el plano basal (0001)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  [21]. Además, para el deslizamiento basal, el número total de sistemas de deslizamiento es tres y ninguno de ellos es capaz de contribuir a la deformación plástica en la dirección normal al plano basal (fig. 5) [21]. Además, la limitación en los modos de deformación en el Mg da lugar a una fuerte respuesta anisótropa, relacionada con su textura.

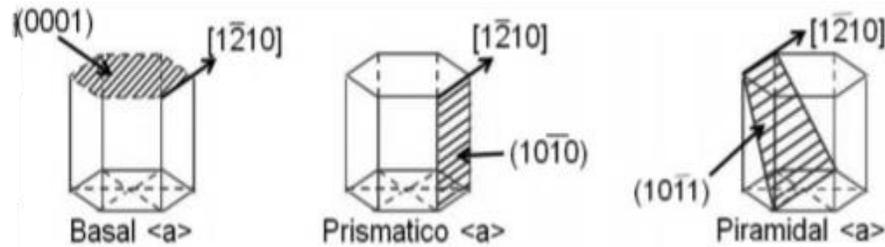


Fig. 5. Estructura cristalina y sistemas de deslizamiento en el Mg puro [22].

### 2.4.2 Aplicaciones estructurales

El Mg ha sido utilizado en la industria del automóvil desde hace más de 90 años. Gracias a la búsqueda de materiales ligeros para mejorar el rendimiento y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, en la actualidad se utilizan aleaciones de magnesio en cantidad de componentes tanto en el interior, como en el chasis o en los sistemas de potencia. Así, por ejemplo, las aleaciones de Mg se utilizan en estructura de asientos, estructuras de radios, bastidores de suelo, tapa de llenado de combustible, llantas, brazos de pedal de freno o cajas de transmisión, entre otros [19].

Las aleaciones de Mg también se utilizan en material deportivo o en la industria electrónica, donde forman las estructuras de las cámaras de video, ordenadores, teléfonos móviles, radares y multitud de componentes más [23]. Por otro lado, la industria de la herramienta eléctrica depende cada vez más de componentes de Mg de fundición para ofrecer diseños más ligeros y duraderos que son más fáciles de manejar [22].

### 2.4.3 Aplicaciones médicas

El Mg está presente naturalmente en el cuerpo humano, principalmente almacenado en los huesos y es el cuarto ión más abundante. En aplicaciones biomédicas se define como biocompatible (no es tóxico) y bioactivo (su catión atrae a los osteoblastos responsables de regenerar los huesos) por lo que es el material idóneo para implantes temporales. Como material estructural, presenta un módulo elástico (44 GPa) más cercano al valor del módulo

del hueso cortical (17 GPa), lo cual favorece la recuperación sin encapsulamiento de la prótesis y sin deformaciones del hueso adyacente. Estas propiedades hacen del magnesio un material muy atractivo para la regeneración de huesos [24, 26-27]. La principal desventaja del magnesio y sus aleaciones como implantes procede de la alta velocidad de corrosión. Por un lado, el implante se degrada antes que la fractura ósea se consolide y, por otro lado, la velocidad de liberación de hidrógeno en la reacción de descomposición deja burbujas atrapadas en el cuerpo que éste no puede absorber a la misma velocidad con que se producen. Por esta razón, la investigación en este campo está centrada en el control de la liberación del gas hidrógeno [25], o lo que es lo mismo, en tratar de disminuir la velocidad de corrosión del implante. La fig. 6 muestra algunos ejemplos de implantes temporales para regeneración ósea [29], cánulas o “stents” cardiovasculares [30] y una espuma porosa de magnesio obtenida a través de una ruta pulvimetalúrgica [31].

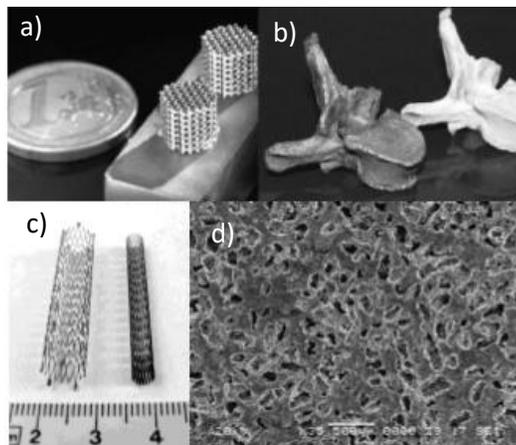


Fig. 6. (a) y (b) andamios de Ti-6Al-4V [29] y (c) ejemplo de cánulas cardiovasculares [30] (d) imagen de electrones secundarios de una espuma de magnesio obtenida por una ruta pulvimetalúrgica [31].

Las aleaciones de Mg con alto contenido de Al generalmente utilizadas en la industria aeronáutica y automotriz como AZ92 y AM60 no son aptas como biomateriales ya que es bien conocido que el Al es un neurotóxico y su acumulación se ha asociado con diversos trastornos neurológicos como demencia senil y Alzheimer [28]. Por esta razón, el Mg puro y sus aleaciones libres de Al han tomado gran importancia en aplicaciones biomédicas [24].

Las características corrosivas (37 °C y elevada concentración de sales) que presenta en el entorno fisiológico del cuerpo han impedido la amplia aplicación clínica del Mg hasta ahora. Un material biodegradable (ideal) debe de ser capaz de mantener su integridad mecánica y controlar su degradación durante el periodo que dure en el organismo. Se espera que, la degradación comience a una velocidad muy lenta para mantener la integridad mecánica durante el proceso de remodelado de la fractura. En un periodo de 8-12 semanas se espera que el proceso de remodelación de la fractura se complete, si antes de este tiempo, el dispositivo comienza a aumentar la velocidad de degradación, el dispositivo no será adecuado para la implantación (fig. 7).

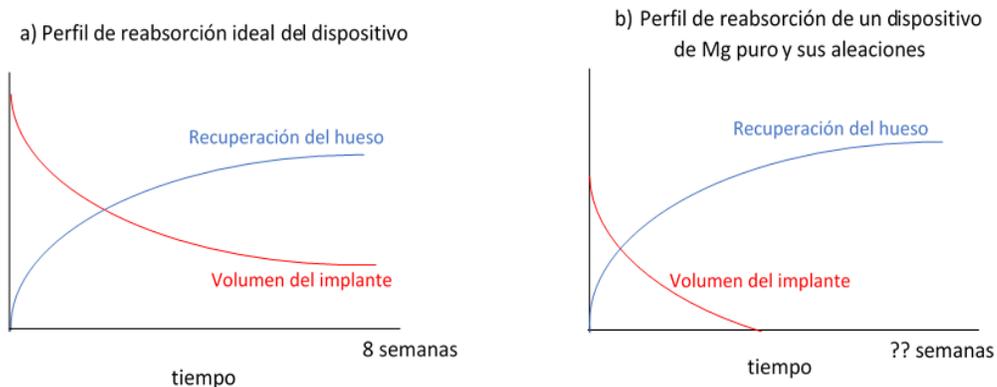


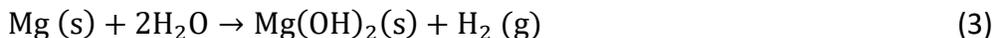
Fig. 7. Gráfica de degradación donde se muestra: a) un perfil ideal de reabsorción el cual se debería seguir para obtener un dispositivo ideal para implantación y b) el perfil real de reabsorción que un dispositivo de Mg o sus aleaciones sigue, lo cual no lo hace apto para implantación [65].

El mecanismo de degradación del Mg en el entorno fisiológico puede ser expresado siguiendo las siguientes reacciones químicas:

La primera reacción es la de anodización por la ecuación parcial (1), al mismo tiempo por la reducción de protones que está expresada por la reacción que ocurre en el cátodo (2).



El catión de magnesio reacciona con el hidroxilo para formar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sólido como producto de la corrosión. La reacción general es presentada en la ecuación (3)

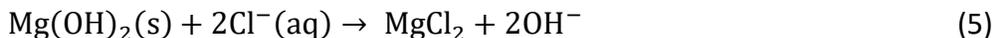


Además, el Mg sólido y la capa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formada en presencia de iones de cloro en sistema acuoso reaccionan de acuerdo con las ecuaciones (4) y (5).

Mg sólido



Capa  $\text{Mg}(\text{OH})_2$



De acuerdo con las reacciones anteriores, uno de los productos de degradación del Mg es  $\text{Mg}^{2+}$  el cual es muy abundante y necesario para reacciones fisiológicas en el cuerpo humano, el  $\text{OH}^{-}$  que por el pH de los fluidos fisiológicos y los iones de  $\text{Mg}^{2+}$  produce una capa sólida  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_2$  gas; el cual si se genera en grandes cantidades puede ser un riesgo,

pero si se produce en bajas cantidades puede ser permeado a través de los tejidos (músculo y piel) [24].

La corrosión Galvánica del Mg ocurre por la presencia de segundas fases, impurezas, además, en medio fisiológico por la presencia de células, enzimas, etc. que actúan como zonas catódicas (fig. 8). Entre las formas de corrosión del Mg y por extensión de sus aleaciones, se encuentran [25]:

- Intergranular: La corrosión avanza por la zona cercana al borde de grano del Mg, pero no afecta al interior del grano dado que éste tiene un comportamiento catódico.
- Localizada: En ambientes con  $\text{Cl}^-$ , el magnesio sufre picaduras bajo capas protectoras o de anodizado puede sufrir corrosión filiforme causada por una celda activa.
- Corrosión-fatiga: Las grietas avanzan en un modo mixto transgranular-intragranular.

Corrosión a elevadas temperaturas (oxidación): En presencia de oxígeno el magnesio se oxida a una velocidad lineal, indicativo de que la capa de óxido formada no confiere el carácter protector. Además, aleantes como el Zn acelera la velocidad de oxidación.

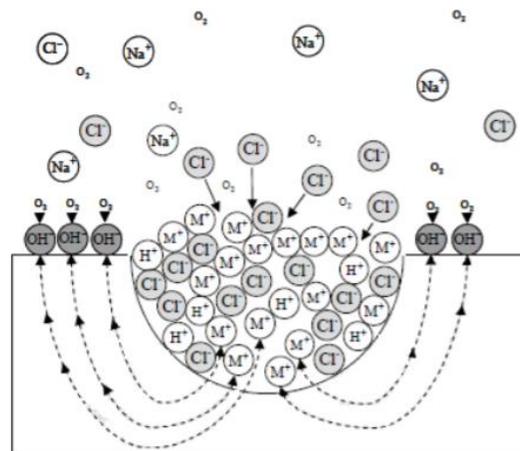


Fig. 8. Proceso auto catalítico de la corrosión por picadura [64].

#### 2.4.4 Aleaciones de Magnesio

La composición del material debe ser considerada como un factor crucial ya que muchos elementos que están disponibles para aplicaciones industriales son extremadamente tóxicos para el cuerpo humano [24].

Además de reunir las propiedades mecánicas para su uso en aplicaciones biomédicas, el material debe ser biocompatible, debe de estar compuesto de materiales o aleantes que no sean tóxicos o cancerígenos e idealmente biodegradables. Sería una gran ventaja si el material o aleación estuviera compuesto de elementos o minerales que estén presentes y sean compatibles con el cuerpo como Zn, Ca, etc.



incrementa el potencial de corrosión en fluidos fisiológicos simulados. El Zn existe en todos los tejidos del cuerpo humano y es uno de los más abundantes elementos nutricionales [33].

#### 2.4.6. Aleación Mg-Ag

La plata (Ag) mantiene una actividad antibacterial la cual combinada con las propiedades del Mg genera una nueva aleación biodegradable la cual puede solucionar problemas de infecciones durante y después de la implantación [34-35]. Está reportado que pequeñas cantidades de Ag contenida en la aleación o en los recubrimientos aumenta la citocompatibilidad y viabilidad celular [21]. Por el contrario, al aumentar la cantidad de Ag en las aleaciones la corrosión se puede ver afectada. Por esta razón se pretende obtener una aleación en solución sólida y no bifásica, donde la plata pueda comprometer la resistencia a la corrosión de la aleación.

#### 2.5 Fosfatos de calcio.

El término fosfatos de calcio hace alusión a una familia de ortofosfatos, pirofosfatos o dipolifosfatos de calcio. Los ortofosfatos de calcio son sales del ácido fosfórico con diferentes niveles de disociación:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , y/o  $\text{PO}_4^{3-}$ . Mientras que los pirofosfatos ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) y los polifosfatos ( $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ ) se distinguen de los ortofosfatos por la mayor extensión de los enlaces -P-O-P- que contienen, de tal forma que generan cadenas lineales o ramificadas. Los ortofosfatos, en particular, son de gran importancia para la medicina por que constituyen la fracción inorgánica de la mayoría de los tejidos duros del cuerpo humano, normales (huesos y dientes) y patológicos (cálculos renales o urinarios, sarro dental, etc.) [36-39].

El ortofosfato de calcio que más se asemeja en composición y estructura al mineral de los huesos y dientes es la hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (HA). El mineral de los tejidos duros está formado básicamente por HA, no obstante, se propone que contiene más ortofosfatos, tales como el fosfato dicálcico dihidratado (DCPD), el fosfato octacálcico (OCP) y el fosfato de calcio amorfo (ACP). Es fácil predecir que, por su posible presencia en el hueso, estos cuatro ortofosfatos sean altamente empleados como material bioactivo y/o reabsorbible para reparar y sustituir los tejidos duros. Otros fosfatos de calcio que no se encuentran en el tejido óseo, pero también han sido empleados como material reabsorbible son el fosfato tricálcico (TCP) y el fosfato tetracálcico (TTCP). La principal característica de estos fosfatos es la capacidad de hidrolizarse y precipitar en forma de un ortofosfato más estable [36-40]. La tabla 3 recoge los ortofosfatos más usados en cirugía ortopédica.

**Tabla 3. Relación molar calcio/fosforo (Ca/P), fórmula química y producto de solubilidad (ksp) de los ortofosfatos de calcio más utilizados en medicina [39-40].**

| Relación Ca/P | Composición                               | Abrev.        | Fórmula química                                                                           | $-\log(K_{sp})$ a 25°C |
|---------------|-------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 0.5           | Fosfato monocálcico monohidratado         | MCPM          | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | 1.14                   |
| 0.5           | Fosfato monocálcico anhídrido             | MCPA          | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$                                                      | 1.14                   |
| 1.00          | Fosfato dicálcico dihidratado, "Brushita" | DCPD          | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                                | 6.59                   |
| 1.00          | Fosfato dicálcico anhídrido, "Monetita"   | DCP           | $\text{CaHPO}_4$                                                                          | 6.90                   |
| 1.33          | Fosfato octacálcico                       | OCP           | $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                    | 96,6                   |
| 1.50          | Fosfato tricálcico alfa                   | $\alpha$ -TCP | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                                              | 25.5                   |
| 1.50          | Fosfato tricálcico beta                   | $\beta$ -TCP  | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                                              | 28.9                   |
| 1.5-1.67      | Hidroxiapatita deficiente en calcio       | CDHA          | $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$<br>( $1 < x < 0$ ) | ~85.1                  |
| 1.67          | Hidroxiapatita estequiométrica            | HA            | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$                                              | 116.8                  |
| 2.00          | Fosfato tetracálcico, "Hilgenstocita"     | TTCP          | $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$                                                      | 38-44                  |
| 1.2-2.2       | Fosfato de calcio amorfo                  | ACP           | $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$                                    | –                      |

Hoy en día, los fosfatos tricálcicos (TCP) se utiliza altamente en cementos hidráulicos inyectables, biocerámicas biodegradables y compuestos para la reparación de hueso.

Existen tres polimorfos del TCP: uno a baja temperatura llamado  $\beta$ -TCP, y dos a alta temperatura en donde se forma  $\alpha$ - y  $\alpha'$ -TCP. El último carece de interés porque es el único que existe a temperatura  $>1430$  °C y vuelve casi instantáneamente a  $\alpha$ -TCP cuando se enfría por debajo de la temperatura de transición. Por el contrario, el  $\beta$ -TCP es estable desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 1125 °C [41]. A mayor temperatura se transforma en  $\alpha$ -TCP, la cual se mantiene durante el enfriamiento a temperatura ambiente [37].

A pesar de tener la misma composición química  $\alpha$ - y  $\beta$ -TCP difieren considerablemente en su estructura, densidad y solubilidad la cual a su vez determina sus aplicaciones clínicas. Iones de Ca y  $\text{PO}_4$  constituyen la celda unidad del  $\beta$ -TCP y sus polimorfos.

La tabla 4 muestra los parámetros de red, así como la simetría, la densidad teórica, de los polimorfos del TCP. Existen diferencias entre las estructuras del  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ -TCP (fig. 10) en

la cual no hay columnas C-C en la red. En cambio, hay dos tipos de columnas C-A en el  $\beta$ -TCP, las columnas A con una secuencia -P-Ca-Ca-P, la columna B con un orden -P-Ca-Ca-Ca-P-P-, en cada columna A está rodeada por 6 columnas B, como cada columna B está rodeada por 2 columnas A y 4 columnas B [44]. La estructura del  $\alpha$ -TCP es menos densa que del  $\beta$ -TCP, y más densa que la del  $\alpha'$ -TCP, como se muestra en el volumen por formula unidad ( $v_0$ ). La diferencia en las densidades de empaqueo de los tres polimorfos es consistente con la termodinámica y con la estabilidad en un intervalo de temperaturas. Además, en un ambiente fisiológico la disolución y degradación de la estructura de  $\alpha$ -TCP ocurre más rápido que el  $\beta$ -TCP [46-48].

Tabla 4. Datos estructurales de  $\beta$ -TCP y sus polimorfos [42].

| Propiedades                    | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ polimorfos |                                          |                                           |
|--------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                | $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [30] | $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [28] | $\alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [28] |
| Simetría                       | Romboedral                              | Monoclínico                              | Hexagonal                                 |
| Grupo espacial                 | $R\bar{3}C$                             | $P2_1/a$                                 | $P6_3/mmc$                                |
| $a$ (nm)                       | 1.04352(2)                              | 1.2859(2)                                | 0.53507(8)                                |
| $b$ (nm)                       | 1.04352(2)                              | 2.7354(2)                                | 0.53507(8)                                |
| $c$ (nm)                       | 3.74029(5)                              | 1.5222(3)                                | 0.7684(1)                                 |
| $\alpha$ (°)                   | 90                                      | 90                                       | 90                                        |
| $\beta$ (°)                    | 90                                      | 126.35(1)                                | 90                                        |
| $\gamma$ (°)                   | 120                                     | 90                                       | 120                                       |
| Z                              | 21                                      | 24                                       | 1                                         |
| $V$ (nm <sup>3</sup> )         | 3.5272(2)                               | 4.31(6)                                  | 0.19052(8)                                |
| $V_0$ (nm <sup>3</sup> )       | 0.1680(2)                               | 0.180(6)                                 | 0.19052(8)                                |
| $D_{th}$ (g cm <sup>-3</sup> ) | 3.066                                   | 2.866                                    | 2.702                                     |

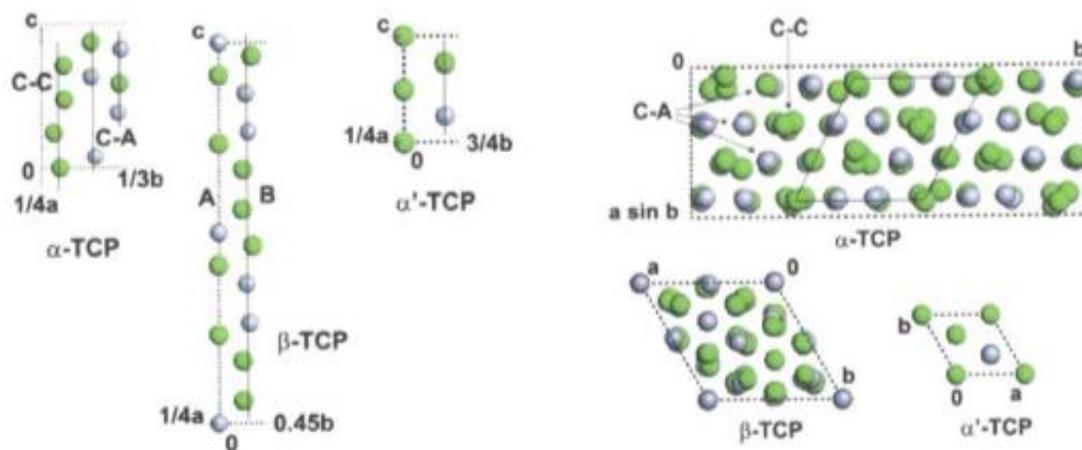


Fig. 10. Proyección parcial de las celdas unidad en el plano  $bc$ , donde se muestra los átomos constituyentes y la orientación de las columnas a lo largo de la dirección  $[001]$ .  $\text{Ca}^{2+}$ , verde;  $\text{P}^{5+}$ , magenta;  $\text{O}^{2-}$  no ha sido representado para mayor claridad. C-C, columna catión. Catión; C-A, columna catión- anión; A, Columna A; B, Columna B [42].

### 2.5.1 Biocompatibilidad y reabsorción

Se ha estudiado el comportamiento del TCP, los resultados han demostrado que la proliferación y diferenciación de células en la producción de osteoblastos es mejor en

andamios de TCP que en otros materiales. También se comprobó que el TCP promueve la osteogénesis mediante la síntesis y calcificación del colágeno en la matriz extracelular. Estos resultados sugieren que el TCP es un material osteoconductor y degradable capaz de actuar como regenerador de hueso [49-50].

### 2.5.2 Aplicaciones clínicas

El  $\alpha$ -y  $\beta$ -TCP son usados actualmente en varias aplicaciones clínicas, por ejemplo: en odontología, cirugía maxilofacial y ortopédica. El  $\beta$ -TCP es principalmente usado para preparar biocerámicos biodegradables como gránulos y bloques densos y macro porosos, mientras que el  $\alpha$ -TCP es más soluble y reactivo, usado principalmente como un polvo fino en la preparación de cementos de fosfatos de calcio [47], también algunos gránulos y bloques de biocerámicos comerciales hechos de  $\alpha$ -TCP se pueden encontrar en el mercado.

## 2.6 Manufactura aditiva por extrusión.

La técnica robocasting, o escritura directa de la tinta (DIW por sus siglas en inglés), consiste en la deposición robótica a través de una boquilla de suspensiones coloidales (compuesta por partículas cerámicas dispersadas homogéneamente en un aglutinante) altamente concentradas (tintas) capaces de soportar completamente su propio peso durante el ensamblaje. Además, la tinta debe de ser completamente inyectable, pero permitiendo la impresión continua [51-53]. Las líneas (filamentos) de tinta se colocan de manera controlada para construir una estructura 3D capa por capa, siguiendo un modelo de diseño asistido por computadora (CAD) (fig. 11). Al igual que otras técnicas de fabricación aditiva [54-55], supera las limitaciones de los métodos convencionales de fabricación de andamios, lo que permite la fabricación de estructuras con formas personalizadas y complejas. Por lo tanto, esta técnica permite la producción de estructuras porosas óptimas para lograr el comportamiento mecánico y las propiedades de transporte de masa deseadas (como la permeabilidad y la difusión) (fig. 12). Además, si el modelo CAD se obtiene a partir de datos de escaneo médico (por ejemplo, tomografía computarizada o imágenes de resonancia magnética nuclear), la forma externa del andamio se puede hacer que coincida con el sitio del tejido dañado. Una característica que distingue al robocasting de otras técnicas es que se utilizan tintas base agua con un contenido orgánico mínimo (<1% en peso) y no requiere ningún material de soporte o molde. En consecuencia, se han desarrollado diferentes

suspensiones coloidales con las propiedades viscoelásticas apropiadas para ser utilizadas como tintas.

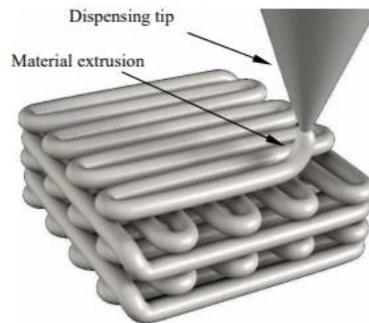


Fig. 11. Dibujo esquemático del proceso escritura directa [56].

La fabricación de implantes biocerámicos es una de las aplicaciones más estudiadas del robocasting [57-59]. La estructura de la red porosa con la que están fabricados estos implantes es benéfica para el crecimiento de tejido humano. La excelente biocompatibilidad y la composición química similar al hueso hacen atractivo que los implantes sean fabricados de fosfatos de calcio y en particular de TCP [60-62].

Después de la fabricación las preformas de  $\beta$ -TCP se seca al aire y después se sinterizan entre 1100 y 1300 °C por algunas horas para consolidar el implante.

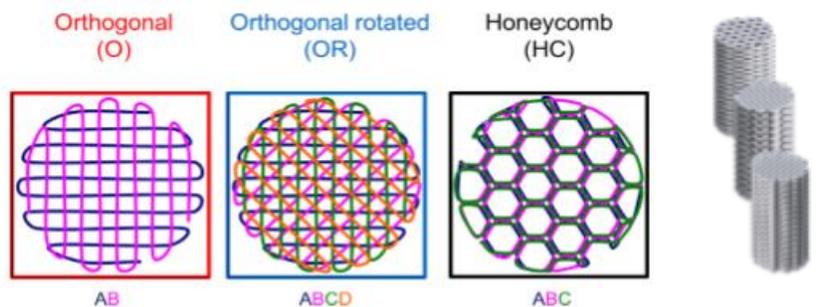


Fig. 12. Diferentes patrones utilizados para los andamios [63].

## Capítulo 3. Desarrollo Experimental.

En este capítulo se describe la metodología para la obtención de aleaciones de Mg y la posterior infiltración de preformas porosas de  $\beta$ -TCP. Se mencionan los componentes y parámetros de cada proceso, los ensayos de caracterización química y mecánica llevados a cabo para obtener las propiedades del material compuesto.

### 3.1 Equipo para la producción de la aleación e infiltración.

La fig. 13 muestra todos los componentes involucrados en el proceso de producción de la aleación e infiltración de espumas de  $\beta$ -TCP con Mg puro y la aleación de Mg.

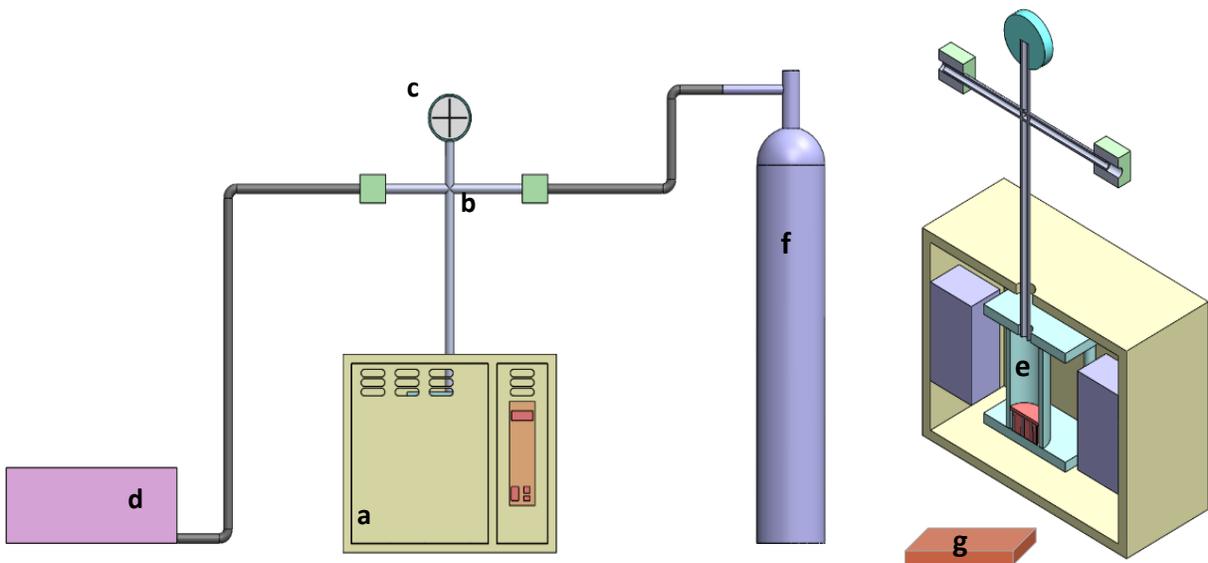


Fig. 13. Sistema de fundición e infiltración.

Donde:

- Horno marca Carbolite® de geometría vertical con resistencias eléctricas, en el cual se realizó la fundición de los metales necesarios para la infiltración.
- El sistema de válvulas consta de 4 válvulas tipo membrana con conexiones NW tamaño 10 y 25, las cuales permiten la regulación de la atmósfera presente dentro del crisol, conectan a la bomba de vacío y al cilindro de gas inerte.
- Manómetro mide la presión del gas dentro del crisol lo que promoverá la infiltración.
- Bomba mecánica de vacío permite extraer gases y controlar la presión de los gases dentro del crisol.
- Crisol, dispositivo de acero inoxidable 316 el cual es capaz de soportar altas temperaturas sin interactuar químicamente con el Mg y la aleación de Mg.

- f. Gas inerte se utiliza en el proceso de infiltración para empujar al metal fundido a través del andamio, además, que no reaccione con los metales y los proteja de la corrosión.
- g. La placa de cobre ayuda a la solidificación direccional del metal fundido dentro del crisol.

### 3.2 Producción de la aleación.

En esta tesis se estudian 2 composiciones, el primero es Mg como elemento puro y el segundo una aleación  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ , en porcentaje atómico. Para preparar la aleación se introducen fragmentos de cada elemento aleante en el crisol de acero inoxidable 304 en las proporciones adecuadas (anexo 1), utilizando Mg y Zn de pureza comercial (99.95 % y 99 % respectivamente) marca el Águila y Ag pureza 99.99% marca Sigma Aldrich. Después de cargar el crisol y sellarlo correctamente se mide la presión inicial, con ayuda de la bomba vacío se extrae el aire contenido en el crisol (hasta una presión de 26.66 KPa) esto ayuda también a constatar que el crisol este sellado correctamente (que no existan fugas), inmediatamente después se inyecta gas argón de alta pureza hasta alcanzar una presión de 39.5 kPa. El crisol se calienta a 760°C por 1h, para fundir los metales y asegurar la homogeneidad de los lingotes. Al enfriar el crisol se obtienen lingotes de 31 mm de diámetro y 45 mm de altura (fig. 14), posteriormente se maquinan y mediante la técnica de EDS se corrobora la composición química de la aleación.



Fig. 14. Lingotes obtenidos por fundición.

### 3.3 Fabricación aditiva de la preforma de $\beta$ -TCP.

Para la fabricación de la preformas primero se disuelve en agua destilada en proporción 40 % w/w Pluronic F-127 marca Sigma Aldrich, bajo un baño de hielo. Una vez listo se mezcla con polvo TCP comercial marca VWR Chemicals en relación 1 ml de solución de Pluronic por gramo de polvo TCP, con lo que se produce la tinta.

La tinta se carga en una jeringa comercial marca Optimum® y se coloca en el cabezal de impresión de un sistema de escritura de tinta directa marca Peastecaster. Se procede a la impresión de preformas cilíndricas de 9 mm de diámetro y 13 mm de altura las cuales se imprimen con una velocidad de 8 mm/min usando una punta con abertura interna de 410  $\mu$ m (fig. 15). Para la impresión se usó un patrón de capas ortogonales con un 55 % de llenado.

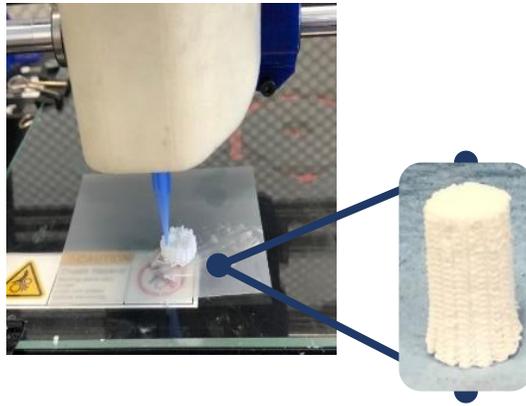


Fig. 15. Impresión de preformas de TCP, por método de impresión directa de tinta.

Las preformas se dejan secar a temperatura ambiente por 24 h y posteriormente se colocan en un horno marca LH30/13, LAC para sinterizar a 1200 °C durante 5 h con una velocidad de calentamiento de 2.5 °C/min [66]. La composición química de las preformas se determina mediante difracción de rayos X en un equipo Rigaku SmartLab 3 kW, utilizando lampara de Cu.

Las preformas fueron impresas y caracterizadas por el grupo de caracterización de materiales y recubrimientos avanzados del centro de investigaciones CEITEC el cual está ubicado en Brno, Republica Checa.

### 3.4 Proceso de infiltración.

Una vez teniendo la preforma y el metal se procede a la preparación del crisol donde se realiza la infiltración. El primer paso es limpiar con papel de lija el crisol y se recubre con nitruro de boro para facilitar la extracción del compuesto.

Se fabrica un empaque de grafito de 1 mm de espesor el cual se coloca en ambas tapas del crisol, el cual evita fugas del material y conservará la atmósfera inerte dentro del crisol (fig. 16). Se utiliza grafito debido a que funde a altas temperatura (sup. 300 K). Además, no reacciona con el crisol ni con los metales durante la fundición.



Fig. 16. Crisol utilizado, a) crisol recubierto con nitruro de boro y b) empaque de grafito [2].

Con el crisol seco y los empaques colocados se introduce la preforma de  $\beta$ -TCP, seguida del lingote del metal a utilizar. Se realiza el ensamble del crisol mediante birlos y tuercas que deben de ser ajustadas en patrón diagonal con la finalidad de asegurar un sellado correcto y evitar fuga del argón de alta pureza e incluso del material fundido ya que el Mg es altamente reactivo en estado líquido en presencia de oxígeno.

Con el metal y la preforma dentro del crisol sellado, se conecta al sistema de válvulas que a su vez se encuentra conectado al cilindro de argón y a la bomba de vacío. Con ayuda de la bomba de vacío y de la válvula se regula la presión a 14 KPa la cual se mide con manómetro. Si no se logra dicho valor, existe la posibilidad de que haya alguna fuga que impida que se alcance esta presión, después se introduce gas argón hasta llegar a una presión de 29.42 kPa. Se introduce el crisol al horno eléctrico que previamente fue calentado a una temperatura de 760 °C con la finalidad de fundir el Mg o la aleación. Después de una hora se aumenta la presión a 39.22 kPa a con el objetivo de infiltrar la preforma (fig. 17).

Dentro de los requisitos más importantes que se deben de considerar en el momento de la infiltración son:

- Preforma debe de presentar un punto de fusión superior al metal que se va a fundir, ser químicamente estable y fácil de remover.
- Vacío se aplica después del ensamble del crisol y del sistema de válvulas para asegurar el correcto sellado del sistema, posteriormente se implementa para contralar la presión del sistema.
- Presión de atmósfera protectora se utiliza debido a la reactividad de alguno de los metales fundidos como el Mg, es necesario está atmosfera para evitar la oxidación y/o sublimación del material.
- Presión de infiltración será la fuerza que impulse el paso del metal a través de los espacios contenidos en la preforma, se aplica cuando el metal este completamente fundido y hasta su solidificación.
- Temperatura la manera correcta de fijarla es a un valor superior al punto de fusión del metal e inferior al punto de fusión de la preforma.

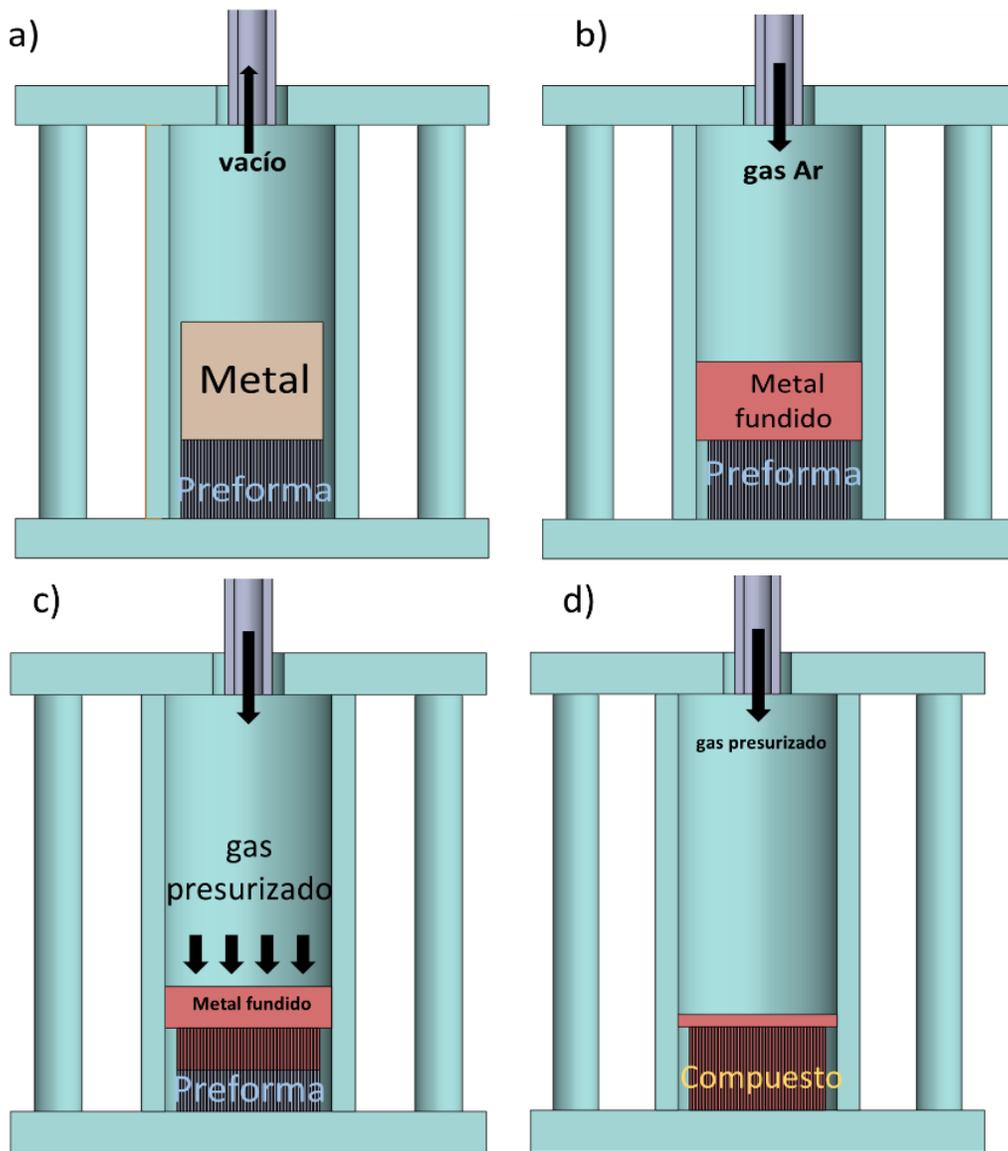


Fig. 17. Proceso de infiltración dentro del crisol; muestra los 4 pasos básicos para obtener el compuesto.

Finalmente, se extrae el crisol y se coloca en la placa de cobre donde se enfriará de manera controlada, por lo tanto, la dirección de solidificación se realiza de la parte inferior a la superior, con la finalidad de localizar el rechufe formado por la solidificación del metal en la parte superior de la preforma [67], logrando un nuevo lingote que contiene al material compuesto.

Cuando el metal está totalmente solidificado se procede a extraer el lingote que contiene el material compuesto. Para poder someter las probetas a caracterización es necesario maquinar el compuesto mediante procesos como el torno CNC y la fresadora. Durante el proceso del maquinado no se utiliza lubricante para evitar la oxidación del material (fig. 18).



*Fig. 18. Compuestos durante y después del maquinado.*

Las muestras son puestas en un baño de ultrasonido por 15 min en acetona después 15 min en isopropanol y finalmente se secan con nitrógeno.

### 3.5 Caracterización química y estructural.

En esta sección se describen los métodos de análisis y las condiciones de prueba durante la caracterización del Mg, la aleación de Mg y los compuestos fabricados con ellos.

#### 3.5.1 Evaluación metalográfica.

Para la caracterización metalográfica todas las muestras son lijadas con papel de SiC hasta el número 1200, pulidas con suspensión de diamante base agua con tamaño de partícula de 1  $\mu\text{m}$  y lubricadas con etanol 99 % para evitar la oxidación. Las muestras pulidas fueron atacadas con ácido pícrico para revelar el límite de grano. El tamaño de grano se midió utilizando el método de intercepción de línea. Las muestras se examinan en un microscopio óptico marca Zeiss modelo Axio Observer Z1m y en un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Tescan® modelo Lyra 3, equipado con espectrofotómetro de energía de dispersión de rayos X (EDS) bajo un voltaje de 10 kV. La relación de fases y la constitución se determina usando EDS. Se toman diferentes zonas de cada muestra para obtener un promedio de la composición de cada fase observada (fig. 19).

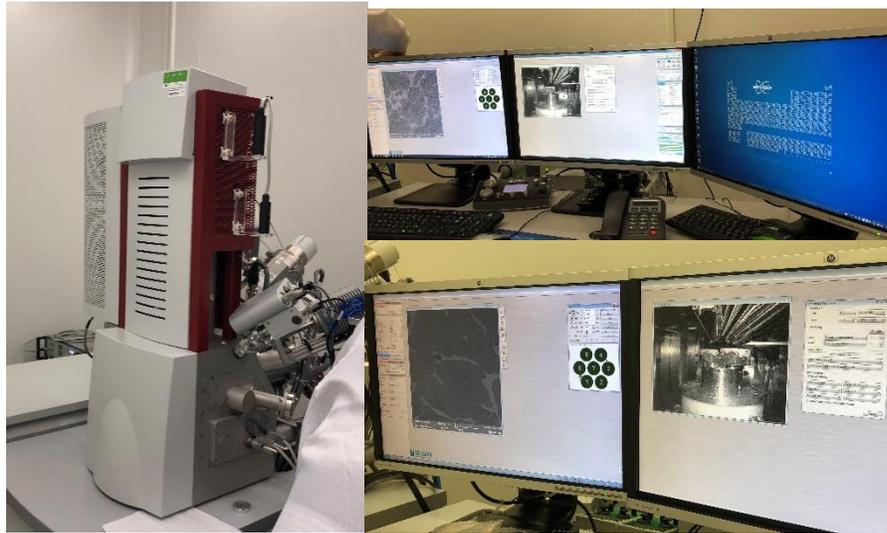


Fig. 19. Microscopio electrónico de barrido SEM.

### 3.5.2 Fases cristalinas.

Para identificar las fases cristalinas presentes se utiliza la técnica de difracción de rayos X (DRX). El análisis se hizo usando lámpara de Cu radiación  $K\alpha$  marca Rigaku, modelo SmartLab 3kW. El espectro obtenido va de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  ( $2\theta$ ). Los patrones son analizados con el software X'Pert HighScore plus.

### 3.5.3 Densidad

Para obtener la densidad de los materiales se utilizó la picnometría de He. La densidad experimental se compara con las densidades teóricas (tabla 5) de los materiales obtenidas mediante la regla de las mezclas.

Tabla 5. Densidades de los elementos puros.

| Elemento | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|-----------------------------|
| Mg       | 1.74                        |
| Zn       | 7.13                        |
| Ag       | 10.5                        |
| TCP      | 3.05                        |

### 3.5.4 Microtomografía de rayos X

Para medir el volumen de cada fase, la distribución y la porosidad restante se utiliza la reconstrucción tridimensional por microtomografía computarizada ( $\mu$ CT) usando un equipo modelo GE Phoenix v|tome|x L 240. El área de análisis está delimitada a la preforma de  $\beta$ -TCP [68]. El análisis se realizó con el software VG Studio 3.1.

### 3.6 Caracterización mecánica.

#### 3.6.1 Ensayo de compresión.

Para determinar la curva de esfuerzo-deformación, módulo de Young, esfuerzo de fluencia y capacidad de absorción de energía se realizaron ensayos de compresión. La fig. 20 corresponde a la espuma metálica durante la compresión y la máquina de ensayos utilizada.

Las dimensiones de las probetas son 9 mm de diámetro y 14 mm de altura, de acuerdo con lo que indica la norma internacional E 9.89a. Métodos de prueba estándar para ensayos de compresión de materiales metálicos a temperatura ambiente [69] que corresponde a la relación L/D (longitud-diámetro) para probetas largas.



*Fig. 20. Máquina para pruebas de compresión.*

Los ensayos se realizan en probetas de Mg puro, Mg aleación y los compuestos de los cuales se ensayan 4 muestras de cada grupo para obtener una estadística de los resultados. Las pruebas de compresión se desarrollan a temperatura ambiente con una máquina de ensayos universal marca TIRA test modelo 2850S a una velocidad de avance de cabezal equivalente a una velocidad de deformación de 0.005 (m/m·min)

### 3.6.2 Ensayos de dureza.

El ensayo de dureza Vickers (Hv) es realizado usando un durómetro marca Struers modelo Duramin 40 (fig. 21), con una carga de 1Kg por 10 s. Se utilizan las muestras previamente lijadas y pulidas [70].

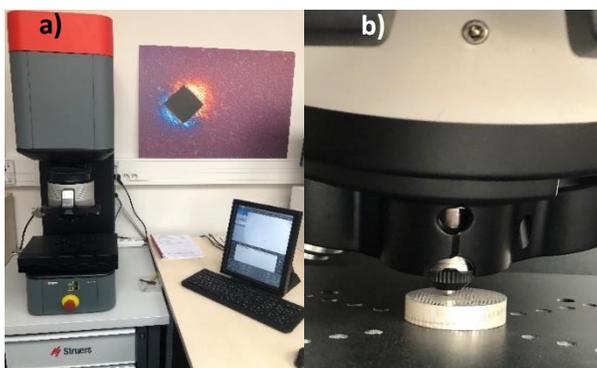


Fig. 21. a) Máquina para ensayos de dureza, b) máquina realizando el ensayo.

## 3.7 Ensayo de degradación bajo condiciones fisiológicas simuladas.

### 3.7.1 Preparación de las muestras.

Se cortan discos de 2 mm de grueso de las muestras cilíndricas. Estas muestras son lijadas hasta papel de lija 1200 SiC seguido de una limpieza con isopropanol.

### 3.7.2 Prueba de inmersión

El medio de inmersión utilizado durante los ensayos de degradación es un fluido corporal simulado (SBF) el cual simula la concentración de los iones en la sangre. Los detalles de la composición y preparación del SBF se muestra en la tabla 6. Todo el material utilizado para preparar la solución se lava con 1.0 M de HCl, detergente neutro y agua destilada. Aproximadamente para 1 L de la solución de SBF, se pone en agitación constante 800 ml de agua destilada a una temperatura de 37.5 °C. Después de mantener condiciones constantes se comienzan a agregar los siguientes reactivos en orden, esperando a que se disuelva por completo antes de agregar el siguiente.

Tabla 6. Reactivos, sus purezas y cantidades para preparar 1000 ml de solución SBF.

| Reactivos                                           | Pureza % | Cantidad |
|-----------------------------------------------------|----------|----------|
| NaCl                                                | >99.5    | 8.036 g  |
| NaHCO <sub>3</sub>                                  | >99.5    | 0.352 g  |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                     | >99.5    | -        |
| KCl                                                 | >99.5    | 0.225 g  |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O | >99.0    | 0.230 g  |
| MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O               | >98.00   | 0.311 g  |
| 1.0M – HCl                                          | -        | 40 ml    |
| CaCl <sub>2</sub>                                   | >95.0    | 0.293 g  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | >99.0    | 0.072 g  |
| TRIS                                                | >99.9    | 6.063 g  |
| 1.0M – HCl                                          | -        | 0.2 ml   |

Al final se ajustará el pH de la solución a 7.40 a 36.5 °C con TRIS y HCl 1.0 M. La solución después es transferida a un matraz volumétrico Pyrex®, enfriado a 20 °C donde se afora a 1 L [71].

Las muestras por ensayar se pesan y miden antes de la inmersión. 3 especímenes de cada grupo fueron sumergidos en 500 ml de la solución de SBF, sin que tocara las paredes del contenedor o se tocaran entre ellos. El tiempo de prueba fue de 72 h a 37 °C. De acuerdo con la norma ASTM-G31-72. La velocidad de corrosión es calcula según la siguiente ecuación.

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{(K \times W)}{(A \times t \times \rho)}$$

Donde la constante  $K$  tiene un valor de  $8.76 \times 10^4$ ,  $W$  es el cambio de masa (g) medido por la diferencia antes de la inmersión y después de limpiar los productos de corrosión,  $A$  es el área expuesta a la solución ( $\text{cm}^2$ ),  $t$  es el tiempo de exposición (h) y  $\rho$  es la densidad del material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) [69]. Varias unidades se utilizan para expresar la velocidad de corrosión y ellas dependen del valor de la constante  $K$ . En la tabla 7 se encuentran las unidades utilizadas para expresar la velocidad de corrosión y los valores de la constante  $k$ .

**Tabla 7. Unidades comúnmente utilizadas en la velocidad de corrosión y valor de la constante  $K$ .**

| <b>Unidades</b>                     | <b>Constante <math>K</math></b> |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| <b>pulgadas por año (in/year)</b>   | $3.45 \times 10^3$              |
| <b>pulgadas por mes (in/month)</b>  | $2.87 \times 10^2$              |
| <b>milímetros por año (mm/year)</b> | $8.76 \times 10^4$              |

Después de la inmersión, la muestra se lava dos veces con agua destilada, se seca y se sumerge en una solución limpiadora de ácido crómico que contiene  $220\text{g}/\text{L CrO}_3 + \text{AgNO}_3$  a temperatura ambiente por 5~10 min para remover los productos de corrosión [71].

### 3.7.3 Evolución de Hidrógeno.

Los ensayos de evolución de hidrógeno se llevan a cabo en la solución de SBF a temperatura de 37 °C [73]. Las muestras, cilindros de 2 mm de diámetro X 2 mm de altura, se sujetaron con cuerdas al embudo para evitar que estas toquen las paredes de este, como se muestra en la fig. 22. Una bureta es colocada de manera inversa sobre el embudo. Este sistema se instala dentro de un vaso de precipitado de 500 ml, que contiene la solución de SBF, con ayuda de una propipeta se succiona la solución a través de la boquilla de la bureta, hasta que esta se llene (0 ml). Inmediatamente después, se comienza a producir gas en forma de burbujas, consecuencia de la degradación de la muestra. Este gas desplazará la solución en

la bureta y así el volumen de gas se mide directamente leyendo la posición del nivel del líquido (ml).

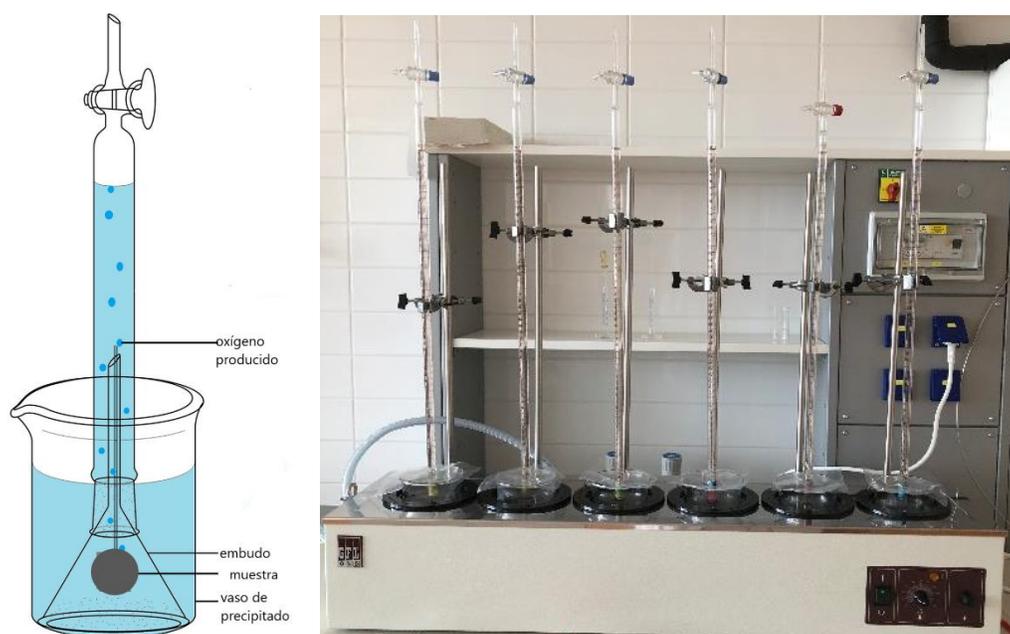


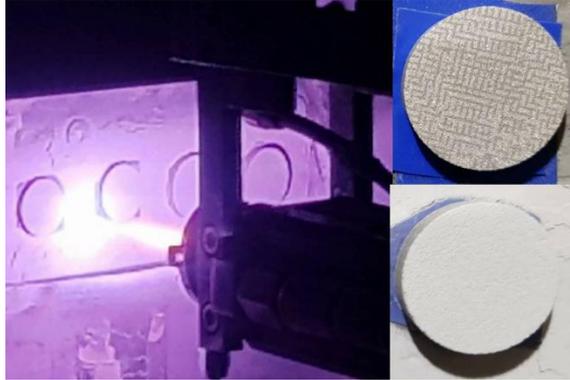
Fig. 22. Montaje de la muestra y montaje del equipo para pruebas de evolución de hidrógeno e inmersión.

La tasa de evolución del hidrógeno es un parámetro significativo en evaluar la biodegradabilidad del magnesio y sus aleaciones, porque (1) la evolución de hidrógeno es un proceso perjudicial que impide el desarrollo y la aplicación de aleaciones de Mg biodegradables; (2) 1 ml de hidrógeno evolucionado corresponde a 1 mg de Mg disuelto y por lo tanto medir la tasa de evolución de hidrogeno es equivalente a medir la biodegradación de una aleación de mg [74].

### 3.8 Recubrimiento mediante proyección térmica.

Con el objetivo de proteger de la corrosión a los metales y compuestos estudiados en esta tesis se depositó por proyección térmica un recubrimiento de TCP. El polvo usado para producir el recubrimiento fue el mismo usado para fabricar las preformas de TCP.

Los recubrimientos se depositaron en discos de las aleaciones y de los compuestos. Antes de la deposición, los discos se pulen, se limpian con ultrasonido en etanol y se secan con nitrógeno. Justo antes de depositar el recubrimiento una cara de cada disco es granallada con alúmina para aumentar la rugosidad y actividad química y así mejorar la adhesión del recubrimiento. Los recubrimientos se depositaron mediante el proceso de proyección térmica por plasma atmosférico utilizando el soplete de pulverización de plasma F4 MB-XL (Sulzer Metco) montado en un robot automático (IRB 2600, ABB) [75]. Se caracteriza el recubrimiento mediante DRX y SEM. El espesor final del recubrimiento se midió con un vernier y se corroboró mediante las imágenes de SEM.



*Fig. 23. Recubrimiento por deposición y compuestos antes y después del recubrimiento.*

## Capítulo 4. Resultados y discusión.

En este capítulo se muestran los resultados del análisis de composición química de las aleaciones y los compuestos fabricados, sus propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión y dureza y finalmente ensayos de corrosión. Para mayor claridad, en la sección 4.1 se presentan los resultados correspondientes al Mg y al  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$  y en la sección 4.2 los resultados los compuestos con TCP.

### 4.1 Mg y aleación de Mg

#### 4.1.1 Composición química y microestructura.

Mediante el análisis de difracción de rayos X se obtuvo la composición química del Mg y del  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ . Se prepararon lingotes de 1000 g, en 2 diferentes lotes por cada composición, los cuales se refundieron para obtener cilindros de 28 mm X 7 mm.

La difracción de rayos X (fig. 24) permitió identificar en ambos metales la fase Mg, además se encontraron las fases  $Mg_{54}Ag_{17}$  y  $Mg_{51}Zn_{20}$  en la aleación  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ . Estas fases cristalinas corresponden a una fase intermetálica, la cual tiene la misma estructura cristalina, dimensiones similares de la red, i.e. ortorrómbico, y el mismo grupo espacial, por lo que no se puede identificar con exactitud si ambas están presentes por igual [32].

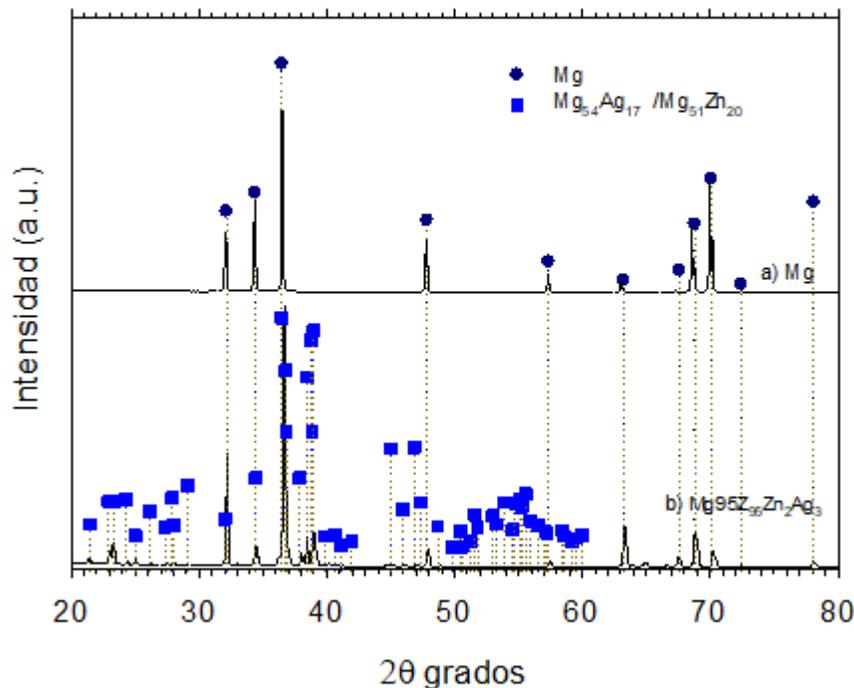


Fig. 24. Diffractogramas de rayos X para: a) Mg y b)  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .

La incorporación de Ag y Zn en la aleación afecta a la microestructura tanto en la naturaleza de las fases como en la fracción de volumen, promoviendo la formación de una segunda fase.

La tabla 8 muestra las micrográficas de SEM en modo de electrones retro dispersados (BSE). En el Mg se identificaron: una fase rica en Mg, una fase óxido de magnesio (MgO) y una fase de silicio (Si), debido a la composición que se muestra en la tabla se puede afirmar que estas dos últimas fases son impurezas y se sitúan por debajo del umbral de detección del equipo de rayos X (aprox. un 4 % vol.).

En la aleación ternaria  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$  se identificaron: una segunda fase con precipitados gruesos y continuos, en donde la microestructura está constituida por una solución sólida rica en Mg (color negro) y una segunda fase  $Mg_{54}Ag_{17}$  precipitada (color gris claro) la cual muestra una red continua de precipitados a lo largo del límite de grano. La cuantificación de la microestructura se calculó con ayuda del análisis de imagen. Se estimó el % de fases en las micrografías; para el Mg un 99.36 % correspondiente al Mg y el MgO/Si representaron un 0.64 %. Para el  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ , se calculó que un 85.32% corresponde a la matriz de Mg y 14.6% al intermetálico ( $Mg_{54}Ag_{17}$ ).

Tabla 8. Microanálisis semicuantitativos (EDS) en el MEB de los metales a) Mg y b)  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .

|    | Aleación         | Mg (% at.) | O (% at.) | Si (% at.) | Zn (% at.) | Ag (% at.) |
|----|------------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| a) | Matriz Mg        | 99.98      | 0.01      | -          | -          | -          |
|    | Fase Mg-O        | 98.12      | 1.88      | -          | -          | -          |
|    | Fase Si          | 82.63      | 1.82      | 15.54      | -          | -          |
| b) | Matriz Mg        | 95.66      | 2.48      | -          | 0.99       | 0.86       |
|    | $Mg_{54}Ag_{17}$ | 67.49      | 6.69      | -          | 13.56      | 12.26      |
|    | $Mg_{51}Zn_{20}$ |            |           |            |            |            |

La distribución de los elementos para la aleación de Mg se muestra en la fig. 25 donde se observa que el Mg se localizó preferencialmente en la matriz, mientras que el Zn y la Ag se localizaron dentro de la fase intermetálica.

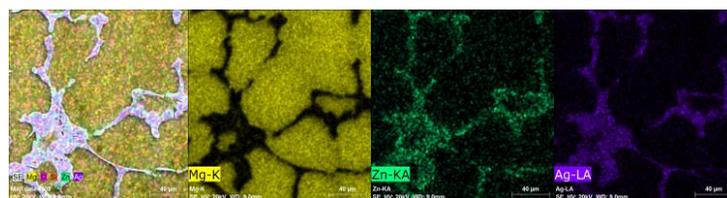


Fig. 25. Muestra la distribución de los elementos aleantes en  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .

La densidad del Mg y del  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$  se determinó experimentalmente, el resultado se comparó con la densidad teórica, la cual se obtuvo por medio de la ecuación de la regla de las mezclas. Los resultados (tabla 9) muestran una variación casi despreciable entre la densidad experimental y la calculada, la diferencia se puede atribuir a las impurezas que contiene el Mg. En la aleación  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ , el valor de la densidad aumentó debido a la adición de dos elementos aleantes Zn y Ag, con lo cual se obtuvo una aleación ligera.

Tabla 9. Resultados de densidad obtenidos por medio de picnometría de Helio y regla de las mezclas.

| Metal             | $\rho$ Exp. (g/cm <sup>3</sup> ) | $\rho$ teórica (g/cm <sup>3</sup> ) | % error |
|-------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------|
| Mg                | 1.730                            | 1.740                               | 0.260   |
| $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ | 2.001                            | 2.01                                | 0.310   |

#### 4.1.2 Propiedades mecánicas.

Se ensayaron 3 probetas de cada composición con el objetivo de obtener las curvas esfuerzo-deformación y con ello analizar las propiedades mecánicas resultantes. La fig. 26 muestra las probetas (9 mm de diámetro X 14 mm de altura) que se sometieron al ensayo de compresión.

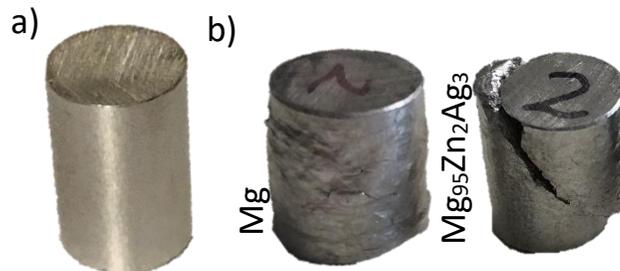


Fig. 26. Probetas de los metales: a) antes del ensayo de compresión, y b) después del ensayo de compresión.

Es importante visualizar las probetas después del ensayo de compresión para entender el comportamiento mecánico del material. La probeta de Mg presentó grietas en el material las cuales se propagaron desde el interior de este, además de presentar un pequeño abarillamiento del material. En cambio, la aleación presentó un corte aproximadamente a 45° en dirección a la carga, denominada fractura frágil, en donde las fases intermetálicas que posee actúan como sitios de iniciación de grietas, lo que reduce la ductilidad del material.

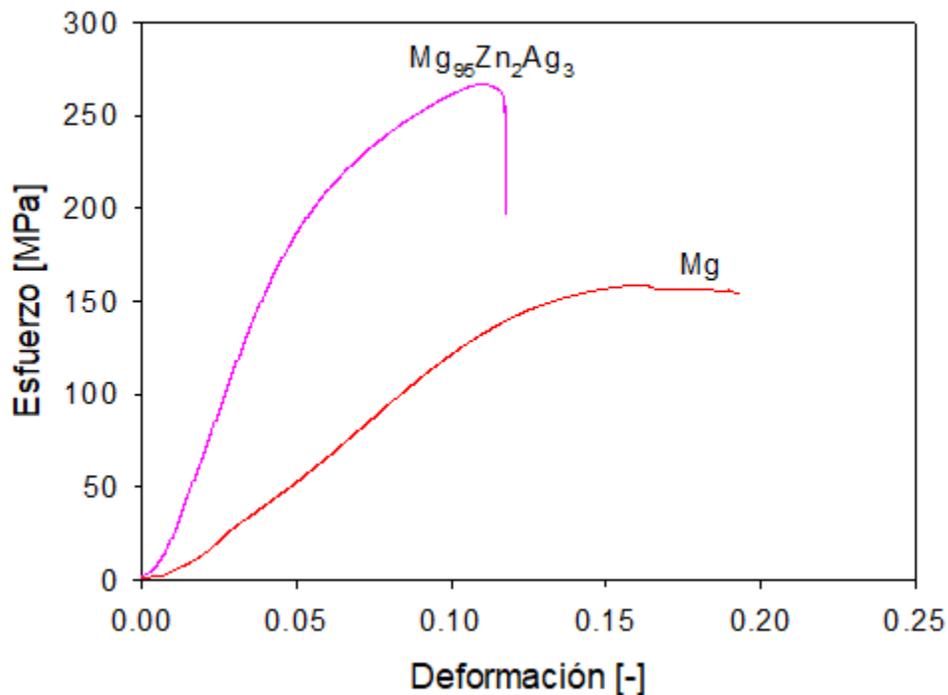


Fig. 27. Curva esfuerzo-deformación de a) Mg y b) Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>.

La curva esfuerzo deformación del Mg y de Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub> se muestra en la fig. 27, sus propiedades de compresión están resumidas en la tabla 10. Comparando estos resultados, se observa, que el límite elástico es superior en el Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub> como consecuencia de la adición de Zn y Ag. En general, las propiedades de mecánicas se han mejorado significativamente introduciendo una cantidad pequeña de aleantes, esto se explicó por la distribución homogénea de la según fase (intermetálico) obtenida durante el proceso de enfriamiento.

Como se sabe, el límite elástico es el esfuerzo requerido para activar la fuente de dislocaciones, es gobernada por la presencia y magnitud de todos los obstáculos que restringen el movimiento de las dislocaciones en la matriz [75]. Bajo un esfuerzo de compresión, hay deslizamiento múltiple de planos, los cuales se aglomeran alrededor del límite de grano, donde los bordes actúan como obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, generando un incremento en el límite elástico de la aleación con respecto al metal puro [75], lo que se conoce como endurecimiento por precipitación de segundas fases.

El módulo elástico o módulo de Young también aumentó (tabla 10). El incremento para Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub> es casi 4 veces mayor al Mg puro. Por lo tanto, el Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub> presenta mayor resistencia a la deformación, lo que significa que el esfuerzo aplicado solo realiza cambios dimensionales pequeños, causando solo una deformación elástica. Cabe señalar que se observó una diferencia significativa en el valor del módulo de Young reportado en la

literatura (45 GPa) con el obtenido del Mg puro ( $1.3 \pm 0.1$  GPa), esto se atribuye a la forma en cómo se llevó a cabo el ensayo de compresión, debido a que no se midió la deformación de la probeta, se asumió que el desplazamiento del cabezal correspondía a la deformación.

Una ventaja significativa de un material con un módulo de Young elevado es poder fabricar prototipos de menor tamaño.

Otra propiedad importante es la ductilidad, la cual para el Mg es mayor ( $\approx 19\%$ ) mientras la ductilidad del  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$  es inferior, esto consecuencia del intermetálico que posee, el cual puede limitar la deformación de la matriz de Mg provocando un menor rango de deformación plástica e inmediatamente después la fractura.

La dureza del material compuestos ( $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ ) se incrementa con la cantidad de precipitados de la fase intermetálica a 80 HV, mientras que la dureza para el Mg fue de 25.98 HV.

Tabla 10. Propiedades mecánicas obtenidas por el ensayo de compresión del Mg y del  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .

| Material          | Dureza (HV) | Módulo elástico, $\sigma_y$ (GPa) | Límite elástico, $E$ (MPa) | Ductilidad, $\epsilon$ (%) |
|-------------------|-------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Mg                | 25.98       | 1.31                              | 131.66                     | 0.19                       |
| $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ | 80          | 4.65                              | 165                        | 0.12                       |

#### 4.1.3 Comportamiento frente a la corrosión.

El estudio del comportamiento a la corrosión se realiza entender los efectos de la adición de la adición de Zn y Ag al Mg. Además, de analizar el comportamiento de estos de materiales en el cuerpo humano (pruebas in-vivo).

La fig. 28 muestra el cambio de la velocidad de corrosión del Mg y del  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ , esta velocidad se normaliza por la superficie expuesta y es expresada en mm/año, calculada a partir de la evolución de hidrógeno. En las curvas, se observa que el Mg se caracteriza por tener una tasa de corrosión más alta al principio y luego disminuye rápidamente en la etapa inicial, luego logra estabilizarse creando una película protectora compuesta principalmente de oxidó (Mg (OH)), propiciando que el material se pase y que la velocidad de corrosión disminuya. Sin embargo, está capa es inestable y libera  $OH^-$ , especialmente en la solución de SBF, la cual contiene iones de cloruro causando el incremento de la velocidad de corrosión. En cambio, el  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$  posee menor velocidad de corrosión al inicio, con el tiempo aumenta, por lo tanto, exhibe una mala resistencia a la corrosión.

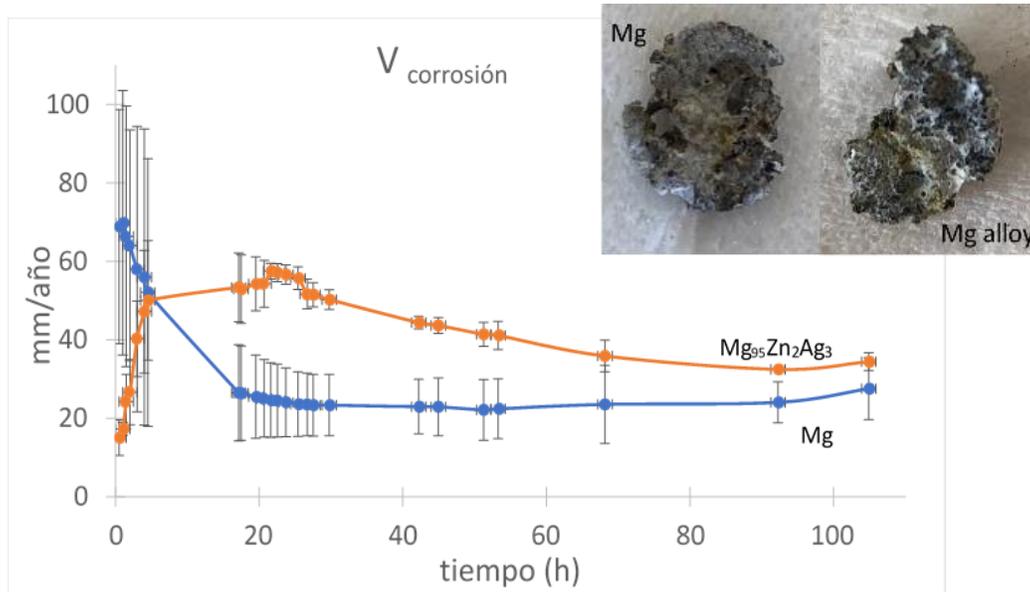


Fig. 28. Gráfica de velocidad de corrosión del Mg y del Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>.

Estos resultados muestran claramente que la adición de Zn y Ag al Mg reduce la resistencia a la corrosión (produciendo una aleación altamente reactiva en fluido biológico simulado), esto se atribuye a la diferencia entre los potenciales de corrosión entre la matriz Mg y el intermetálico. Así los precipitados actúan como sitios catódicos mientras que la matriz actúa como sitio anódico, haciendo micro pares galvánicos

Tras la inmersión, el Mg exhibe una corrosión relativamente más uniforme (fig. 29) que la de aleación de Mg. Después de limpiar las muestras se observa que el Mg presenta al igual que el Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub> corrosión por picadura. En el Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub> se perciben picaduras más profundas, lo que termina perforando la matriz metálica.

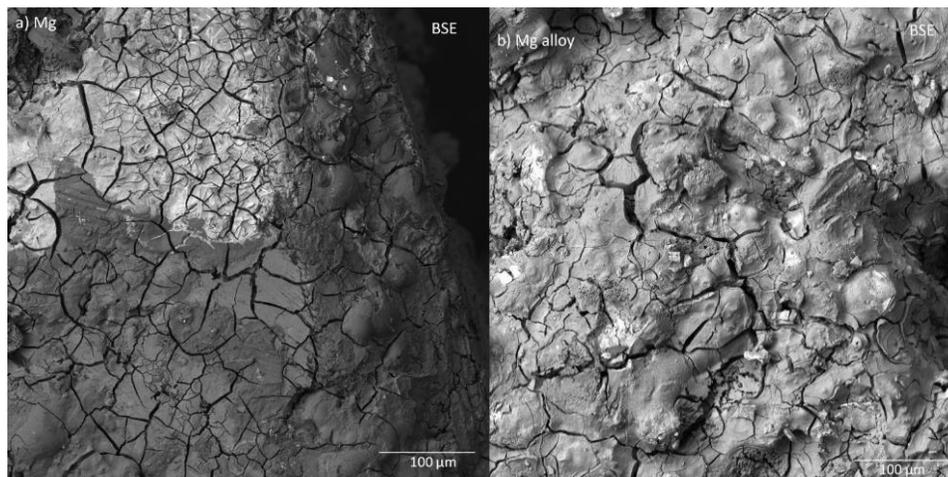


Fig. 29. Micrografías de SEM de las muestras después de 9 h de inmersión: a) Mg en donde se aprecia una zona en color gris claro son los cloruros reaccionando con el Mg y b) Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>.

#### 4.2 Compuestos Mg-TCP y Mg aleación-TCP

La microestructura de la preforma de TCP antes de la infiltración se muestra en fig. 30. La preforma tiene poros con un tamaño aproximado de 500  $\mu\text{m}$  y una geometría interconectada. La infiltración completa del Mg y del  $\text{Mg}_{95}\text{Zn}_2\text{Ag}_3$  fundidos con la preforma de TCP poroso (fig. 31.) se logró con éxito, la imagen de SEM mostró el compuesto resultante.

Entre las razones responsables del efecto de infiltración se tiene que el Mg ayuda a la mojabilidad de la preforma [76], dado que actuó como un potente surfactante (reduce la tensión superficial entre el metal y la cerámica), por lo tanto, redujo la resistencia a la infiltración y a la presión externa (ejercida durante la infiltración y la solidificación).

La presión fue un parámetro importante para la obtención de estos compuestos ya que, si la presión era muy elevada, está provocaría que la preforma se fracturara. Además, de que quedaría gas atrapado en el andamio lo que conllevaría a que el metal solo rodee el andamio y no penetre los intersticios de este. De igual manera, si la presión era muy baja el metal fundido solo rodearía superficialmente el andamio, pues el gas contenido en la preforma no habría permitido la penetración del metal.

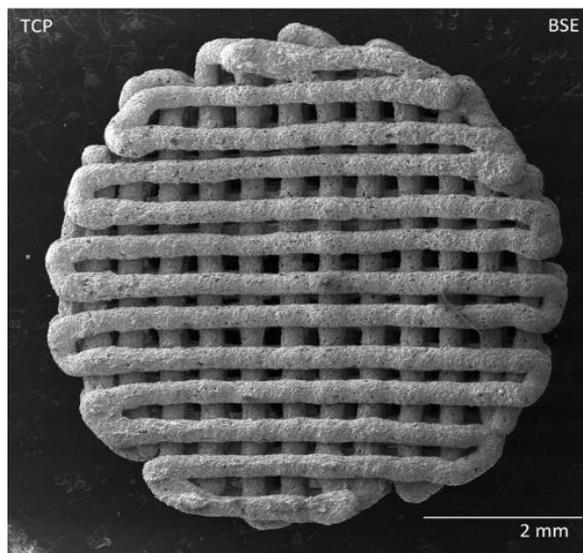


Fig. 30. Micrografía de SEM de una preforma de TCP (vista superior) antes de la infiltración, donde se observa el arreglo de la red.

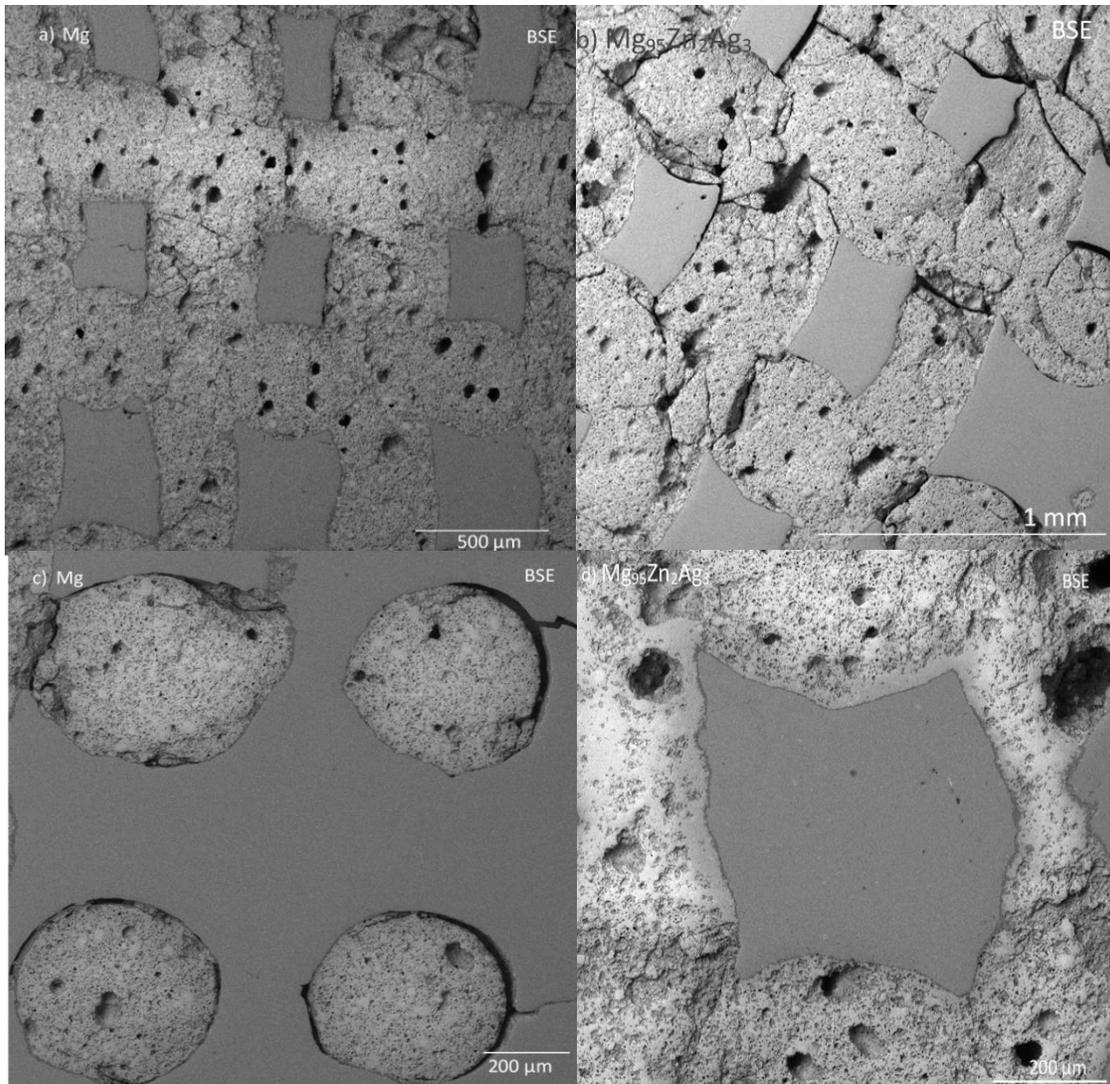


Fig. 31. Micrografías de SEM de los compuestos a) Mg-TCP en el cual se observa la red de la preforma en gris claro y el metal en gris oscuro, b) Muestra  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$  se observa la preforma con algunas grietas en gris claro, c) corte transversal donde se aprecian los filamentos de la preforma y e) muestra con más detalle la infiltración del  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ .

Comparando la microestructura de la preforma de TCP con el compuesto infiltrado, podemos observar que el compuesto tiene celda cerrada y estructura compacta como la generalmente se presenta en las estructuras de red interconectadas. La interfase entre los componentes metálicos y cerámicos estaba bien definida en la microestructura (fig. 31). La trabécula que forma los filamentos de TCP define un límite claro entre la cerámica y el metal. No obstante, el Mg y el  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$  penetraron en la cerámica llenando sus microporos. En otras palabras, formaron una matriz continua que envuelven los filamentos de TCP pero que también penetra en su microporosidad, lo cual indica un buen contacto entre los dos componentes. Esto puede representar una ventaja significativa desde el punto de vista mecánico, porque puede endurecer el componente cerámico, llevando a una mejora mecánica en la resistencia del componente metálico.

#### 4.2.1 Composición química y microestructura.

El análisis de difracción de rayos X de los compuestos se muestra en la fig. 32. Comparando en el Mg y el  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$  con los compuestos obtenidos, en estos últimos se identificaron fases adicionales. Para el Mg-TCP fueron Mg,  $Mg_2Ca$ , Ca, MgO y CaO. Adicional a estas fase, en el  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ -TCP se identificó el intermetálico  $Mg_{54}Ag_{17}$ .

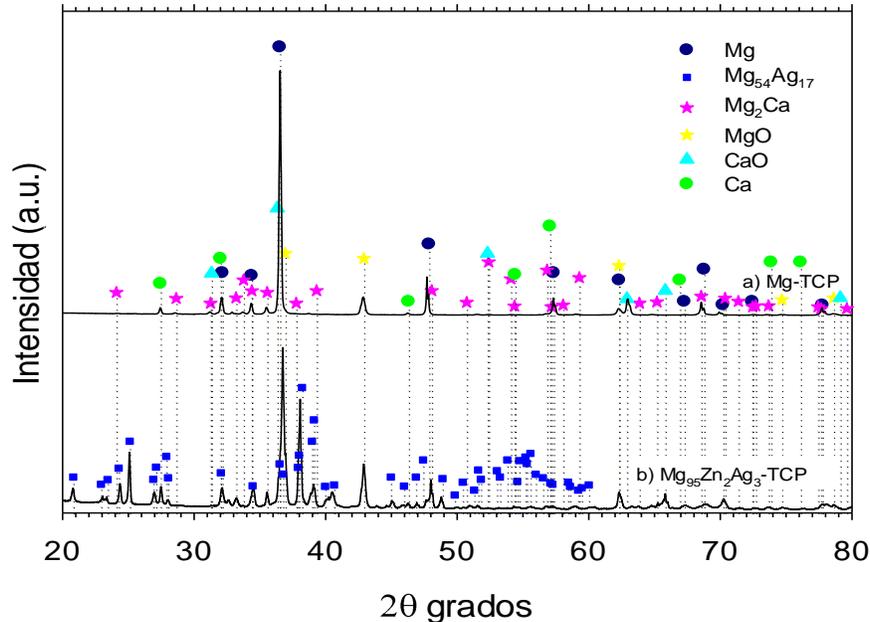
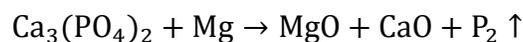


Fig. 32. Difractogramas de Rayos X para a) Mg-TCP y b)  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ -TCP.

De acuerdo con estos resultados y tomando en cuenta que no se identificó en el patrón de XRD el TCP, se observó que la reactividad del Mg con el TCP es alta, llevando a la disociación de la mayoría este (TCP) formando  $Mg_2Ca$ , Ca y CaO durante la reacción [77].

Con el objetivo de identificar la reacción que se lleva a cabo durante el proceso de infiltración, fue necesario realizar un análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y de calorimetría diferencial de barrido (DCS por sus siglas en inglés) en atmósfera inerte. En donde, se observa que la reacción sufrió dos pérdidas de peso, una puede estar asociado a la evaporación del fósforo (P), mientras que la otra esta asociada a la evaporación del Mg como consecuencia de la reacción. La gráfica del DCS muestra dos picos: uno dado por una reacción endotérmica que se lleva a cabo a los 445.2 °C, esta se asocia a la energía requerida para que el Mg funda (cambie de fase), inmediatamente después a los 626.5 °C se presenta una reacción altamente exotérmica está asociada con la reacción del Mg con TCP, validado por la siguiente fórmula propuesta:



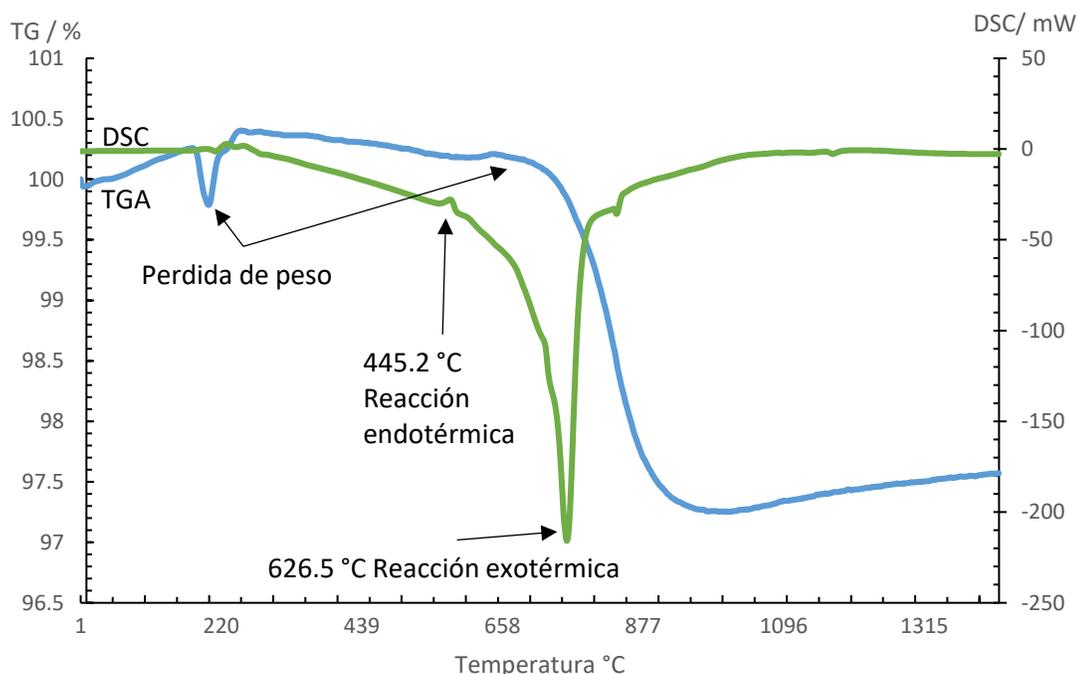


Fig. 33. Diagramas TGA-DSC del comportamiento del Mg-TCP.

Las microestructuras de los compuestos se muestran en las imágenes de la Fig. 34 a La microestructura para el compuesto Mg-TCP reveló dos áreas principales, una corresponde a la fase cerámica, compuesta principalmente por filamentos de TCP en donde dentro de sus microporos había Mg y CaO. La microestructura dentro estos filamentos aparece como resultado de la descomposición del TCP debido a la reactividad del Mg. La segunda área en la microestructura corresponde a la fase metálica, donde se observó Mg puro, MgO y el intermetálico  $Mg_2Ca$  formado por la disolución parcial y difusión de Ca proveniente de la preforma. De hecho, el sistema binario Mg-Ca presenta dos puntos eutécticos, uno rico en Mg, el cual se coloca a 10.5 % de Ca y 516.5 °C [78]. Por lo tanto, la formación de este eutéctico durante la infiltración es termodinámicamente factible.

La microestructura para el  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ -TCP (fig. 34 b) reveló dos áreas principales, una área corresponde a la fase cerámica, la cual está compuesta principalmente por filamentos de TCP y en donde dentro de sus microporos se encuentran la fase intermetálica  $Mg_{54}Ag_{17}$ , Mg puro y MgO productos resultantes de la descomposición del TCP. La segunda área en la microestructura corresponde a la fase eutéctica, donde se identificaron 3 fases diferentes, dos los intermetálicos ( $Mg_{54}Ag_{17}$  y el  $Mg_2Ca$ ) y un tercero que no se pudo identificar. Al igual que en el compuesto TCP-Mg se debe a la disolución parcial y difusión del TCP.

Con análisis de imagen mediante el software Image J se calculó el % de fases de cada compuesto. Para el compuesto Mg-TCP la fase de Mg está presente en un 91.2 %, el intermetálico  $Mg_2Ca$  en 7 % y el MgO en un 2 %. Mientras que el  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ -TCP, la fase

de Mg está presente 72.5 %, el eutéctico en un 24.5 %, este contiene 3 fases, el intermetálico  $Mg_{54}Ag_{17}$  presente en 12 %, la fase  $Mg_2Ca$  en un 7 % y otra fase que no se pudo identificar la cual está presente en un 5 %, y el  $MgO$  en un 3%.

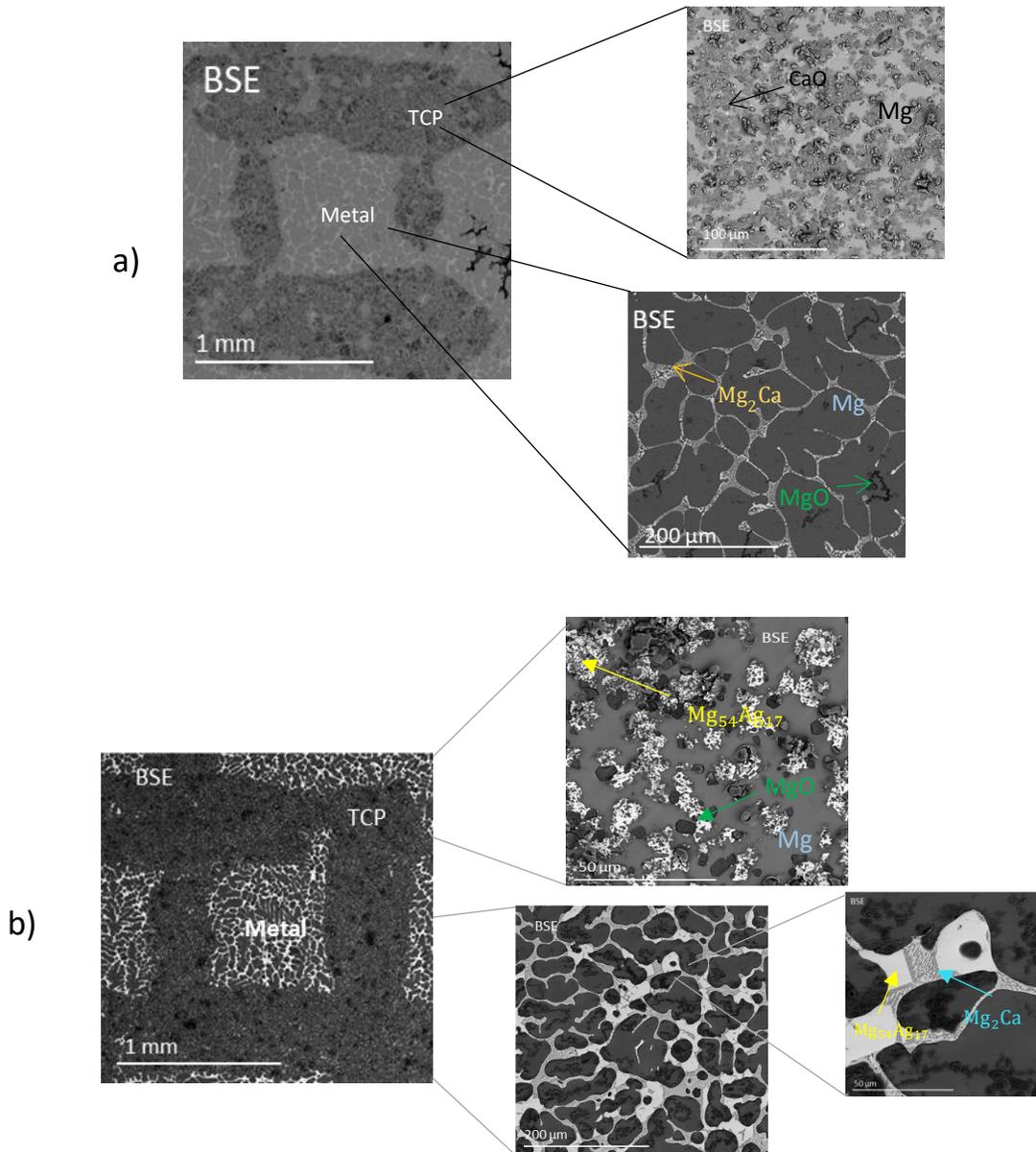


Fig. 34. Microestructuras de los compuestos: a) Mg-TCP y b)  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP.

La densidad de los compuestos se presenta en la tabla 11, está incrementó con la adición de los materiales aleantes. Comparando las densidades experimentales y teóricas estas resultaron ser muy cercanas, el margen de error se puede atribuir a formación de reacciones de sinterización, lo que genera la presencia de más fases o de la presencia de gran cantidad de poros en el compuesto.

Tabla 11. Densidades de los compuestos.

| Metal                                                 | $\rho$ Exp. (g/cm <sup>3</sup> ) | $\rho$ teórica (g/cm <sup>3</sup> ) | % error |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------|
| Mg-TCP                                                | 2.03                             | 2.16                                | 6.10    |
| Mg <sub>95</sub> Zn <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> -TCP | 2.22                             | 2.358                               | 5.50    |

#### 4.2.2 Propiedades mecánicas.

Uno de los propósitos principales para desarrollar un compuesto interpenetrado con una aleación de Mg es el incrementar la resistencia mecánica de la preforma TCP, con un metal que tenga propiedades similares a las del hueso cortical, como la rigidez. La búsqueda de materiales con bajo módulo elástico evita el apantallamiento de tensiones, el cual puede perjudicar en durante la curación de la fractura ósea [79-80].

Las curvas esfuerzo deformación de los compuestos de Mg-TCP y Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>- TCP se muestran en la fig.35, sus propiedades de compresión en la tabla 10. En donde el límite elástico del compuesto Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>- TCP incrementa con el contenido de aleantes. Las propiedades de compresión fueron mejorando considerablemente debido a la presencia de la preforma como refuerzo y a la pequeña cantidad de aleantes (Zn y Ag). Esto se explica por la buena distribución de la red de la preforma con los alrededores del metal, lo que resulta en una distribución homogénea del material.

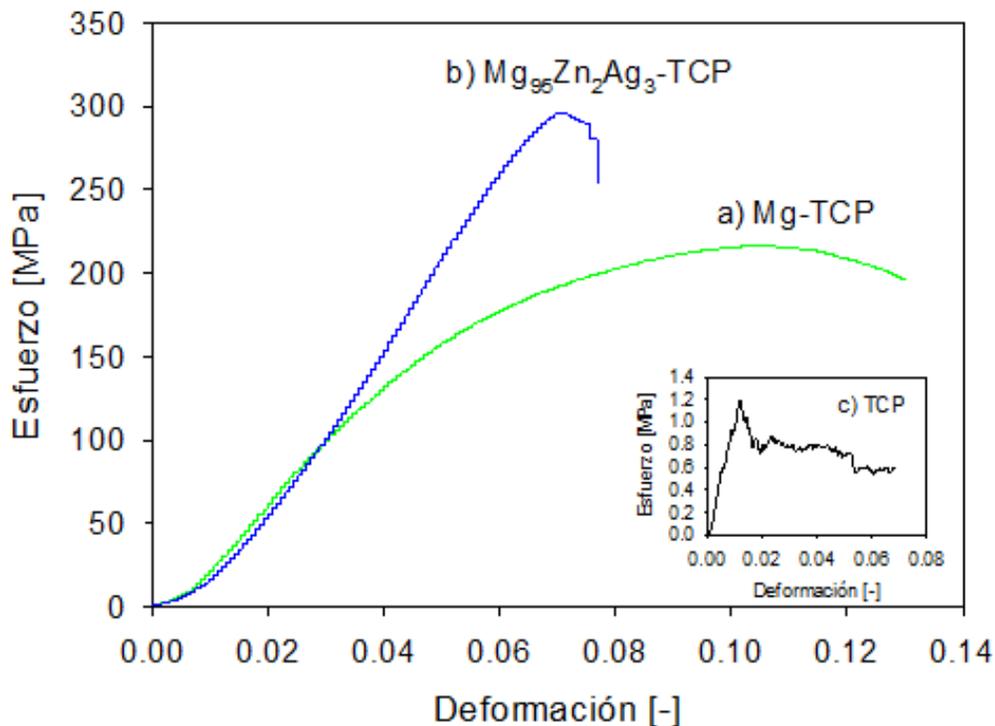


Fig. 35. Curva esfuerzo- deformación de los compuestos: a) Mg-TCP, b) Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>- TCP y c) TCP.

El resultado de la medición del módulo elástico o módulo de Young reveló un incremento en el porcentaje (debido a los componentes entre ellos el TCP). El incremento en el módulo

de Young del compuesto  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP pudo ser atribuido a la presencia de: a) un alto módulo elástico del refuerzo [76] y b) a la distribución uniforme de la preforma y a la buena integración en las interfases [75]. Cabe señalar que la distribución uniforme de la preforma junto con la buena integración de la matriz y la preforma a nivel interfase, es lo que permite que el mecánico que se transmite desde la matriz frágil del TCP hasta el dúctil o rígido refuerzo de Mg.

La ductilidad del compuesto Mg-TCP fue del 0.11 %, mientras que la ductilidad del  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP decreció (0.07 %) con el aumento del contenido del refuerzo o aleantes. La presencia de partículas duras a lo largo de la interfaz puede limitar la deformación de la matriz causado por el movimiento de dislocaciones junto con el movimiento de los planos de deslizamiento. La efectividad de la restricción a la deformación de las partículas dependerá de la cantidad de refuerzos, así como del enlace interfacial entre la matriz y las partículas del refuerzo.

Los resultados de dureza revelaron un incremento en el valor de los compuestos comparado con el de los metales. Esto a causa de la presencia de la red cerámica relativamente dura [81]. Así mismo, hubo un incremento de 1.5 veces el valor para  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP de la dureza comparado con el Mg-TCP. La presencia de la red cerámica también además de las múltiples fases que presenta el  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP son lo que mejora su dureza.

El resultado de la caracterización mecánica reveló que la presencia de la preforma como refuerzo en los compuestos mejoró la dureza y el módulo elástico principalmente en el compuesto  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP. También mostraron un límite elástico mayor pero la ductilidad disminuyó significativamente.

Tabla 12. Propiedades mecánicas obtenidas por el ensayo de compresión del Mg-TCP y del Mg aleación-TCP.

| Material                | Dureza (HV) | Módulo elástico, $\sigma_y$ (GPa) | Límite elástico, $E$ (MPa) | Ductilidad, $\epsilon$ (%) |
|-------------------------|-------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Mg-TCP                  | 85.31       | 3.88                              | 214                        | 0.12                       |
| $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP | 127.57      | 5.54                              | 294.66                     | 0.08                       |

Otra forma de comprender el comportamiento de los compuestos es observando las probetas después del ensayo de compresión (fig. 36). El compuesto Mg-TCP mostró el inicio de una grieta que se propago desde el interior del material, esto se debe a que el compuesto tiene una matriz un poco dúctil y puede absorber energía antes de su fractura. El compuesto Mg  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ - TCP mostró una fractura en modo de cizallamiento relacionada a la fractura de materiales frágiles. El plano de fractura principal atraviesa toda la muestra, con un ángulo cercano a 45 ° con respecto a la dirección de carga. Además, se observó la expansión de grietas a lo largo de las interfaces. Este se explica cuando la carga es transferida del metal infiltrado a la preforma cerámica, la fractura ocurre en la interfase [83]. Lo que implica el funcionamiento de un mecanismo de endurecimiento por deformación.

Ambos compuestos pudieron presentar fractura por coalescencia. Este mecanismo de fractura se caracteriza por la presencia de espacios vacíos causados probablemente por alguna falla interfacial, lo que provoca el crecimiento de grietas y la unión de los esfuerzos, los cuales fracturan todo el material de refuerzo.

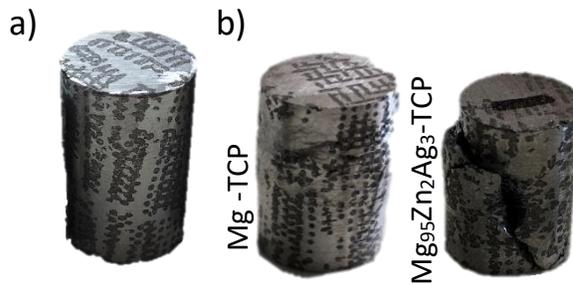


Fig. 36. Probetas de los compuestos: a) antes del ensayo mecánico, b) después del ensayo mecánico.

#### 4.2.3 Comportamiento frente a la corrosión.

La gráfica (fig. 37) presenta la evolución de velocidad de corrosión en mm/año, durante ensayos de 24 horas. Al finalizar el tiempo de inmersión se observó en ambos compuestos presentaban picaduras profundas a lo largo de la interfaz, la reacción de degradación tiene lugar preferentemente en la matriz. Una película fina de color blanca en la superficie del compuesto indica la formación de cloruros.

El  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ -TCP reportó una velocidad de corrosión alta (120 mm/año) en un tiempo de 8 h de inmersión. Después, el compuesto logró formar una capa que le proporcione un efecto protector ayudando a retardar la degradación [82]. 20 h después de la inmersión está capa se destruyó por acción de los iones de cloruro ( $Cl^-$ ) contenidos en la solución acelerando la velocidad de corrosión hasta agotar la matriz completamente [84]. La velocidad de corrosión para el compuesto Mg-TCP también aumenta, pero de manera paulatina hasta alcanzar una velocidad máxima de 95 mm/año, esta velocidad aunque menor a la obtenida el compuesto  $Mg_{95}Zn_2Ag_3$ -TCP es elevada, debido a que estos compuestos contienen segundas que tienen altos potenciales de corrosión comparados con el Mg puro. En donde la matriz puede actuar como sitios anódicos mientras las segundas fases como sitios catódicos, resultado de una corrosión micro galvánica [84].

Debido a las velocidades de corrosión elevadas estos compuestos no pueden ser implantados en un entorno fisiológico ya que para cumplir con este requerimiento el implante debe soportar sin desintegrarse un periodo de 8 semanas aproximadamente, este tiempo variaría dependiendo del tipo de fractura que se pretenda sanar (3-8 semanas) [85]. Por lo tanto, si implantamos un compuesto de este tipo daría lugar la reducción de la

integridad mecánica y su desaparición antes de que los tejidos óseos tengan suficiente tiempo para sanar [86].

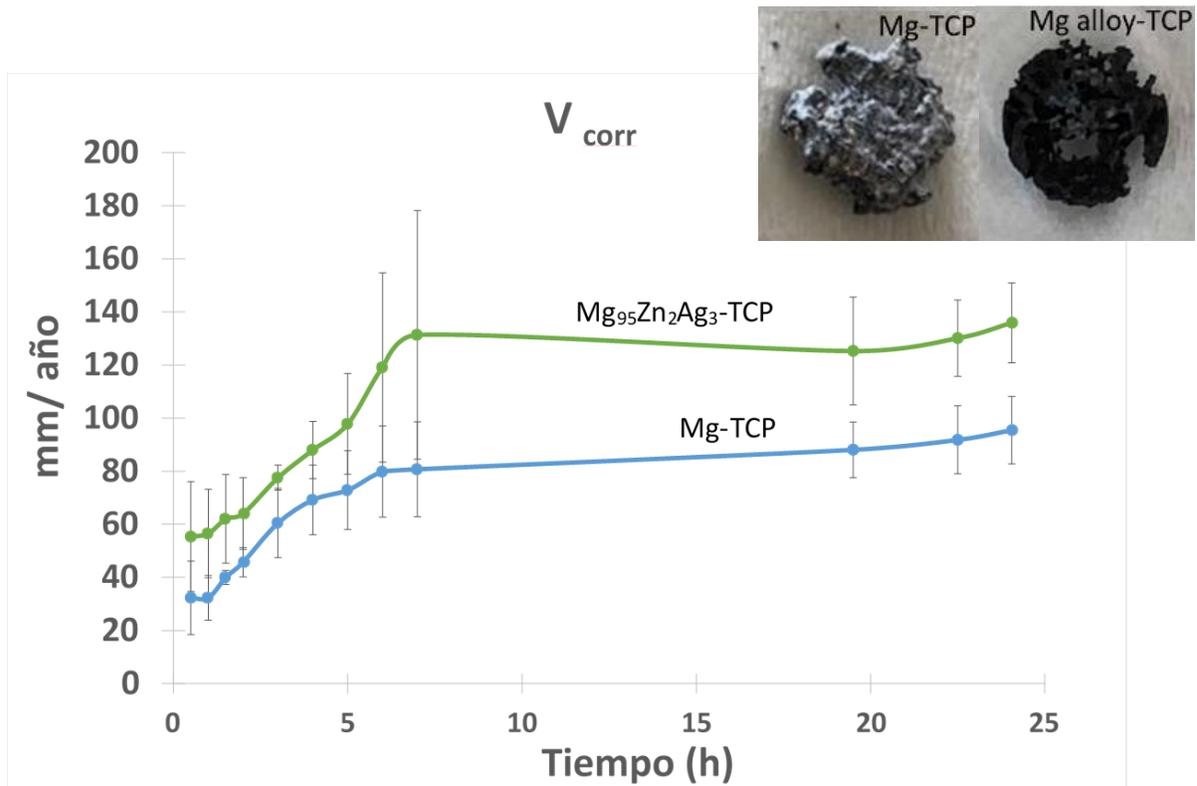


Fig. 37. Gráfica de evolución de la velocidad de corrosión del Mg-TCP y Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>-TCP e imágenes de los compuestos después del ensayo.

Un método para reducir la velocidad de degradación implica la modificación superficial del implante, a través de un tratamiento. El cual proporciona una barrera resistiva en contra del ambiente fisiológico del cuerpo. Desde el punto de vista de la ingeniería, la forma más efectiva para evitar la corrosión es recubrir el componente metálico con una barrera protectora que aisle efectivamente el metal de su entorno. La eficacia del recubrimiento está relacionada con la uniformidad, debe de estar bien adherido y libre de cualquier imperfección [85], como picaduras y grietas.

#### 4.3 Recubrimientos mediante proyección térmica.

Se realizaron recubrimientos de TCP en los compuestos, los cuales fueron exitosamente depositados por medio del método plasma spraying, corroborando con el difractograma de rayos-X, en donde solo se aprecian picos de compuesto derivados de TCP. Resultado de la reacción del TCP con la temperatura durante la depositación, lo que produce un recubrimiento de  $\beta$ -TCP con las fases secundarias  $\alpha$ -TCP y HA. La reacción química involucrada en la síntesis de TCP es:



La reacción de síntesis de TCP es instantánea a una temperatura superior a 900 °C [87-88]. El polimorfo TCP específico depende de la temperatura de la reacción. Dado mediante esta técnica las partículas alcanzaron temperaturas de 1850 °C, la fase  $\alpha$ -TCP a  $\beta$ -TCP debe formarse. Sin embargo, durante el enfriamiento y por debajo de 1430 °C, la fase  $\alpha'$ -TCP se transforma inmediatamente en la fase  $\alpha$ . En contraste, la presencia de  $\beta$ -TCP en estos recubrimientos se debe a la presencia de esta fase cristalina en la materia prima en polvo. De manera similar a HA, la evaporación del agua de la suspensión líquida causó la hidratación de TCP, lo que llevó a la formación de la tercera fase de HA. La reacción química asociada con la hidrólisis de TCP en HA es la siguiente:

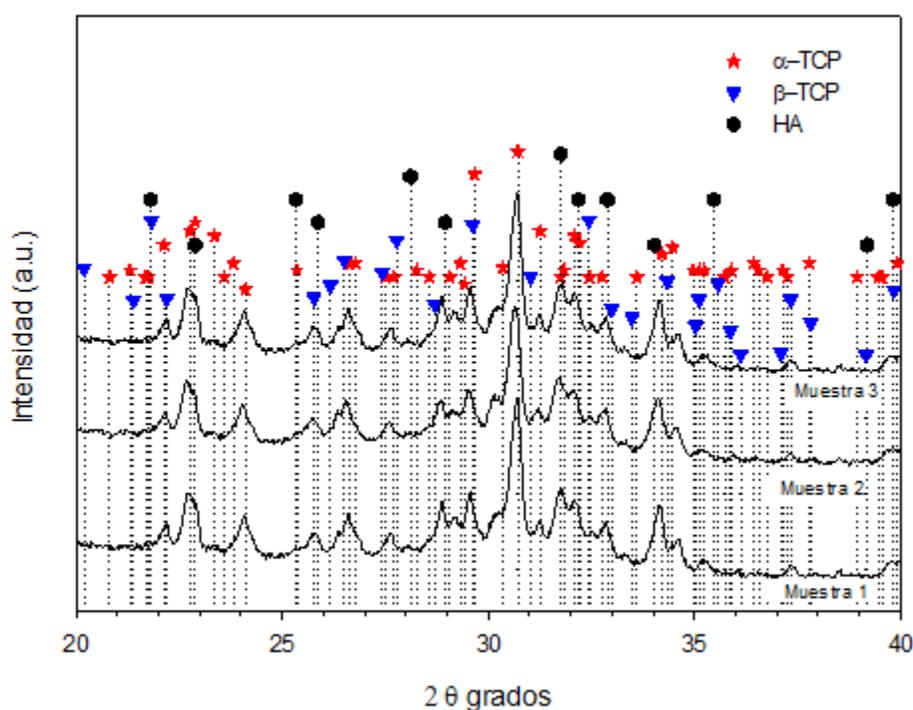
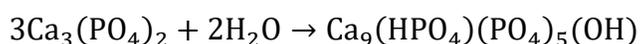
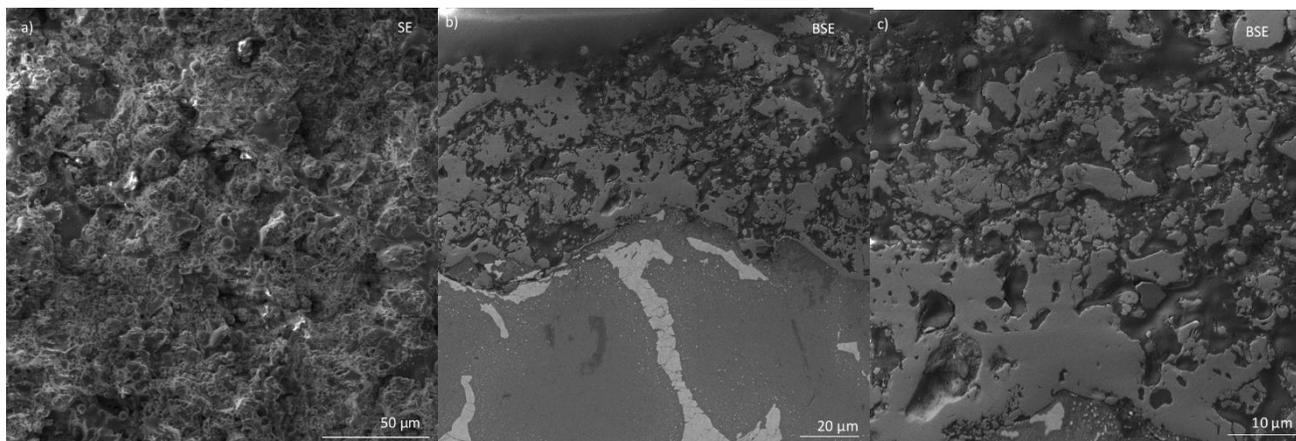


Fig. 38. Espectro de difracción de rayos X de los compuestos con el recubrimiento de polvo de TCP.

El grosor de los recubrimientos varió desde 80  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  bajo las mismas condiciones, esta diferencia se puede atribuir a una mejor densificación de las partículas de TCP durante la formación del recubrimiento.

La fig. 39 a muestra el recubrimiento desde la parte superior donde se observa porosidad. En las fig. 39 b y c se observan poros distribuidos homogéneamente dentro del recubrimiento, los cuales al parecer no están interconectados. Teniendo recubrimientos con alta grado de porosidad no es favorable para prevenir la corrosión localizada debido a que las moléculas de agua pueden filtrarse provocando corrosión destruyendo el recubrimiento desde el interior. No obstante, el estudio de los efectos protectores contra

la corrosión de los recubrimientos no pudo concluirse debido al tiempo y a que estos no fueron el objetivo de este trabajo. Como trabajo futuro se pretende seguir con la investigación de estos sustratos ya que es una alternativa viable además, de ser muy estudiada.



*Fig. 39. Micrografías de SEM del recubrimiento depositado en compuestos altamente reactivos en entorno fisiológico. a) vista superior del recubrimiento, b) y c) vista lateral del recubrimiento.*

## Capítulo 5. Conclusiones.

- El desarrollo de la aleación ternaria de Mg desarrollada, demostró no ser una solución sólida, la cual al ser caracterizada mecánicamente mostró tener mejores propiedades mecánicas como la rigidez (aumentó) y el límite elástico. Además, de ser una aleación ligera. Sin embargo, la velocidad de corrosión de esta aleación es mucho mayor a la del Mg puro, por lo que no podrían ser utilizados como biomateriales de fijación temporal de fracturas. Por el contrario, podrían tener una aplicación en algún otro campo de la industria como en la automotriz.
- La familia de compuestos interpenetrados metal-cerámica desarrollados fueron obtenidos por el método de infiltración por presión de muestran buena penetración del metal, hubo una reacción entre la cerámica y el metal durante la fundición, lo que se puede atribuir al periodo de contacto durante la fundición y solidificación.
- Entre las ventajas de esta reacción interfacial, se encuentra la desintegración del TCP y formación de más fases las cuales incrementan los valores de rigidez como propiedad mecánica, por lo tanto, soportan grandes esfuerzos sin deformarse antes de su ruptura. Además de que son ligeros, también exhiben mayor dureza lo que corrobora la buena integración entre las fases metal-cerámica.
- La velocidad de corrosión de estos compuestos fue dos veces mayor comparada con el Mg puro, lo que indica que las fases presentes actúan como pares galvánicos haciendo que estos compuestos se degraden rápidamente. Por lo tanto, no son aptos para la fungir como materiales para la fijación de fracturas, ya que el compuesto se degradaría antes de que la fractura pueda ser sanada.

## Capítulo 6. Trabajo Futuro.

En la investigación actual, se ha logrado con éxito la producción de compuestos interpenetrados mediante infiltración por presión de gas de aleaciones base Mg en preformas de TCP. Estos compuestos se han caracterizado algunas propiedades de estos compuestos. Las áreas de trabajo futuro sugeridas en base a los resultados incluyen:

- Se requiere mayor investigación para lograr una solución sólida en la aleación Mg-Zn-Ag ya que existen diagramas de fases para este sistema reportado a temperatura ambiente.
- Para el sistema de Mg-TCP se requiere de una investigación adicional sobre la secuencia de la reacción de descomposición del TCP, lo cual sería útil para obtener una compresión más profunda del mecanismo de infiltración.
- Es necesario modificar alguno de los parámetros de infiltración como el tiempo de residencia del reactor en el horno o la presión de infiltración ya que ser una consecuencia por la cual el TCP sufre la descomposición química.
- Se necesitan pruebas de fatiga de los nuevos compuestos para posibles aplicaciones en área de biomédica.
- Para los recubrimientos, se requieren pruebas de corrosión y ángulo de contacto, con lo cual se verificará la viabilidad de estos en el entorno fisiológico.

## Referencias

1. T. Pratheep Reddy, P. Charan Theja, B. Eswaraiah, P. Punna Rao, Preparation of aluminium reinforced with granite and graphite- A hybrid metal matrix composite, *Int. Journal of Engineering Research and Technology* 6-10, 2017, Pp. 309-318.
2. T. Erva, A. Loukus, L. Luskin, Development of Aluminum Composite Automotive Brake Rotors, *SAE Technical Paper* 2016.
3. R. Etemadi, B. Wang, K.M. Pillai, B. Niroumand, E. Omrani, P. Rohatgi, Pressure infiltration processes to synthesize metal matrix composites – A review of metal matrix composites, the technology and process simulation, *Materials and Manufacturing Processes* 33:12, 2018, Pp. 1261-1290.
4. J. Binner, H. Chang, R. Higginson, Processing of ceramic-metal interpenetrating composites, *J. Euro. Ceram. Soc.* 29, 2009, Pp. 837-842.
5. C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, J. Narciso, Pressure infiltration of packed ceramic particulates by liquid metals, *Acta Materialia* 47, 1999, Pp. 4461-4479.
6. M.K. Aghajanian, M.A. Rocazella, J.T. Burke, The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique, *J Mater Sci.* 26, 1991; Pp. 447–454.
7. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, M. Dark, Modern composite materials manufactured by pressure infiltration method, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 30, 2008, Pp. 121-128.
8. A. Mortensen, C. SanMarchi, H.P. Degischer, Glossary of terms specific to metal matrix composites MMC-assess thematic network, 2000.
9. O. Beffort, S. Long, C. Cayron, J. Kuebler, P.A. Buffat, Aluminium matrix composites based on preceramic-polymer-bonded SiC preforms, *Composites Science and Technology* 67, 2007, Pp. 737-745.
10. B.S. Rao, V. Jayaram, A new technique for pressureless infiltration of Al alloys into Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preforms, *J. Mater. Res.* 16, 2001, Pp. 2906-2913.
11. J. Narciso, A. Alonso, A. Pamies, C.G. Cordovilta, E. Louis, Effect of Rice Husk ash Reinforcements on Mechanical properties of Aluminium alloy (LM6) Matrix Composites, *Materials Today: Proceedings* 5, 2018, Pp. 6018-6022.
12. E.A. Banerji, P.K. Rohatgi, W. Reif, Role of wettability in the preparation of metal-matrix composites, *Metall. Technol.* 38, 1984, Pp. 656-661.

13. S.Y. Oh, J.A. Cornie, K.C. Russell, Particulate wetting and metal-ceramic interface phenomena, *Ceram. Eng. Sci. Pro.* 8, 1987, Pp. 912-936.
14. S. Mihra, M.D. Taljanovic, D. Marci, M.D. Jones, T. John, M.D. Ruth, B. James, M.D. Benjamin, E. Joseph, M.D. Sheppard, B. Tim, M.D. Hunter, *Fracture Fixation*. 2003; Pp. 1569–1590.
15. E.B. Montufar, M. Casas-Luna, M. Horynová, S. Tkachenko, Z. Fohlerová, S. Diaz-de-la-Torre, K. Dvořák, L. Čelko, J. Kaiser, High strength, biodegradable and cytocompatible alpha tricalcium phosphate-iron composites for temporal reduction of bone fractures, *Acta Biomaterialia* 70, 2018, Pp. 293-303.
16. A.A. Luo, Magnesium casting technology for structural applications, *Journal of Magnesium and Alloys*, Volume 1, 2013, Pp. 2-22.
17. M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review, *Biomaterials* 27, 2006, Pp. 1728-1734.
18. B.L. Mordike, T. Ebert, *Structural materials Properties Microstructure and Processing*, *Materials Science and Engineering* 302, 2001, Pp. 37-45.
19. I. Polmear, *Light Alloys*, Fourth ed., Butterworth-Heinemann, United Kingdom, 2005.
20. M. Danish, T. Ginta, M. Yasir, R. Abdul, M. Ahmad, Light alloys and their machinability: A review, 2018, Pp. 1-34.
21. A.A. Luo, Magnesium casting technology for structural applications, *Journal of Magnesium and Alloys* 1, 2013, Pp. 2-22.
22. E.W. Kelley, W.F. Hosford, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* 242, 1968, Pp. 5-13.
23. W.F. Smith, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 3<sup>a</sup> ed., McGrawHill, Madrid, 2004.
24. M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials* 27, 2006, Pp. 1728-1734.
25. G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang, Corrosion behavior of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride, *Corrosion Science* 40, 1998, Pp. 1769-1791.
26. Y. Liu, J. Lim, S. Teoh, Review: Development of clinically relevant scaffolds for vascularized bone tissue engineering, *Biotechnology Advances* 31, 2013, Pp. 688-705.
27. F. Witten, The history of biodegradable magnesium implants: A review, *Acta Biomaterialia* 6, 2010, Pp. 1680-1692.

28. C.N. Martyn, E.C. Pippard, Facts and fallacies in dementia epidemiology. Paper read at second international symposium on geochemistry and health. London; 1987.
29. P. Bartolo, P. Kruth, J. Silva, J. Levy, G. Malshe, A. Rajurkar, K. Mitsuishi, M. Ciurana, J. Leu, Biomedical production of implants by additive electro-chemical and physical processes, *CIRP Annals Manufacturing Technology* 61, 2012, Pp. 635-655.
30. H. Hermawan, D. Dubé, D. Mantovani, Developments in metallic biodegradable stents, *Acta Biomaterialia* 6, 2010, Pp. 1693-1697.
31. C.E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, M. Mabuchi, Processing and mechanical properties of autogenous titanium implant materials., *Materials Letters* 58, 2004, Pp. 357-360.
32. J. Wang, Y. Zhang, P. Hudon, I. Jung, M. Medraj, P. Chartrand, Experimental study of the phase equilibria in the Mg–Zn–Ag ternary system at 300°C, *Journal of Alloys and Compounds* 639, 2015, Pp. 593-601.
33. H. Tapiero, K.D. Tew, Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 57, 2003, Pp. 399-411.
34. B.S. Atiyeh, M. Costagliola, S.N. Hayek, S.A. Dibo, Effect of the silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature. *Burns* 33, 2007, Pp. 139-148.
35. M. Bosetti, A. Masse, E. Tobin, M. Cannas, Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity. *Biomaterials* 23, 2002, Pp. 887-892.
36. S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates., *Biomaterials* 31, 2010, Pp. 1465-1485.
37. J.C. Elliott, Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Elsevier, 1994, Pp. 404.
38. M. Bohner, Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements. *Injury* 31, 2000, Pp. D37-D47.
39. M. Vallet-Regi, J.M. González-Calbet, Calcium phosphates as substitution of bone tissues, *Progress in Solid State Chem.* 32, 2004, Pp. 1-31.
40. R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros, Calcium phosphate bioceramics: past, present and future. *Key Eng Mater* 240-242, 2003; Pp. 3-10.
41. M.J. Buerguer, The role of temperature in minerology. *Am. Minerology* 33, 1948, Pp. 101-121.
42. R.G. Carrodeguas, S. De Aza,  $\alpha$ -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, 2011, Pp. 1-11.

43. S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphate cements and concretes, *Materials* 2, 2009, Pp. 221-91.
44. L.C. Chow, Development of self-setting calcium phosphate cements, *J Ceram Soc Jpn* 99, 1991, Pp. 954-64.
45. L. Wang, G.H. Nancollas, Calcium orthophosphates: crystallization and dissolution, *Chem Rev* 108, 2008; Pp. 4628-69.
46. M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, Crystal structure analysis of  $\beta$ -tricalcium phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  by neutron powder diffraction, *J Solid State Chem* 175, 2003, Pp. 272-7.
47. B. Dickens, L.W. Schroeder, W.E. Brown, Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  I, The crystal structure of pure  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , *J, Solid state Chem* 10, 1974, Pp. 272-277.
48. J.C. Knowles, I.R. Gibson, I. Abrahams, High temperature phase transitions in  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  measured by electron diffraction, 12<sup>th</sup> International symposium on Ceramics in Medicine, Nara, Japan: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1999, Pp. 341-344.
49. S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates. *J Mater Sci* 42,2007, Pp. 1061-95.
50. M. Bohner, Physical and chemical aspects of calcium phosphates used in spinal surgery. *Eur Spine J* 10, 2001, Pp. S114-21.
51. J. Cesarano, J.R. Segalman, P. Calvert, Robocasting provides moldless fabrication from slurry deposition, *Ceram Ind* 148, 1998, Pp. 94-102.
52. J. Cesarano, P. Calvert, Freeforming objects with lo-binder slurry, U.S. Patent 6, 027, 326, 2000.
53. J.E. Smay, J. Cesarano, L.A. Lewis, Colloidal inks for directed assembly of 3D periodic structures, *Langmuir* 18, 2002, Pp. 5429-5437.
54. S. Hollister, Porous scaffold design for tissue engineering, *Nat Mat* 4, 2005, Pp. 341-370.
55. B.Y. Tay, J.R.G. Evans, M.J. Edirisinghe, Solid freeform fabrication of ceramics, *Int. Mater Rev* 48, 2005, Pp. 518-524.
56. B. Li, T. Dutta Roy, C.M. Smith, P.A. Clark, K.H. Church, Robust true direct- print technology for tissue engineering, *Int. Man. Sci. Conference*, 2007, Pp. 2-6.
57. P. Miranda, E. Saiz, K. Gryn, A.P. Tomsia, Sintering and robocasting of  $\beta$ -tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications, *Acta biomaterialia* 2, 2006, Pp. 457-466.

58. F.J. Martínez-Vázquez, F.H. Perera, P. Miranda, A. Pajares, F. Guiberteau, Improving the compressive strength of bioceramic robocast scaffolds by polymer infiltration, *Acta Biomaterialia* 6, 2010, Pp. 4361–4368.
59. S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Lemos, A. Rebelo, J.M. Ferreira, A simple recipe for direct writing complex 45S5 Bioglass® 3D scaffolds, *Materials Letters* 93, 2013, Pp. 68–71.
60. J.G. Dellinger, Development of model hydroxyapatite bone scaffolds with multiscale porosity for potential load bearing applications, Book, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2005.
61. J.G. Dellinger, J.A.C. Eurell, R.D. Jamison, Bone response to 3D periodic hydroxyapatite scaffolds with and without tailored microporosity to deliver bone morphogenetic protein 2, *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* 76 (2), 2006, Pp. 366–376.
62. P. Miranda, A. Pajares, E. Saiz, A.P. Tomsia, F. Guiberteau, Mechanical properties of calcium phosphate scaffolds fabricated by robocasting, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 85, 2008, Pp. 218–227.
63. S. Raymond, Y. Maazouz, E.B. Montufar, R.A. Perez, B González, J. Konka, J. Kaiser, M.P. Ginebra, Accelerated hardening of nanotextured 3D-plotted self-setting calcium phosphate inks, *Acta Biomaterialia* 75, 2018, Pp. 451-462.
64. M.G. Fontana, “Corrosion Engineering,” 3rd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.
65. H. Hermawan, D. Dubé, D. Mantovani, Developments in metallic biodegradable stents, *Acta Biomaterialia* 6, 2010, Pp 1693-1697.
66. M. Casas-Luna, Interpenetrated Magnesium–Tricalcium Phosphate Composite: Manufacture, Characterization and In Vitro Degradation Test, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 30, 2017, Pp. 319-325.
67. M.C. Granados, Producción y caracterización de espumas metálicas de Al y Mg de poro abierto, Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México 2018.
68. M. Casas-Luna, Micro-Computed Tomography of Interconnected Mg-TCP Composites Obtained by Current Assisted Metal Infiltration. In *Metal 2017 Conference Proceedings*. Ostrava: TANGER Ltd., 2018, Pp. 1669-1675.

69. ASTM E9-89a, Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature (Withdrawn 2009), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.
70. Q. Peng, K. Li, Z. Han, E. Wang, Z. Xu, R. Liu, Y. Tian, Degradable magnesium-based implant materials with anti-inflammatory activity, *J Biomed Mater Res Part A*, 2013, Pp. 1898–1906.
71. A. Oyane, H.M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki, T. Nakamura, Preparation and assessment of revised simulated body fluids, *J Biomed Mater Res A* 65, 2003; Pp. 188–95.
72. H. Kalb, A. Rzany, B. Hensel, Impact of microgalvanic corrosion on the degradation morphology of WE43 and pure magnesium under exposure to simulated body fluid, *Corrosion Science* 57, 2012, Pp. 122-130.
73. S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial, *Acta biomaterialia*. 6, Pp. 626-40.
74. G. Song, Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys, *Adv. Eng. Mat.* 7, 2005, Pp. 563-586.
75. I. Ročňáková, K. Slámečka, E.B. Montufar, M. Remešová, L. Dyčková, A. Břínek, D. Jech, K. Dvořák, L. Čelko, J. Kaiser, Deposition of hydroxyapatite and tricalcium phosphate coatings by suspension plasma spraying: Effects of torch speed, *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, Pp. 5489-5496.
76. L. Lu, C.Y.H. Lim, W.M. Yeong, Effect of reinforcement on strength of Mg composites, *Compos Struct* 66, 2004, Pp. 41-45.
77. Y. Shimizu, S. Miki, T. Soga, I. Itoh, H. Todoroki, T. Hosono, K. Sakaki, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, S. Morimoto, A. Koide, Multi-walled carbon nanotube-reinforced magnesium alloy composites, *Scripta Materialia* 58, 2008, Pp. 267-270.
78. D. Modal, L. Nguyen, I.H. Oh, B.T. Lee, Microstructure and biocompatibility of composite biomaterials fabricated from titanium and tricalcium phosphate by spark plasma sintering, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 101, 2013, Pp. 1489-1501.
79. A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. Vol. 8, 1987, Pp 58.
80. P.P. Schmittenbecher, Implant removal in children, *Eur. J. Trauma Emerg. Surg.* 39, 2013, Pp. 345-352.
81. R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros, Calcium phosphate bioceramics: past, present and future, *Key Eng. Mater.*, 2003, Pp. 3-10.

82. F. Hassan, M. Gupta, Development of high-performance magnesium nano-composites using nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as reinforcement, *Materials Science and Engineering: A* 392, 2005, Pp. 163-168.
83. J. Zeschky, J. Lo, T. Höfner, P. Greil, Mg alloy infiltrated Si-O-C ceramic foams. *Mater Sci Eng A* 403, 2005; Pp: 215-22.
84. B.P. Zhang, Y.L. Hou, X.D. Wang, Y. Wang, L. Geng, Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions. *Mater Sci Eng C* 31, 2011, Pp. 1667–73.
85. Z.J. Li, X.N. Gu, S.Q. Lou, Y.F. Zheng, The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, *Biomaterials* 29, 2008, Pp. 1329–44.
86. Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte, Biodegradable metals, *Mater Sci. Eng. R* 77, 2014, Pp. 1-34.
87. P.A. Dearnly, A brief review of test methodologies for surface-engineered biomedical implant alloys, *Surface and Coatings Technology* 198, 2005, Pp. 483-490.
88. N. Jinlong, Z. Zhenxi, J. Dazong, Investigation of Phase Evolution During the Thermochemical Synthesis of Tricalcium Phosphate, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 9, Pp. 235–240.

## Anexos

### Anexo 1. Cálculos estequiométricos

Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub> (% atómico)

$$\sum f_x \left( \frac{m_x}{N_A} \right) = f_{Mg} \left( \frac{m_{Mg}}{N_A} \right) + f_{Zn} \left( \frac{m_{Zn}}{N_A} \right) + f_{Ag} \left( \frac{m_{Ag}}{N_A} \right)$$

$$\sum f_x \left( \frac{m_x}{N_A} \right) = 0.95 \left( \frac{24.305 \text{ (g/mol)}}{6.022 \times 10^{23} \text{ (moléculas/mol)}} \right) + 0.02 \left( \frac{65.409 \text{ (g/mol)}}{6.022 \times 10^{23} \text{ (moléculas/mol)}} \right) + 0.03 \left( \frac{107.86 \text{ (g/mol)}}{6.022 \times 10^{23} \text{ (moléculas/mol)}} \right)$$

$$\sum f_x \left( \frac{m_x}{N_A} \right) = 3.834 \times 10^{-23} + 2.172 \times 10^{-24} + 5.373 \times 10^{-24}$$

$$\sum f_x \left( \frac{m_x}{N_A} \right) = 4.5890 \times 10^{-23} \text{ g/átomo}$$

$$C_{Mg} = \frac{f_{Mg} \left( \frac{m_{Mg}}{N_A} \right)}{\sum f_x \left( \frac{m_x}{N_A} \right)} = \frac{0.95 \cdot (24.305 \text{ g/mol})}{27.6350} = 0.8355$$

$$C_{Zn} = \frac{f_{Zn} \left( \frac{m_{Zn}}{N_A} \right)}{\sum f_x \left( \frac{m_x}{N_A} \right)} = \frac{0.02 \cdot (65.409 \text{ g/mol})}{27.6350} = 0.0473$$

$$C_{Ag} = \frac{f_{Ag} \left( \frac{m_{Ag}}{N_A} \right)}{\sum f_x \left( \frac{m_x}{N_A} \right)} = \frac{0.03 \cdot (107.86 \text{ g/mol})}{27.6350} = 0.1170$$

Para obtener 800 g de aleación.

$$Mg = 0.8355 \cdot (800 \text{ g}) = 668.4 \text{ g}$$

$$Zn = 0.0473 \cdot (800 \text{ g}) = 37.84 \text{ g}$$

$$Ag = 0.1170 \cdot (800 \text{ g}) = 93.6 \text{ g}$$

## Anexo 2. Tarjetas cristalográficas.

### 2.1 Mg

#### **Name and formula**

Reference code: 98-016-6868  
Compound name: Magnesium  
Common name: Magnesium  
Chemical formula: Mg<sub>1</sub>

#### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P 63/m m c  
Space group number: 194  
a (Å): 3.2090  
b (Å): 3.2090  
c (Å): 5.2120  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 1.74  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 46.48  
Z: 2.00  
RIR: 4.10

#### **Subfiles and quality**

Subfiles: User Inorganic  
User Metallic  
Quality: User From Structure (=)

#### **Comments**

Creation Date: 01/08/2010  
Modification Date: 30/12/1899  
Original ICSD space group: P63/MMC. At least one temperature factor missing in the paper..  
No R value given in the paper.. X-ray diffraction (powder)  
Structure type: Mg. Standard deviation missing in cell constants  
Structure type: Mg  
Recording date: 8/1/2010  
ANX formula: N  
Z: 2  
Calculated density: 1.74  
Pearson code: hP2  
Wyckoff code: c  
Publication title: Metastabile Phasen des Systems Aluminium-Magnesium  
ICSD collection code: 166868  
Structure: Mg  
Chemical Name: Magnesium  
Second Chemical Formula: Mg

#### **References**

Structure: Huelse, K.;Predel, B., *Zeitschrift fuer Metallkunde*, **69**, 690 - 696, (1978)

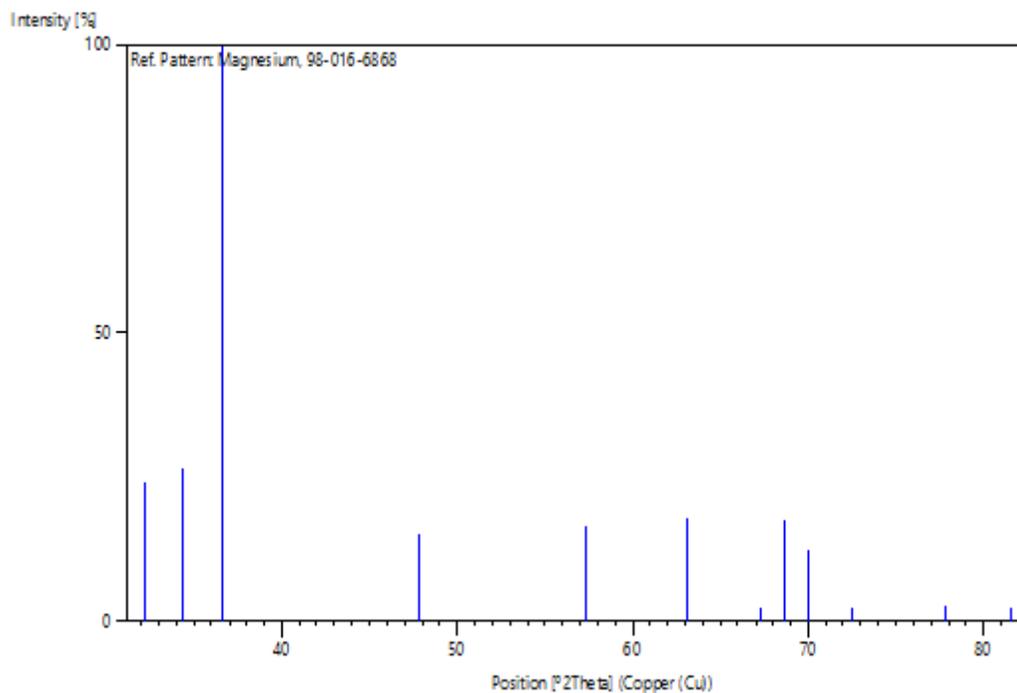
## Peak list

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 0 | 1 | 0 | 2.77908 | 32.184      | 24.0  |
| 2   | 0 | 0 | 2 | 2.60600 | 34.385      | 26.6  |
| 3   | 0 | 1 | 1 | 2.45225 | 36.615      | 100.0 |
| 4   | 0 | 1 | 2 | 1.90096 | 47.809      | 14.9  |
| 5   | 1 | 1 | 0 | 1.60450 | 57.382      | 16.4  |
| 6   | 0 | 1 | 3 | 1.47316 | 63.053      | 17.8  |
| 7   | 0 | 2 | 0 | 1.38954 | 67.333      | 2.3   |
| 8   | 1 | 1 | 2 | 1.36630 | 68.636      | 17.6  |
| 9   | 0 | 2 | 1 | 1.34264 | 70.020      | 12.3  |
| 10  | 0 | 0 | 4 | 1.30300 | 72.481      | 2.4   |
| 11  | 0 | 2 | 2 | 1.22613 | 77.841      | 2.8   |
| 12  | 0 | 1 | 4 | 1.17976 | 81.525      | 2.4   |

## Structure

| No. | Name | Elem. | X       | Y       | Z       | Biso   | sof    | Wyck. |
|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 1   | MG1  | Mg    | 0.33333 | 0.66667 | 0.25000 | 0.5000 | 1.0000 | 2c    |

## Stick Pattern



## 2.2 Mg<sub>54</sub>Ag<sub>17</sub>

### **Name and formula**

Reference code: 03-065-8314  
Compound name: Silver Magnesium  
ICSD name: Silver Magnesium  
Empirical formula: Ag<sub>17</sub>Mg<sub>54</sub>  
Chemical formula: Mg<sub>54</sub>Ag<sub>17</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
Space group: Immm  
Space group number: 71  
a (Å): 14.2400  
b (Å): 14.2090  
c (Å): 14.6630  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 2966.85  
Z: 2.00  
RIR: 1.75

### **Subfiles and quality**

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Inorganic  
NIST Pattern  
Quality: Calculated (C)

### **Comments**

Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
L 52169 ST2545 0. Temperature Factor: TF Isotropic TF given by author  
Sample Preparation: Mg-95 magnesium and Sr-99.99 silver were fused in an induction furnace in graphite-chamotte crucibles under a flux of VI-2. Then the melt was poured into cast-iron molds.

### **References**

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*  
Structure: Arakcheeva, A. V., Karpinskii, O. G., Kolesnichenko, V. E., *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)*, **33**, 907, (1988)

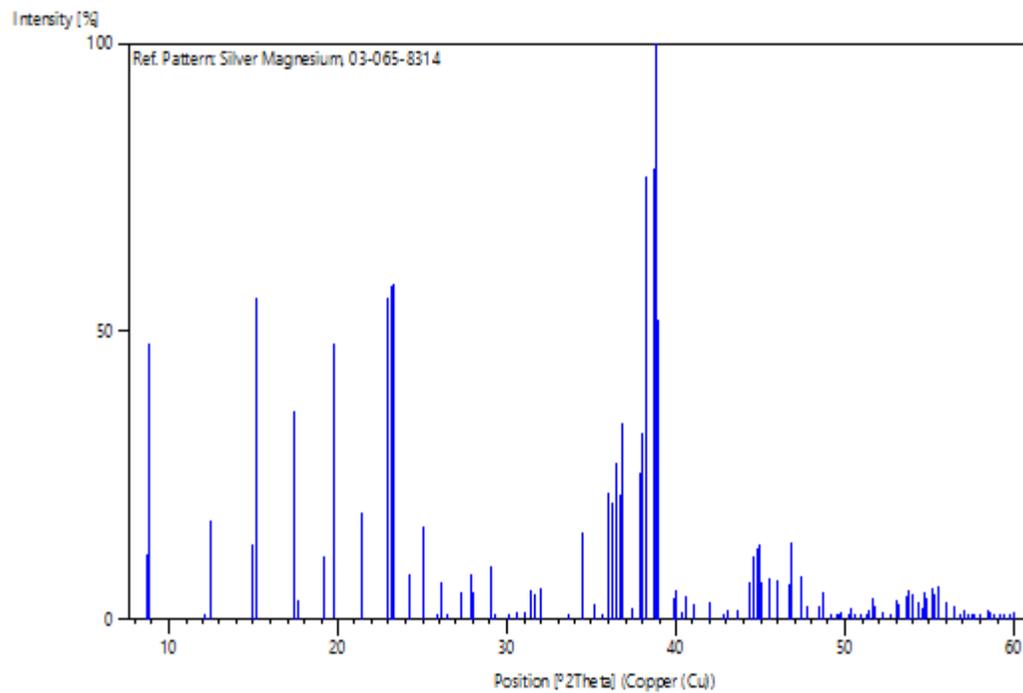
### **Peak list**

| No. | h | k | l | d [Å]    | 2Theta [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|----------|--------------|-------|
| 1   | 1 | 0 | 1 | 10.21550 | 8.649        | 11.3  |
| 2   | 1 | 1 | 0 | 10.05820 | 8.785        | 47.8  |
| 3   | 0 | 0 | 2 | 7.33150  | 12.062       | 0.1   |
| 4   | 2 | 0 | 0 | 7.12000  | 12.422       | 17.2  |
| 5   | 1 | 1 | 2 | 5.92464  | 14.941       | 12.9  |

|    |   |   |   |         |        |       |
|----|---|---|---|---------|--------|-------|
| 6  | 2 | 1 | 1 | 5.83263 | 15.178 | 56.0  |
| 7  | 2 | 0 | 2 | 5.10200 | 17.367 | 36.0  |
| 8  | 2 | 2 | 0 | 5.02911 | 17.621 | 3.6   |
| 9  | 1 | 0 | 3 | 4.62293 | 19.183 | 11.0  |
| 10 | 0 | 3 | 1 | 4.50210 | 19.703 | 47.7  |
| 11 | 2 | 2 | 2 | 4.14718 | 21.409 | 18.6  |
| 12 | 2 | 1 | 3 | 3.87670 | 22.922 | 56.0  |
| 13 | 3 | 1 | 2 | 3.83163 | 23.195 | 58.0  |
| 14 | 3 | 2 | 1 | 3.81117 | 23.321 | 58.6  |
| 15 | 0 | 0 | 4 | 3.66575 | 24.260 | 7.7   |
| 16 | 4 | 0 | 0 | 3.56000 | 24.993 | 16.1  |
| 17 | 1 | 1 | 4 | 3.44414 | 25.848 | 0.3   |
| 18 | 3 | 0 | 3 | 3.40516 | 26.149 | 6.4   |
| 19 | 4 | 1 | 1 | 3.36131 | 26.496 | 1.1   |
| 20 | 2 | 0 | 4 | 3.25916 | 27.342 | 4.7   |
| 21 | 4 | 0 | 2 | 3.19678 | 27.887 | 7.9   |
| 22 | 4 | 2 | 0 | 3.18277 | 28.012 | 4.9   |
| 23 | 3 | 2 | 3 | 3.06911 | 29.072 | 9.2   |
| 24 | 3 | 3 | 2 | 3.04904 | 29.267 | 0.2   |
| 25 | 2 | 2 | 4 | 2.96232 | 30.144 | 0.1   |
| 26 | 4 | 2 | 2 | 2.91632 | 30.631 | 1.4   |
| 27 | 1 | 0 | 5 | 2.87232 | 31.112 | 1.2   |
| 28 | 3 | 1 | 4 | 2.84065 | 31.468 | 5.1   |
| 29 | 4 | 1 | 3 | 2.82035 | 31.700 | 4.4   |
| 30 | 5 | 1 | 0 | 2.79246 | 32.025 | 5.6   |
| 31 | 2 | 1 | 5 | 2.66353 | 33.620 | 0.9   |
| 32 | 5 | 2 | 1 | 2.60156 | 34.446 | 15.1  |
| 33 | 4 | 0 | 4 | 2.55100 | 35.151 | 2.6   |
| 34 | 4 | 4 | 0 | 2.51456 | 35.677 | 0.1   |
| 35 | 3 | 0 | 5 | 2.49335 | 35.991 | 22.1  |
| 36 | 3 | 3 | 4 | 2.47402 | 36.282 | 20.2  |
| 37 | 5 | 0 | 3 | 2.46073 | 36.485 | 27.4  |
| 38 | 0 | 0 | 6 | 2.44383 | 36.746 | 21.7  |
| 39 | 3 | 5 | 0 | 2.43823 | 36.833 | 34.0  |
| 40 | 4 | 2 | 4 | 2.40331 | 37.388 | 2.0   |
| 41 | 1 | 1 | 6 | 2.37333 | 37.878 | 25.4  |
| 42 | 0 | 6 | 0 | 2.36817 | 37.964 | 32.3  |
| 43 | 3 | 2 | 5 | 2.35393 | 38.203 | 77.0  |
| 44 | 5 | 2 | 3 | 2.32237 | 38.742 | 78.4  |
| 45 | 5 | 3 | 2 | 2.31577 | 38.857 | 100.0 |
| 46 | 0 | 2 | 6 | 2.31093 | 38.942 | 52.0  |
| 47 | 6 | 0 | 2 | 2.25797 | 39.894 | 3.7   |
| 48 | 0 | 6 | 2 | 2.25105 | 40.021 | 5.0   |
| 49 | 4 | 1 | 5 | 2.23532 | 40.315 | 1.2   |
| 50 | 5 | 1 | 4 | 2.21853 | 40.634 | 3.9   |
| 51 | 5 | 4 | 1 | 2.19591 | 41.071 | 2.7   |
| 52 | 6 | 2 | 2 | 2.15190 | 41.950 | 3.1   |
| 53 | 2 | 6 | 2 | 2.14848 | 42.020 | 2.2   |
| 54 | 1 | 6 | 3 | 2.10771 | 42.873 | 0.2   |
| 55 | 6 | 3 | 1 | 2.09729 | 43.096 | 1.7   |
| 56 | 1 | 0 | 7 | 2.07232 | 43.642 | 1.7   |
| 57 | 4 | 3 | 5 | 2.04163 | 44.333 | 6.4   |
| 58 | 5 | 3 | 4 | 2.03160 | 44.563 | 10.8  |
| 59 | 5 | 4 | 3 | 2.02200 | 44.786 | 12.4  |
| 60 | 4 | 0 | 6 | 2.01479 | 44.955 | 13.2  |
| 61 | 0 | 7 | 1 | 2.00954 | 45.079 | 6.5   |
| 62 | 1 | 2 | 7 | 1.98950 | 45.559 | 7.2   |

|     |   |   |   |         |        |      |
|-----|---|---|---|---------|--------|------|
| 63  | 6 | 4 | 0 | 1.97341 | 45.951 | 6.6  |
| 64  | 3 | 6 | 3 | 1.94421 | 46.682 | 6.0  |
| 65  | 1 | 7 | 2 | 1.93741 | 46.856 | 13.4 |
| 66  | 3 | 0 | 7 | 1.91640 | 47.400 | 7.4  |
| 67  | 6 | 4 | 2 | 1.90409 | 47.726 | 2.2  |
| 68  | 0 | 7 | 3 | 1.87462 | 48.524 | 2.1  |
| 69  | 7 | 3 | 0 | 1.86917 | 48.675 | 4.8  |
| 70  | 3 | 2 | 7 | 1.85027 | 49.205 | 1.0  |
| 71  | 5 | 1 | 6 | 1.83903 | 49.526 | 0.5  |
| 72  | 0 | 0 | 8 | 1.83288 | 49.703 | 0.6  |
| 73  | 6 | 1 | 5 | 1.82951 | 49.801 | 1.1  |
| 74  | 7 | 2 | 3 | 1.81573 | 50.205 | 0.3  |
| 75  | 3 | 7 | 2 | 1.80868 | 50.414 | 1.8  |
| 76  | 1 | 1 | 8 | 1.80318 | 50.579 | 1.1  |
| 77  | 4 | 1 | 7 | 1.79097 | 50.948 | 0.1  |
| 78  | 8 | 0 | 0 | 1.78000 | 51.285 | 0.7  |
| 79  | 2 | 0 | 8 | 1.77501 | 51.439 | 1.6  |
| 80  | 5 | 4 | 5 | 1.77051 | 51.580 | 3.6  |
| 81  | 7 | 1 | 4 | 1.76497 | 51.754 | 1.6  |
| 82  | 5 | 5 | 4 | 1.76355 | 51.798 | 2.2  |
| 83  | 4 | 7 | 1 | 1.74987 | 52.234 | 1.4  |
| 84  | 6 | 4 | 4 | 1.73649 | 52.667 | 0.1  |
| 85  | 0 | 8 | 2 | 1.72619 | 53.006 | 3.4  |
| 86  | 2 | 8 | 0 | 1.72207 | 53.143 | 2.6  |
| 87  | 6 | 3 | 5 | 1.71906 | 53.243 | 2.5  |
| 88  | 6 | 5 | 3 | 1.70692 | 53.652 | 4.2  |
| 89  | 6 | 0 | 6 | 1.70258 | 53.800 | 4.9  |
| 90  | 3 | 1 | 8 | 1.69716 | 53.985 | 4.4  |
| 91  | 4 | 3 | 7 | 1.68615 | 54.367 | 3.2  |
| 92  | 8 | 2 | 2 | 1.68065 | 54.559 | 1.9  |
| 93  | 2 | 8 | 2 | 1.67637 | 54.710 | 4.8  |
| 94  | 7 | 0 | 5 | 1.67150 | 54.883 | 3.7  |
| 95  | 3 | 7 | 4 | 1.66320 | 55.180 | 5.3  |
| 96  | 7 | 4 | 3 | 1.66033 | 55.284 | 4.4  |
| 97  | 5 | 7 | 0 | 1.65288 | 55.554 | 5.8  |
| 98  | 5 | 2 | 7 | 1.64177 | 55.963 | 2.9  |
| 99  | 7 | 2 | 5 | 1.62707 | 56.514 | 2.4  |
| 100 | 1 | 0 | 9 | 1.61862 | 56.836 | 0.9  |
| 101 | 7 | 5 | 2 | 1.61250 | 57.071 | 1.7  |
| 102 | 3 | 3 | 8 | 1.60824 | 57.236 | 1.0  |
| 103 | 8 | 0 | 4 | 1.60121 | 57.511 | 0.1  |
| 104 | 0 | 8 | 4 | 1.59839 | 57.622 | 0.1  |
| 105 | 4 | 8 | 0 | 1.58931 | 57.982 | 0.4  |
| 106 | 1 | 2 | 9 | 1.57822 | 58.429 | 1.6  |
| 107 | 3 | 8 | 3 | 1.57478 | 58.569 | 1.2  |
| 108 | 0 | 9 | 1 | 1.56971 | 58.777 | 0.3  |
| 109 | 6 | 1 | 7 | 1.55956 | 59.197 | 0.7  |
| 110 | 8 | 4 | 2 | 1.55517 | 59.381 | 0.4  |
| 111 | 5 | 5 | 6 | 1.55314 | 59.467 | 1.0  |
| 112 | 6 | 5 | 5 | 1.54739 | 59.710 | 0.7  |
| 113 | 0 | 3 | 9 | 1.54062 | 59.999 | 1.4  |

## Stick Pattern



## 2.3 Mg<sub>51</sub>Zn<sub>19.84</sub>

### **Name and formula**

Reference code: 03-065-4290  
Compound name: Magnesium Zinc  
ICSD name: Magnesium Zinc  
Empirical formula: Mg<sub>51</sub>Zn<sub>19.84</sub>  
Chemical formula: Mg<sub>51</sub>Zn<sub>19.84</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
Space group: Immm  
Space group number: 71  
a (Å): 14.0830  
b (Å): 14.4860  
c (Å): 14.0250  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 2861.19  
Z: 2.00  
RIR: 1.25

### **Subfiles and quality**

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Inorganic  
NIST Pattern  
Quality: Calculated (C)

### **Comments**

Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
L 50675 ST1050 0. Temperature Factor: Reported TF look Unusual. B=1.0 was used in the calculation  
Sample Preparation: prepared from accurately weighed quantities of magnesium and zinc of 3N purity by melting in a carbon crucible in an induction furnace  
Calculated Pattern Original Remarks: authors gave for Mg1 4f, Mg2 4h, Mg3 4j and Zn3 4i, it should be Mg1 4e, Mg2 4g, Mg3 4i and Zn3 4j. sample composition is Mg<sub>51</sub>Zn<sub>19.84</sub>. The Crystal Structure of Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub>.

### **References**

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*  
Structure: Higashi, I., Shiotani, N., Uda, M., Mizoguchi, T., Katoh, H., *J. Solid State Chem.*, **36**, 225, (1981)

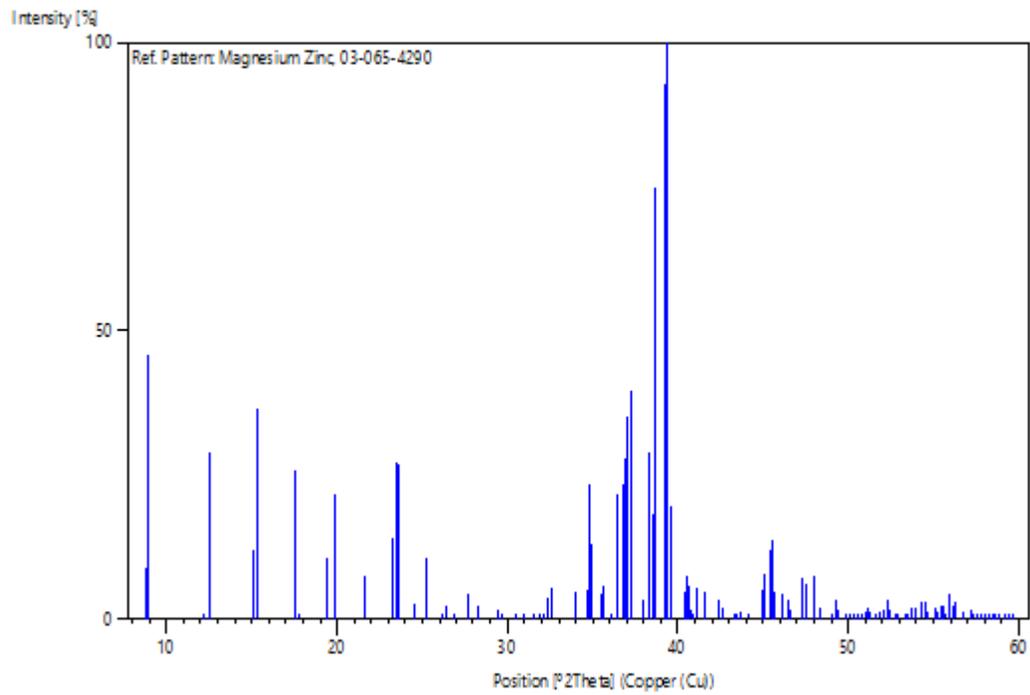
## Peak list

| No. | h | k | l | d [Å]    | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|----------|-------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 0 | 10.09770 | 8.750       | 9.0   |
| 2   | 1 | 0 | 1 | 9.93762  | 8.891       | 45.9  |
| 3   | 0 | 2 | 0 | 7.24300  | 12.210      | 0.4   |
| 4   | 2 | 0 | 0 | 7.04150  | 12.561      | 28.9  |
| 5   | 1 | 2 | 1 | 5.85329  | 15.124      | 11.9  |
| 6   | 2 | 1 | 1 | 5.75979  | 15.371      | 36.6  |
| 7   | 2 | 2 | 0 | 5.03810  | 17.589      | 25.9  |
| 8   | 2 | 0 | 2 | 4.96881  | 17.837      | 0.8   |
| 9   | 1 | 3 | 0 | 4.56764  | 19.418      | 10.6  |
| 10  | 3 | 1 | 0 | 4.46570  | 19.866      | 21.8  |
| 11  | 2 | 2 | 2 | 4.09734  | 21.672      | 7.4   |
| 12  | 2 | 3 | 1 | 3.83085  | 23.200      | 13.8  |
| 13  | 3 | 2 | 1 | 3.78347  | 23.495      | 27.2  |
| 14  | 3 | 1 | 2 | 3.76676  | 23.600      | 26.8  |
| 15  | 0 | 4 | 0 | 3.62150  | 24.561      | 2.9   |
| 16  | 4 | 0 | 0 | 3.52075  | 25.276      | 10.6  |
| 17  | 1 | 4 | 1 | 3.40260  | 26.169      | 0.1   |
| 18  | 3 | 3 | 0 | 3.36588  | 26.459      | 2.2   |
| 19  | 3 | 0 | 3 | 3.31254  | 26.893      | 0.2   |
| 20  | 2 | 4 | 0 | 3.22053  | 27.677      | 4.3   |
| 21  | 0 | 2 | 4 | 3.15591  | 28.255      | 2.4   |
| 22  | 4 | 0 | 2 | 3.14645  | 28.342      | 1.9   |
| 23  | 3 | 3 | 2 | 3.03153  | 29.440      | 1.7   |
| 24  | 3 | 2 | 3 | 3.01244  | 29.631      | 0.2   |
| 25  | 2 | 4 | 2 | 2.92665  | 30.520      | 0.1   |
| 26  | 4 | 2 | 2 | 2.88590  | 30.962      | 0.7   |
| 27  | 1 | 5 | 0 | 2.83730  | 31.506      | 0.3   |
| 28  | 3 | 4 | 1 | 2.80928  | 31.828      | 0.3   |
| 29  | 4 | 3 | 1 | 2.78806  | 32.077      | 0.1   |
| 30  | 1 | 3 | 4 | 2.78129  | 32.157      | 0.1   |
| 31  | 5 | 0 | 1 | 2.76146  | 32.395      | 3.7   |
| 32  | 0 | 1 | 5 | 2.75096  | 32.522      | 5.4   |
| 33  | 2 | 5 | 1 | 2.63169  | 34.040      | 4.7   |
| 34  | 5 | 2 | 1 | 2.58029  | 34.739      | 5.2   |
| 35  | 5 | 1 | 2 | 2.57212  | 34.853      | 23.3  |
| 36  | 2 | 1 | 5 | 2.56469  | 34.957      | 12.9  |
| 37  | 4 | 4 | 0 | 2.52441  | 35.533      | 4.6   |
| 38  | 0 | 4 | 4 | 2.51905  | 35.611      | 5.8   |
| 39  | 4 | 0 | 4 | 2.48440  | 36.125      | 0.2   |
| 40  | 3 | 5 | 0 | 2.46264  | 36.455      | 21.8  |
| 41  | 3 | 4 | 3 | 2.44426  | 36.739      | 23.2  |
| 42  | 5 | 3 | 0 | 2.43295  | 36.916      | 28.0  |
| 43  | 0 | 3 | 5 | 2.42546  | 37.034      | 35.0  |
| 44  | 0 | 6 | 0 | 2.41433  | 37.211      | 22.9  |
| 45  | 3 | 0 | 5 | 2.40789  | 37.315      | 39.4  |
| 46  | 4 | 4 | 2 | 2.37185  | 37.903      | 3.2   |
| 47  | 6 | 0 | 0 | 2.34717  | 38.317      | 28.8  |
| 48  | 0 | 0 | 6 | 2.33750  | 38.482      | 18.0  |
| 49  | 3 | 5 | 2 | 2.32589  | 38.681      | 74.8  |
| 50  | 2 | 3 | 5 | 2.29323  | 39.255      | 93.0  |
| 51  | 5 | 2 | 3 | 2.28893  | 39.332      | 100.0 |
| 52  | 2 | 6 | 0 | 2.28382  | 39.423      | 68.8  |
| 53  | 1 | 1 | 6 | 2.27728  | 39.541      | 19.7  |
| 54  | 6 | 2 | 0 | 2.23285  | 40.362      | 4.5   |

|     |   |   |   |         |        |      |
|-----|---|---|---|---------|--------|------|
| 55  | 6 | 0 | 2 | 2.22580 | 40.495 | 7.5  |
| 56  | 2 | 0 | 6 | 2.21846 | 40.635 | 6.0  |
| 57  | 4 | 5 | 1 | 2.20921 | 40.813 | 1.7  |
| 58  | 1 | 5 | 4 | 2.20583 | 40.878 | 0.7  |
| 59  | 1 | 4 | 5 | 2.19061 | 41.175 | 5.2  |
| 60  | 5 | 1 | 4 | 2.16912 | 41.602 | 4.8  |
| 61  | 6 | 2 | 2 | 2.12760 | 42.452 | 3.4  |
| 62  | 2 | 2 | 6 | 2.12119 | 42.587 | 2.0  |
| 63  | 6 | 3 | 1 | 2.08747 | 43.309 | 0.3  |
| 64  | 1 | 3 | 6 | 2.08085 | 43.454 | 0.2  |
| 65  | 3 | 1 | 6 | 2.07095 | 43.672 | 1.5  |
| 66  | 1 | 7 | 0 | 2.04726 | 44.204 | 0.2  |
| 67  | 4 | 5 | 3 | 2.01678 | 44.908 | 5.1  |
| 68  | 5 | 4 | 3 | 2.00783 | 45.120 | 7.8  |
| 69  | 5 | 3 | 4 | 1.99737 | 45.369 | 12.1 |
| 70  | 7 | 0 | 1 | 1.99114 | 45.519 | 13.7 |
| 71  | 5 | 0 | 5 | 1.98752 | 45.607 | 4.9  |
| 72  | 1 | 7 | 2 | 1.96538 | 46.150 | 4.4  |
| 73  | 3 | 6 | 3 | 1.95048 | 46.523 | 3.2  |
| 74  | 4 | 0 | 6 | 1.94738 | 46.601 | 1.8  |
| 75  | 7 | 2 | 1 | 1.91993 | 47.308 | 7.1  |
| 76  | 2 | 6 | 4 | 1.91315 | 47.486 | 6.1  |
| 77  | 3 | 7 | 0 | 1.89360 | 48.007 | 7.5  |
| 78  | 6 | 2 | 4 | 1.88060 | 48.360 | 2.1  |
| 79  | 7 | 3 | 0 | 1.85711 | 49.011 | 0.1  |
| 80  | 0 | 3 | 7 | 1.84800 | 49.269 | 3.5  |
| 81  | 3 | 0 | 7 | 1.84275 | 49.419 | 1.7  |
| 82  | 3 | 7 | 2 | 1.82812 | 49.841 | 0.9  |
| 83  | 5 | 6 | 1 | 1.81761 | 50.149 | 0.5  |
| 84  | 0 | 8 | 0 | 1.81075 | 50.352 | 0.9  |
| 85  | 1 | 5 | 6 | 1.80423 | 50.547 | 0.6  |
| 86  | 7 | 3 | 2 | 1.79522 | 50.819 | 0.7  |
| 87  | 7 | 2 | 3 | 1.79064 | 50.958 | 1.1  |
| 88  | 3 | 2 | 7 | 1.78586 | 51.104 | 1.9  |
| 89  | 1 | 8 | 1 | 1.78142 | 51.241 | 1.2  |
| 90  | 4 | 7 | 1 | 1.76980 | 51.602 | 0.3  |
| 91  | 8 | 0 | 0 | 1.76038 | 51.899 | 1.1  |
| 92  | 2 | 8 | 0 | 1.75369 | 52.111 | 1.6  |
| 93  | 5 | 5 | 4 | 1.74900 | 52.262 | 3.4  |
| 94  | 7 | 4 | 1 | 1.74503 | 52.390 | 1.5  |
| 95  | 5 | 4 | 5 | 1.74237 | 52.476 | 1.6  |
| 96  | 8 | 1 | 1 | 1.73411 | 52.745 | 0.3  |
| 97  | 4 | 1 | 7 | 1.72890 | 52.916 | 0.8  |
| 98  | 6 | 4 | 4 | 1.71514 | 53.374 | 0.1  |
| 99  | 8 | 2 | 0 | 1.71058 | 53.528 | 0.1  |
| 100 | 3 | 6 | 5 | 1.70392 | 53.754 | 2.0  |
| 101 | 2 | 0 | 8 | 1.69906 | 53.920 | 2.1  |
| 102 | 6 | 3 | 5 | 1.68670 | 54.348 | 3.0  |
| 103 | 6 | 6 | 0 | 1.68294 | 54.479 | 3.0  |
| 104 | 0 | 6 | 6 | 1.67937 | 54.604 | 1.4  |
| 105 | 1 | 8 | 3 | 1.67651 | 54.705 | 1.3  |
| 106 | 4 | 7 | 3 | 1.66527 | 55.106 | 2.1  |
| 107 | 8 | 2 | 2 | 1.66185 | 55.229 | 1.4  |
| 108 | 6 | 0 | 6 | 1.65627 | 55.431 | 2.2  |
| 109 | 7 | 5 | 0 | 1.65250 | 55.568 | 2.4  |
| 110 | 0 | 5 | 7 | 1.64790 | 55.737 | 0.9  |
| 111 | 3 | 4 | 7 | 1.64236 | 55.941 | 4.5  |

|     |   |   |   |         |        |     |
|-----|---|---|---|---------|--------|-----|
| 112 | 1 | 3 | 8 | 1.63647 | 56.161 | 2.3 |
| 113 | 5 | 0 | 7 | 1.63188 | 56.333 | 2.8 |
| 114 | 5 | 7 | 2 | 1.62244 | 56.690 | 1.2 |
| 115 | 0 | 8 | 4 | 1.60845 | 57.228 | 1.7 |
| 116 | 2 | 5 | 7 | 1.60455 | 57.380 | 0.9 |
| 117 | 1 | 9 | 0 | 1.59906 | 57.596 | 0.3 |
| 118 | 7 | 2 | 5 | 1.59471 | 57.768 | 0.6 |
| 119 | 5 | 2 | 7 | 1.59268 | 57.848 | 0.6 |
| 120 | 3 | 8 | 3 | 1.58886 | 58.000 | 0.6 |
| 121 | 8 | 4 | 0 | 1.58324 | 58.226 | 0.1 |
| 122 | 0 | 4 | 8 | 1.57796 | 58.440 | 0.2 |
| 123 | 8 | 0 | 4 | 1.57322 | 58.633 | 0.1 |
| 124 | 4 | 8 | 2 | 1.56942 | 58.789 | 0.8 |
| 125 | 8 | 3 | 3 | 1.55912 | 59.216 | 0.5 |
| 126 | 9 | 0 | 1 | 1.55486 | 59.394 | 0.3 |
| 127 | 1 | 0 | 9 | 1.54888 | 59.647 | 0.1 |

## **Stick Pattern**



## 2.4 Mg<sub>2</sub>Ca

### **Name and formula**

Reference code: 98-037-0044  
Compound name: Calcium Magnesium (1/2)  
Common name: Calcium Magnesium (1/2)  
Chemical formula: Ca<sub>1</sub>Mg<sub>2</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P 63/m m c  
Space group number: 194  
a (Å): 6.2710  
b (Å): 6.2710  
c (Å): 10.1700  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 1.70  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 346.36  
Z: 4.00  
RIR: 2.26

### **Subfiles and quality**

Subfiles: User Inorganic  
User Metallic  
Quality: User From Structure (=)

### **Comments**

Creation Date: 01/04/2006  
Modification Date: 30/12/1899  
Original ICSD space group: P63/MMC. X-ray diffraction from single crystal  
Structure type: MgZn<sub>2</sub>. Temperature factors available  
Temperature in Kelvin: 295  
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-073-4526  
Structure type: MgZn<sub>2</sub>  
Recording date: 4/1/2006  
ANX formula: NO2  
Z: 4  
Calculated density: 1.7  
R value: 0.025  
Pearson code: hP12  
Wyckoff code: h f a  
Structure TIDY: TRANS Origin 0 0 1/2  
Publication title: Crystal structure of calcium dimagnesium, Ca Mg<sub>2</sub>  
ICSD collection code: 370044  
Structure: MgZn<sub>2</sub>  
Chemical Name: Calcium Magnesium (1/2)  
Second Chemical Formula: Ca Mg<sub>2</sub>

## References

Structure: Yvon, K.;Gingl, F., *Zeitschrift fuer Kristallographie (149,1979-),*  
**206**, 313 - 314, (1993)

## Peak list

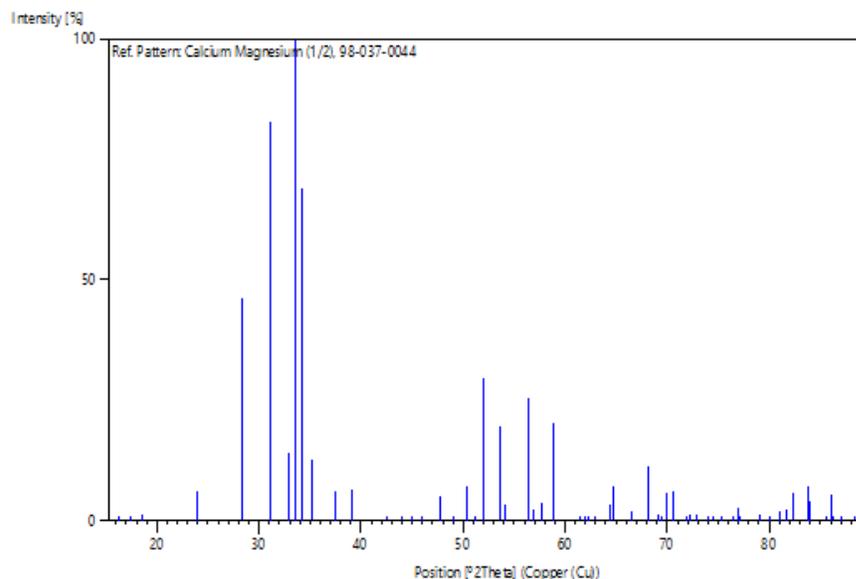
| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 0 | 1 | 0 | 5.43085 | 16.308      | 1.0   |
| 2   | 0 | 0 | 2 | 5.08500 | 17.426      | 0.8   |
| 3   | 0 | 1 | 1 | 4.79058 | 18.506      | 1.3   |
| 4   | 0 | 1 | 2 | 3.71188 | 23.954      | 6.1   |
| 5   | 1 | 1 | 0 | 3.13550 | 28.443      | 46.2  |
| 6   | 0 | 1 | 3 | 2.87573 | 31.074      | 82.8  |
| 7   | 0 | 2 | 0 | 2.71542 | 32.959      | 14.0  |
| 8   | 1 | 1 | 2 | 2.66890 | 33.551      | 100.0 |
| 9   | 0 | 2 | 1 | 2.62352 | 34.149      | 69.1  |
| 10  | 0 | 0 | 4 | 2.54250 | 35.272      | 12.5  |
| 11  | 0 | 2 | 2 | 2.39529 | 37.518      | 6.1   |
| 12  | 0 | 1 | 4 | 2.30265 | 39.088      | 6.7   |
| 13  | 0 | 2 | 3 | 2.11934 | 42.626      | 0.1   |
| 14  | 1 | 2 | 0 | 2.05267 | 44.082      | 0.1   |
| 15  | 1 | 2 | 1 | 2.01209 | 45.019      | 0.3   |
| 16  | 1 | 1 | 4 | 1.97484 | 45.916      | 0.0   |
| 17  | 0 | 1 | 5 | 1.90479 | 47.707      | 5.2   |
| 18  | 1 | 2 | 2 | 1.90343 | 47.743      | 2.5   |
| 19  | 0 | 2 | 4 | 1.85594 | 49.044      | 0.6   |
| 20  | 0 | 3 | 0 | 1.81028 | 50.366      | 7.1   |
| 21  | 0 | 3 | 1 | 1.78227 | 51.215      | 0.0   |
| 22  | 1 | 2 | 3 | 1.75587 | 52.042      | 29.6  |
| 23  | 0 | 3 | 2 | 1.70543 | 53.702      | 19.7  |
| 24  | 0 | 0 | 6 | 1.69500 | 54.060      | 3.2   |
| 25  | 0 | 2 | 5 | 1.62794 | 56.481      | 25.4  |
| 26  | 0 | 1 | 6 | 1.61802 | 56.859      | 2.4   |
| 27  | 1 | 2 | 4 | 1.59713 | 57.672      | 3.7   |
| 28  | 0 | 3 | 3 | 1.59686 | 57.682      | 0.0   |
| 29  | 2 | 2 | 0 | 1.56775 | 58.858      | 20.5  |
| 30  | 1 | 3 | 0 | 1.50625 | 61.515      | 0.1   |
| 31  | 2 | 2 | 2 | 1.49816 | 61.883      | 0.0   |
| 32  | 1 | 1 | 6 | 1.49108 | 62.210      | 0.1   |
| 33  | 1 | 3 | 1 | 1.48999 | 62.260      | 0.0   |
| 34  | 0 | 3 | 4 | 1.47467 | 62.980      | 0.0   |
| 35  | 1 | 2 | 5 | 1.44481 | 64.437      | 3.5   |
| 36  | 1 | 3 | 2 | 1.44422 | 64.467      | 0.8   |
| 37  | 0 | 2 | 6 | 1.43787 | 64.786      | 7.0   |
| 38  | 0 | 1 | 7 | 1.40350 | 66.575      | 2.0   |
| 39  | 1 | 3 | 3 | 1.37649 | 68.058      | 11.3  |
| 40  | 0 | 4 | 0 | 1.35771 | 69.132      | 1.2   |
| 41  | 0 | 3 | 5 | 1.35227 | 69.450      | 0.0   |
| 42  | 0 | 4 | 1 | 1.34577 | 69.833      | 5.7   |
| 43  | 2 | 2 | 4 | 1.33445 | 70.513      | 6.2   |
| 44  | 0 | 4 | 2 | 1.31176 | 71.921      | 0.5   |
| 45  | 1 | 2 | 6 | 1.30699 | 72.224      | 1.5   |
| 46  | 1 | 3 | 4 | 1.29590 | 72.941      | 1.1   |
| 47  | 0 | 2 | 7 | 1.28102 | 73.928      | 0.7   |

|    |   |   |   |         |        |     |
|----|---|---|---|---------|--------|-----|
| 48 | 0 | 0 | 8 | 1.27125 | 74.593 | 0.0 |
| 49 | 0 | 4 | 3 | 1.26038 | 75.347 | 0.0 |
| 50 | 2 | 3 | 0 | 1.24592 | 76.378 | 0.1 |
| 51 | 0 | 1 | 8 | 1.23779 | 76.971 | 2.6 |
| 52 | 0 | 3 | 6 | 1.23729 | 77.008 | 0.0 |
| 53 | 2 | 3 | 1 | 1.23668 | 77.053 | 0.0 |
| 54 | 1 | 3 | 5 | 1.21047 | 79.042 | 1.5 |
| 55 | 2 | 3 | 2 | 1.21013 | 79.069 | 0.3 |
| 56 | 0 | 4 | 4 | 1.19765 | 80.058 | 0.1 |
| 57 | 1 | 2 | 7 | 1.18587 | 81.018 | 1.8 |
| 58 | 1 | 4 | 0 | 1.18511 | 81.081 | 2.1 |
| 59 | 1 | 1 | 8 | 1.17810 | 81.665 | 2.4 |
| 60 | 1 | 4 | 1 | 1.17714 | 81.746 | 0.0 |
| 61 | 2 | 3 | 3 | 1.16944 | 82.400 | 5.5 |
| 62 | 1 | 4 | 2 | 1.15418 | 83.734 | 7.0 |
| 63 | 0 | 2 | 8 | 1.15133 | 83.988 | 0.2 |
| 64 | 2 | 2 | 6 | 1.15093 | 84.024 | 4.0 |
| 65 | 0 | 3 | 7 | 1.13308 | 85.661 | 0.0 |
| 66 | 0 | 4 | 5 | 1.12925 | 86.022 | 5.3 |
| 67 | 1 | 3 | 6 | 1.12592 | 86.338 | 0.8 |
| 68 | 2 | 3 | 4 | 1.11881 | 87.023 | 0.4 |
| 69 | 1 | 4 | 3 | 1.11872 | 87.032 | 0.0 |
| 70 | 0 | 1 | 9 | 1.10631 | 88.259 | 0.6 |

## **Structure**

| No. | Name | Elem. | X       | Y       | Z       | Biso   | sof    | Wyck. |
|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 1   | MG1  | Mg    | 0.16840 | 0.33680 | 0.25000 | 0.5000 | 1.0000 | 6h    |
| 2   | MG2  | Mg    | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.5000 | 1.0000 | 2a    |
| 3   | CA1  | Ca    | 0.33333 | 0.66667 | 0.56182 | 0.5000 | 1.0000 | 4f    |

## **Stick Pattern**



## 2.5 Ca

### **Name and formula**

Reference code: 01-089-4052  
Compound name: Calcium  
ICSD name: Calcium  
Empirical formula: Ca  
Chemical formula: Ca

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
Space group: Im-3m  
Space group number: 229  
a (Å): 4.4770  
b (Å): 4.4770  
c (Å): 4.4770  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 1.48  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 89.73  
Z: 2.00  
RIR: 9.45

### **Status, subfiles and quality**

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature  
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
ICSD Pattern  
Inorganic  
Quality: Calculated (C)

### **Comments**

ICSD collection code: 044728  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
ICSD Collection Code: 044728  
Calculated Pattern Original Remarks: REM TEM 773  
Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 10-348  
Calculated Pattern Original Remarks: REM M Stable above 737 K (99.96 % Ca), for 99.66%  
stable abo  
Calculated Pattern Original Remarks: REM M 99.66% Ca shows a complex form between 573  
and 648 K,  
Calculated Pattern Original Remarks: REM hexagonal c.p. from 648 to 773K with a=3.97,  
c=6.49  
Test from ICSD: No R value given  
Test from ICSD: At least one TF missing. Allotropic modifications of calcium.

### **References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*

Structure:

Smith, J.F., Carlson, O.N., Vest, R.W., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 409, (1956)

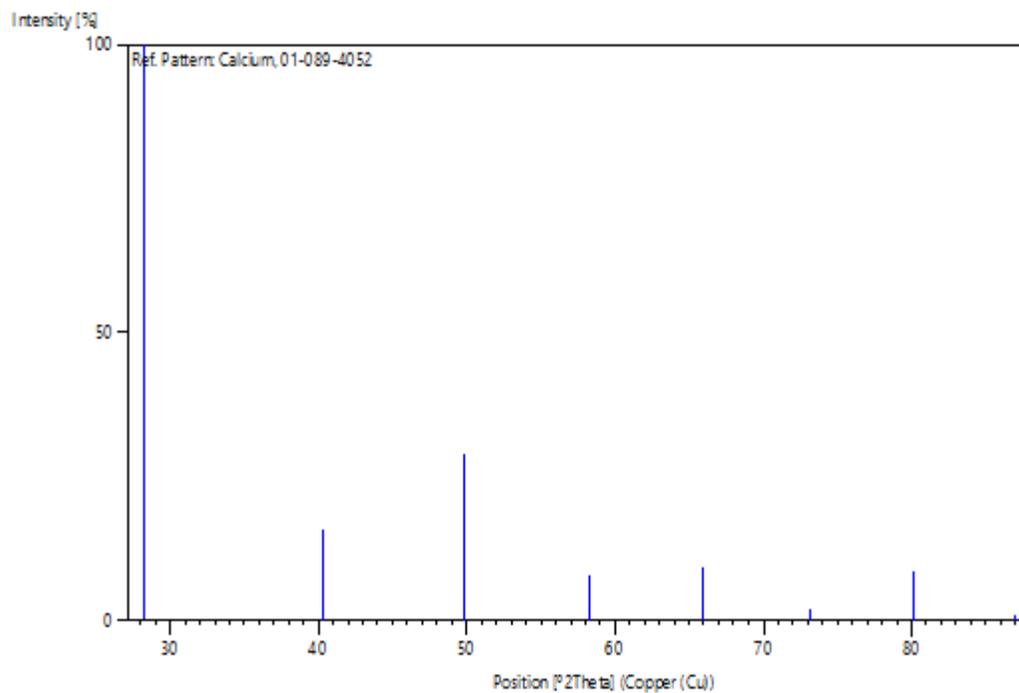
### Peak list

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 0 | 3.16572 | 28.166      | 100.0 |
| 2   | 2 | 0 | 0 | 2.23850 | 40.255      | 15.8  |
| 3   | 2 | 1 | 1 | 1.82773 | 49.853      | 29.0  |
| 4   | 2 | 2 | 0 | 1.58286 | 58.241      | 7.9   |
| 5   | 3 | 1 | 0 | 1.41575 | 65.925      | 9.4   |
| 6   | 2 | 2 | 2 | 1.29240 | 73.171      | 2.1   |
| 7   | 3 | 2 | 1 | 1.19653 | 80.148      | 8.8   |
| 8   | 4 | 0 | 0 | 1.11925 | 86.980      | 0.8   |

### Structure

| No. | Name | Elem. | X       | Y       | Z       | Biso   | sof    | Wyck. |
|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 1   | CA1  | Ca    | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.5000 | 1.0000 | 2a    |

### Stick Pattern



## 2.6 CaO

### **Name and formula**

|                    |               |
|--------------------|---------------|
| Reference code:    | 01-077-2376   |
| Mineral name:      | Lime          |
| Compound name:     | Calcium Oxide |
| ICSD name:         | Calcium Oxide |
| Empirical formula: | CaO           |
| Chemical formula:  | CaO           |

### **Crystallographic parameters**

|                                                    |         |
|----------------------------------------------------|---------|
| Crystal system:                                    | Cubic   |
| Space group:                                       | Fm-3m   |
| Space group number:                                | 225     |
| a (Å):                                             | 4.8080  |
| b (Å):                                             | 4.8080  |
| c (Å):                                             | 4.8080  |
| Alpha (°):                                         | 90.0000 |
| Beta (°):                                          | 90.0000 |
| Gamma (°):                                         | 90.0000 |
| Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):           | 3.35    |
| Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ): | 111.15  |
| Z:                                                 | 4.00    |
| RIR:                                               | 4.52    |

### **Subfiles and quality**

|           |                                                                                                      |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Subfiles: | Alloy, metal or intermetallic<br>Corrosion<br>ICSD Pattern<br>Inorganic<br>Mineral<br>Pharmaceutical |
| Quality:  | Calculated (C)                                                                                       |

### **Comments**

|                                                                   |                                     |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| ICSD collection code:                                             | 060704                              |
| Creation Date:                                                    | 01/01/1970                          |
| Modification Date:                                                | 01/01/1970                          |
| ICSD Collection Code:                                             | 060704                              |
| Test from ICSD:                                                   | No R value given                    |
| Test from ICSD:                                                   | At least one TF missing             |
| Additional Patterns:                                              | See PDF 43-1001 and 82-1690         |
| Note on oxide systems pertaining to steel - making furnace slags: | FeO-MnO, FeO-MgO, CaO-MnO, MgO-MnO. |

### **References**

|                    |                                                                                        |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Primary reference: | <i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)                                   |
| Structure:         | Jay, A.H., Andrews, K.W., <i>J. Iron Steel Inst., London</i> , <b>152</b> , 15, (1946) |

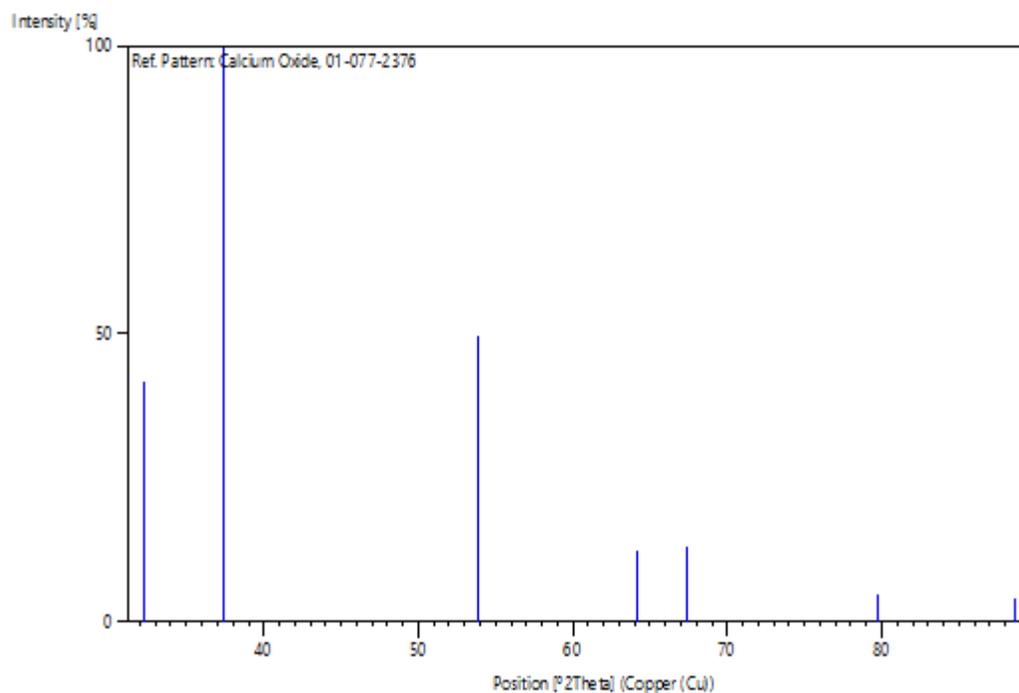
### Peak list

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|--------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 1 | 2.77590 | 32.222       | 41.5  |
| 2   | 2 | 0 | 0 | 2.40400 | 37.377       | 100.0 |
| 3   | 2 | 2 | 0 | 1.69988 | 53.892       | 49.7  |
| 4   | 3 | 1 | 1 | 1.44967 | 64.195       | 12.4  |
| 5   | 2 | 2 | 2 | 1.38795 | 67.420       | 12.8  |
| 6   | 4 | 0 | 0 | 1.20200 | 79.710       | 4.8   |
| 7   | 3 | 3 | 1 | 1.10303 | 88.589       | 4.0   |

### Structure

| No. | Name | Elem. | X       | Y       | Z       | Biso   | sof    | Wyck. |
|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 1   | O1   | O     | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 0.5000 | 1.0000 | 4b    |
| 2   | CA1  | Ca    | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.5000 | 1.0000 | 4a    |

### Stick Pattern



Anexo 3. Productividad Científica.

3.1 Attendance Certificate of 29<sup>th</sup> Annual Meeting of the European Society for Biomaterials.



**Carmen E. Hernández**

Mexico

Attended the 29<sup>th</sup> Annual Meeting of the European Society for Biomaterials, 9-13 September 2018 Maastricht, the Netherlands

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Habibovic".

Prof. Dr. P. Habibovic  
*Chair of the organizing committee*





# Certificate of Recognition

*Scientific Future Group and Organizing Committee Members of  
Nanotechnology 2018 applaud*

**Prof/Dr/Mr/Ms. Carmen E Hernández**

---

*Institute for Materials Research, Universidad Nacional Autónoma de México, México*

---

*for his/her Poster Presentation  
at the "7th World Congress on  
Nanotechnology & Materials Science" on  
November 05-07, 2018 at Frankfurt, Germany*

*G. Kaupp*

**Gerd Kaupp**

University of Oldenburg, Germany

---

## Nanotechnology 2018 Organizing Committee Members

**S.S. Bukalov**  
Raman Spectroscopy of the Russian  
Academy of Sciences, Russia

**Jörg Kreuter**  
Johann Wolfgang Goethe-University  
Frankfurt/Main, Germany

**Arun Bansil**  
Northeastern University  
USA