



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN EN LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LA
ALEACIÓN Mg-0.5Zn-1.5Ag**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

PRESENTA

MARÍA ELENA RIVERA MARTÍNEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2022



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.

Jurado asignado

PRESIDENTE: GÓMEZ GARCÍA JOSÉ FRANCISCO

VOCAL: FIGUEROA VARGAS IGNACIO ALEJANDRO

SECRETARIO: LARA RODRÍGUEZ GABRIEL ÁNGEL

SUPLENTE 1: FLORES ROSAS CLARA SARAID

SUPLENTE 2: ZAMORA MENDIETA JONATHAN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE MATERIALES METÁLICOS Y AVANZADOS, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA: Dr. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS

SUSTENTANTE: MARÍA ELENA RIVERA MARTÍNEZ

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermana, ustedes son mi vida, esto lo consigo porque los tengo a ustedes, me han dado todo para lograr este objetivo, esta vida y todo el tiempo es insuficiente para poder agradecerles todo el esfuerzo, sacrificio, paciencia, apoyo y amor para cumplir este, nuestro sueño, los amo con todo mi ser, **GRACIAS**.

Al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, por motivarme, apoyarme, escucharme, brindarme su confianza y consejos, por tanto a lo largo de estos semestres, aceptarme en su equipo, por su orientación y compartirme sus conocimientos, jamás poder terminar de agradecerle, **GRACIAS**.

Al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por su orientación, apoyo dentro y fuera del aula y durante mi desarrollo experimental, **GRACIAS**.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por permitirme hacer uso de su infraestructura para poder desarrollar esta tesis.

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT "IN102422" por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto. También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, A. Tejeda, C. Ramos, E. Hernández, C. Flores, O. Novelo, A. Pompa, L. Bazán, F. Silvar, K.E. Reyes, A. Bobadilla, J. Romero y F. García

A Carmen E. Hernández, por su apoyo durante la realización de este proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por formarme como ingeniera y ser humano, darme las herramientas para enfrentarme a la vida, con esto me lo has dado todo Alma Mater, te retribuiré cada día.

A la Facultad de Química, por aceptarme como alumna y darme tanto conocimiento.

A TODOS los profesores que me dieron clase, una asesoría y formaron parte de mi formación.

!!!GRACIAS!!!

DEDICATORIA

A mis padres y hermana, por ser el pilar de la persona que soy, por ser mi motor día a día, por todo el sacrificio para que este sueño que muchas veces lo vi inalcanzable se haga realidad, este logro es de los cuatro, los amo.

A mi mamá Julia Martínez Cruz, eres la mejor madre, tu estas detrás de todo. A ti por hacerme la mujer que soy, por enseñarme la disciplina, la resiliencia y el compromiso, a hacer las cosas bien y ayudarme en todo, por comprenderme y hacer de estos años universitarios muy amenos, esto hubiese sido imposible sin ti. Te amo July.

A mi papá Francisco Carlos Rivera Gutiérrez, por ser el mejor padre, enseñarme la responsabilidad, por estar siempre conmigo y no dejarme rendir, por tener tanta confianza en mi cuando yo sentía que no podía más. Te lo dedico como me dedicaste tantas palabras cuando ya no había más que decir a lo largo del trayecto a la facultad. Te amo Charly.

A mi hermana Julia Pamela Rivera Martínez, eres mi mejor amiga, sin tu apoyo, consejos, orientación y paciencia nada podría hacer. Te amo Pam.

A Alejandro, sin ti nada de esto sería posible, eres parte fundamental de mi vida. Por nunca perder la fe en mí, ser un apoyo incondicional, darme tanto cariño, escucharme, ayudarme a sacar esto adelante y por estar estos años conmigo.

A mi tía Raquel.

A Arturo, Karen y Servín, por darme ánimos que puedo con lo que se me presente, son mi recordatorio de que el querer es poder, a cosechar más éxitos.

A Raúl, por estar siempre para mí, ser mi cómplice.

A Jessica, porque cuando más hundido creímos que estaba el barco lo sacamos a flote, Amis, que haría sin ti.

A Alfredo Delgado por llegar a mi vida.

A J.A.R.R por darme fuerzas para seguir adelante.

A Ahmed, ya es un párrafo menos, faltan 4895.

A Ayautil, por apoyarme tanto y tener una confianza infinita en mí.

A las polietilenas Pao y Ceci, por recordarme lo emocionante de estar en una carrera científica, la inocencia y ambición.

A Sebastián, por explicarme tanto en primer semestre y a lo largo de la carrera.

A Fernando Gómez, por enseñarme a pensar, a poner orden en todo el caos que la mente puede generar y darme un abrazo cuando más lo necesitaba.

A Yamilett y Polito, por motivarme y permitirme trabajar con ustedes.

A Uriel Carrillo tu apoyo en estos últimos semestres fue indispensable,

Daniel Linares, Josselin Ruiz, Verónica Delgado, Helios Miranda, Carlos Cosio, Maribel Luna, Alicia Hernández, Angelo Leoni, Juan Pablo Paredes, Betty Gómez, Lewis Espinosa y Daniela Juárez por su apoyo a lo largo de los semestres.

A Mí, este es un recordatorio de toda la adversidad que has pasado no solo de la vida académica, de tu vida, de lo que eres capaz, solo tú sabes lo que te ha costado, lo tan duro que has trabajado, nunca vuelvas a desconfiar de ti. Aprende a reconocerte y reconocer tus avances y próximos logros. Haz hecho mucho, esto es un éxito de tantos más que conseguirás, tú puedes María.

RESUMEN

El magnesio (Mg) ha tomado un papel muy importante para aplicaciones ortopédicas como material biodegradable ya que los productos de corrosión del Mg son inofensivos y se desechan mediante la orina. En este trabajo se presenta la caracterización estructural y mecánica de una aleación base magnesio (Mg). El objetivo es correlacionar las condiciones de tiempo y temperatura del tratamiento térmico de solubilización con las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión para definir las condiciones óptimas. La fundición se llevó a cabo a una temperatura de 760 °C y se mantuvo durante 2 horas y 10 minutos en un horno de resistencia para producir la aleación $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ (%at.), posteriormente se efectuó el tratamiento térmico de solubilización a una temperatura de 340° C por periodos de 24, 48, 120 y 240 h, con el objetivo de obtener una solución sólida. La caracterización estructural se efectuó por medio de microscopía óptica, difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para estudiar la microestructura, identificar las fases presentes y su evolución después del tratamiento térmico y compararlas con el Mg puro. Para la caracterización mecánica se realizaron los ensayos de compresión y dureza para determinar las propiedades mecánicas (límite elástico, UCS y microdureza Vickers) de igual manera para compararlas con el Mg puro. Finalmente, se llevó a cabo una prueba de producción de hidrógeno para determinar el efecto del tratamiento térmico en la cantidad de hidrógeno generado durante la inmersión en fluido biológico simulado y con esto, calcular la rapidez de corrosión de la aleación. Se concluyó que el tratamiento térmico a 340 °C por 240 h fue el mejor ya que demostró una disminución de la segunda fase de un 8 % a un 1.77%, sin la necesidad de tener una atmósfera inerte (Ar).

ÍNDICE

RESUMEN	1
ÍNDICE	2
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	6
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	7
1.1 OBJETIVOS GENERALES.....	8
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
1.3 HIPÓTESIS	8
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES.....	9
2.1 MAGNESIO	9
2.2 ALEACIONES BASE MAGNESIO	10
2.2.1 SISTEMA MG-AG.....	10
2.2.2 SISTEMA MG-ZN.....	10
2.5 TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN	11
2.6 MATERIALES BIODEGRADABLES	12
2.7 PROPIEDADES EN MATERIALES BIODEGRADABLES.....	13
2.7.1 DUREZA	13
2.7.2 COMPRESIÓN	14
2.8 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN	15
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 PRODUCCIÓN Y FUNDICIÓN DE LA ALEACIÓN $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ (%AT)	17
3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN	19
3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	20
3.3.1 PICNOMETRÍA DE HE	20
3.3.2 ANÁLISIS METALOGRAFICO	20

3.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)	20
3.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	21
3.3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	21
3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	22
3.4.1 DUREZA VICKERS.....	22
3.4.2 ENSAYO DE COMPRESIÓN.....	22
3.5 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN.....	23
3.5.1 PREPARACIÓN DE FLUIDO BIOLÓGICO SIMULADO (FBS).....	23
3.5.2 ENSAYO DE DEGRADACIÓN BAJO CONDICIONES FISIOLÓGICAS SIMULADAS	24
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
4.1 ALEACIÓN $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ (%AT.)	25
4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	26
4.2.1 CÁLCULO DE LA DENSIDAD.....	26
4.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA	26
4.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)	29
4.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	30
4.2.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	36
4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	36
4.3.1 MICRODUREZA VICKERS.....	37
4.3.2 ENSAYOS DE COMPRESIÓN.....	38
4.4 EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO Y RAPIDEZ DE CORROSIÓN	43
4.4.1 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	43
4.4.2 DETERMINACIÓN DE LA RAPIDEZ DE CORROSIÓN	44
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.....	45
TRABAJO FUTURO.....	46
REFERENCIAS.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 DIAGRAMA DE FASES MG-ZN-AG.....	11
FIGURA 2 REQUERIMIENTOS QUE CUBRIR PARA UN BIOMATERIAL	13
FIGURA 3 ESQUEMATIZACIÓN DEL MECANISMO DE UN MICRODURÓMETRO VICKERS Y LA OBTENCIÓN DE LA DUREZA	14
FIGURA 4 SISTEMA DE FUNDICIÓN/INFILTRACIÓN	18
FIGURA 5 LINGOTE OBTENIDO DE LA FUNDICIÓN	19
FIGURA 6 MUFLA UTILIZADA PARA LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS	19
FIGURA 7 PICNÓMETRO DE HELIO.....	20
FIGURA 8 EQUIPO SIEMENS PARA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	21
FIGURA 9 EQUIPO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	21
FIGURA 10 EQUIPO DE MICRODUREZA VICKERS	22
FIGURA 11 MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAYOS MECÁNICOS INSTRON 5500R	23
FIGURA 12 ENSAYO DE INMERSIÓN BAJO CONDICIONES FISIOLÓGICAS SIMULADAS.....	24
FIGURA 13 EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA MUESTRAS FUNDIDAS	27
FIGURA 14 MUESTRA TRATADA A 420 °C CON PICADURAS	29
FIGURA 15 PATRONES DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS	30
FIGURA 16 MICROGRAFÍA DE MEB Y DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL DE LA MUESTRA DE COLADA	31
FIGURA 17 MICROGRAFÍA DE MEB Y DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL DE LA MUESTRA TRATADA TÉRMICAMENTE DURANTE 24 H	32
FIGURA 18 MICROGRAFÍA DE MEB Y DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL DE LA MUESTRA TRATADA TÉRMICAMENTE DURANTE 48 H	33
FIGURA 19 MICROGRAFÍA DE MEB Y DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL DE LA MUESTRA TRATADA TÉRMICAMENTE DURANTE 120 H	34
FIGURA 20 MICROGRAFÍA DE MEB Y DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL DE LA MUESTRA TRATADA TÉRMICAMENTE DURANTE 240 H	35

FIGURA 21 CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA LA ALEACIÓN ESTUDIADA.....	36
FIGURA 22 PERFIL DE DUREZAS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN	38
FIGURA 23 PROBETA DE $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ ANTES (IZQUIERDA) Y DESPUÉS (DERECHA) DEL ENSAYO DE COMPRESIÓN.....	39
FIGURA 24 CURVAS ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS	39
FIGURA 25 PERFIL DE MÓDULO ELÁSTICO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO	41
FIGURA 26 PERFIL DE LÍMITE ELÁSTICO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO	42
FIGURA 27 PERFIL DE ESFUERZO ULTIMO DE CEDENCIA (UCS) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO.....	42
FIGURA 28 COMPARACIÓN DE LA CANTIDAD DE GAS HIDRÓGENO PRODUCIDO DURANTE LA PRUEBA DE INMERSIÓN	43

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE DISTINTOS MATERIALES	9
TABLA 2 MASAS CALCULADAS A PARTIR DEL PORCENTAJE EN PESO.....	17
TABLA 3 MASAS UTILIZADAS PARA LA PREPARACIÓN DE FBS	23
TABLA 4 MASAS Y PORCENTAJES DE PERDIDA DESPUÉS DE LA FUNDICIÓN	25
TABLA 5 DENSIDADES CALCULADAS	26
TABLA 6 PORCENTAJES DE FASES OBTENIDOS MEDIANTE “IMAGE J”	28
TABLA 7 COMPOSICIONES OBTENIDAS MEDIANTE ANÁLISIS EDS	35
TABLA 8 DUREZAS OBTENIDAS DE LAS MUESTRAS A DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO	37
TABLA 9 PROPIEDADES MECÁNICAS	40

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las propiedades del Magnesio (Mg) lo han posicionado como un material de interés para muchas industrias, como lo es la aeronáutica, automotriz, electrónica, energética y en la actualidad la ortopédica. El módulo elástico del Mg se asemeja al del hueso humano, lo que lo hace un material atractivo para dispositivos de fijación ósea [1]. A pesar de poseer baja densidad y alta resistencia, un gran reto a cubrir es la baja resistencia a la corrosión debida a su alta rapidez de degradación y las implicaciones posteriores a la implantación [2].

Una forma de mejorar esta problemática (resistencia a la corrosión) es con la adición de elementos de aleación y mediante tratamiento térmico de solubilización, con el cual se busca obtener una aleación ternaria monofásica con propiedades superiores a las del Mg puro y disminuir la rapidez de degradación debido a la presencia de una segunda fase que propicia la corrosión galvánica entre esta segunda fase y el Mg disminuyendo así la resistencia a la corrosión.

Las aleaciones de Mg han mostrado buena citocompatibilidad y propiedades mecánicas similares a las del hueso [3]. Se plantea que las aleaciones de Mg empleadas como dispositivos de fijación ósea puedan corroerse *in vivo* durante la sanación del hueso, eliminando la necesidad de una segunda cirugía para su extracción y ser desechado por el cuerpo humano. El fundamento de utilizar plata (Ag) es unificar la ya conocida actividad antibacteriana de la Ag (lo que disminuye el riesgo de infección durante y posterior a la inserción) con las grandes propiedades del Mg [3].

Por otro lado, el zinc (Zn) tiene una alta solubilidad en el Mg 6.2 % en peso y genera una mejora en las propiedades mecánicas aun en bajas cantidades debido a la solución sólida que forma. Se ha observado que el esfuerzo último de cedencia incrementa al aumentar la concentración de zinc hasta un 4% en peso [4].

Los resultados obtenidos del comportamiento en fluido biológico simulado muestran una disminución en la cantidad de gas hidrógeno (H_2) producido y en la rapidez de degradación con la disolución de la segunda fase al mayor tiempo de permanencia de tratamiento térmico de solubilización.

1.1 OBJETIVOS GENERALES

- Desarrollar una aleación monofásica ternaria $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ (%at.), con las propiedades mecánicas y electroquímicas requeridas para fabricar dispositivos temporales de fracturas óseas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar microestructuralmente la aleación obtenida a diferentes tiempos de tratamiento térmico de solubilización para obtener los parámetros óptimos de tiempo y temperatura.
- Evaluar el efecto de los tratamientos térmicos en la aleación producida para correlacionarlos con las propiedades mecánicas.
- Estudiar el comportamiento frente a la corrosión de la aleación con distintos tiempos de tratamiento térmico de solubilización.
- Comparar la producción de hidrógeno en función del porcentaje de las fases presentes en la aleación.

1.3 HIPÓTESIS

Debido a la alta rapidez de corrosión y bajas propiedades mecánicas de las aleaciones bifásicas de Mg, si la aleación es satisfactoriamente solubilizada, la resistencia mecánica aumentará con respecto a la del Mg puro. Por otro lado, si a mayor tiempo de tratamiento térmico se genera una solución sólida monofásica, la velocidad de corrosión disminuirá.

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES

MAGNESIO

El magnesio (Mg) se considera un material verde, debido a sus propiedades químicas y físicas [2], por lo que ha sido de gran interés investigar dicho material y sus aleaciones, tan solo en el año 2020, se publicaron al menos 3034 artículos de investigación sobre dicho material. Los países que más artículos publicaron son China (43.78%), EUA (7.68%), India (5.00%), Alemania (4.63%) y Japón (4.50%) [2].

Como metal estructural es el que posee la densidad más baja de 1.738 gcm^{-3} , siendo 33% más ligero que el aluminio (Al), 77% menor que la del acero y cercana a la del hueso humano (99%) [5]. Esto hace al Mg un material atractivo para dispositivos temporales de fracturas óseas, además de ser el cuarto elemento más abundante en el cuerpo humano [1], mostrando gran biocompatibilidad durante la sanación del hueso debido a que está presente en el cuerpo en más de 300 reacciones enzimáticas y los productos generados de la corrosión se desechan por medio de los riñones y la orina. Ha sido atrayente para reemplazar los implantes producidos con otros metales como: titanio (Ti), cobalto-cromo (Co-Cr) y acero inoxidable (SS, por sus siglas en inglés); que, aunque presentan buena biocompatibilidad, pueden generar infecciones debido a la corrosión del material en condiciones fisiológicas. En la tabla 1, se muestran las propiedades del Mg y de los distintos materiales utilizados para dispositivos de fijación ósea [3]. También es una alternativa para eliminar la necesidad de una segunda cirugía para su extracción [3,6] ya que es eliminado del cuerpo cuando ya no es requerido [1].

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas de distintos materiales utilizados como implantes comparados con el hueso humano [6].

<i>Material</i>	<i>Densidad [gcm⁻³]</i>	<i>Tenacidad a la fractura [MPa m^{1/2}]</i>	<i>Módulo elástico [GPa]</i>	<i>Resistencia a la compresión [MPa]</i>
<i>Hueso humano</i>	1.8-2.1	3-6	3-20	130-180
<i>Aleaciones de Ti</i>	4.4-4.5	55-115	110-117	758-1117
<i>Aleaciones Co-Cr</i>	8.3-9.2	-	230	450-1000
<i>Acero inoxidable</i>	7.9-8.1	50-200	189-205	170-310
<i>Magnesio</i>	1.74-2.0	15-40	41-45	65-100
<i>Hidroxiapatita</i>	3.1	0.7	73-117	600

El empleo de Mg y sus aleaciones sobre los materiales cerámicos, poliméricos y otros materiales metálicos para fines biomédicos es debido a las propiedades que demandan los dispositivos de

fijación ósea, como son una alta ductilidad, resistencia a la tracción-compresión, la capacidad de absorber gran energía durante la deformación y degradarse bajo condiciones biológicas [5].

ALEACIONES BASE MAGNESIO

Una aleación es una mezcla homogénea de un metal con uno o más elementos, los cuales pueden ser metales o no metales, formando en la mayoría de los sistemas una solución sólida [7]. Algunos objetivos son mejorar sus propiedades mecánicas y aumentar la resistencia a la corrosión. El Mg es químicamente muy reactivo con el oxígeno, al reaccionar con los elementos de aleación genera compuestos intermetálicos los cuales tienen una influencia en la microestructura y por consiguiente en las propiedades mecánicas [6]. La presencia de estos compuestos genera corrosión galvánica entre la matriz de Mg y la segunda fase, aumentando la rapidez de corrosión [9].

Una manera de mejorar el efecto que tiene la formación y presencia de los compuestos intermetálicos en las propiedades mecánicas de las aleaciones base Mg es mediante el endurecimiento por solución sólida o endurecimiento por precipitación. De igual manera, se debe estudiar el efecto que tienen los elementos de aleación en el Mg.

Sistema Mg-Ag

La plata (Ag) mantiene una alta actividad antibacteriana en una amplia gama de estados químicos, estudios recientes encontraron que la plata también es eficaz en el tratamiento de algunos microbios extremos, conocidos como *superbacterias* que la mayoría de los antibióticos no pueden eliminar [10]. Los últimos estudios en recubrimientos de plata y el sistema magnesio-plata para aplicación antibacteriana mostraron resultados satisfactorios, mientras que la plata en su estado metálico y aleada con otros metales no mostró ninguna citotoxicidad en dispositivos médicos que la contienen [3].

Sistema Mg-Zn

El zinc (Zn) pertenece a los elementos principales en el cuerpo humano [8]. Tiene una alta solubilidad en el Mg (6.2 % en peso a 350 °C), por lo que es uno de los principales elementos aleantes del Mg. La adición en proporciones pequeñas incrementa notablemente sus propiedades mecánicas (4 % en peso) y el potencial de corrosión en fluidos fisiológicos simulados, además de mejorar la biocompatibilidad. Aunque con cantidades elevadas de Zn se favorecen la formación

de una segunda fase que propicia la corrosión galvánica entre la matriz de Mg y el precipitado formado [6,9]. Para mayor referencia, el diagrama de fases ternario para el sistema Mg-Zn-Ag a 300 °C se muestra en la figura 1 [10].

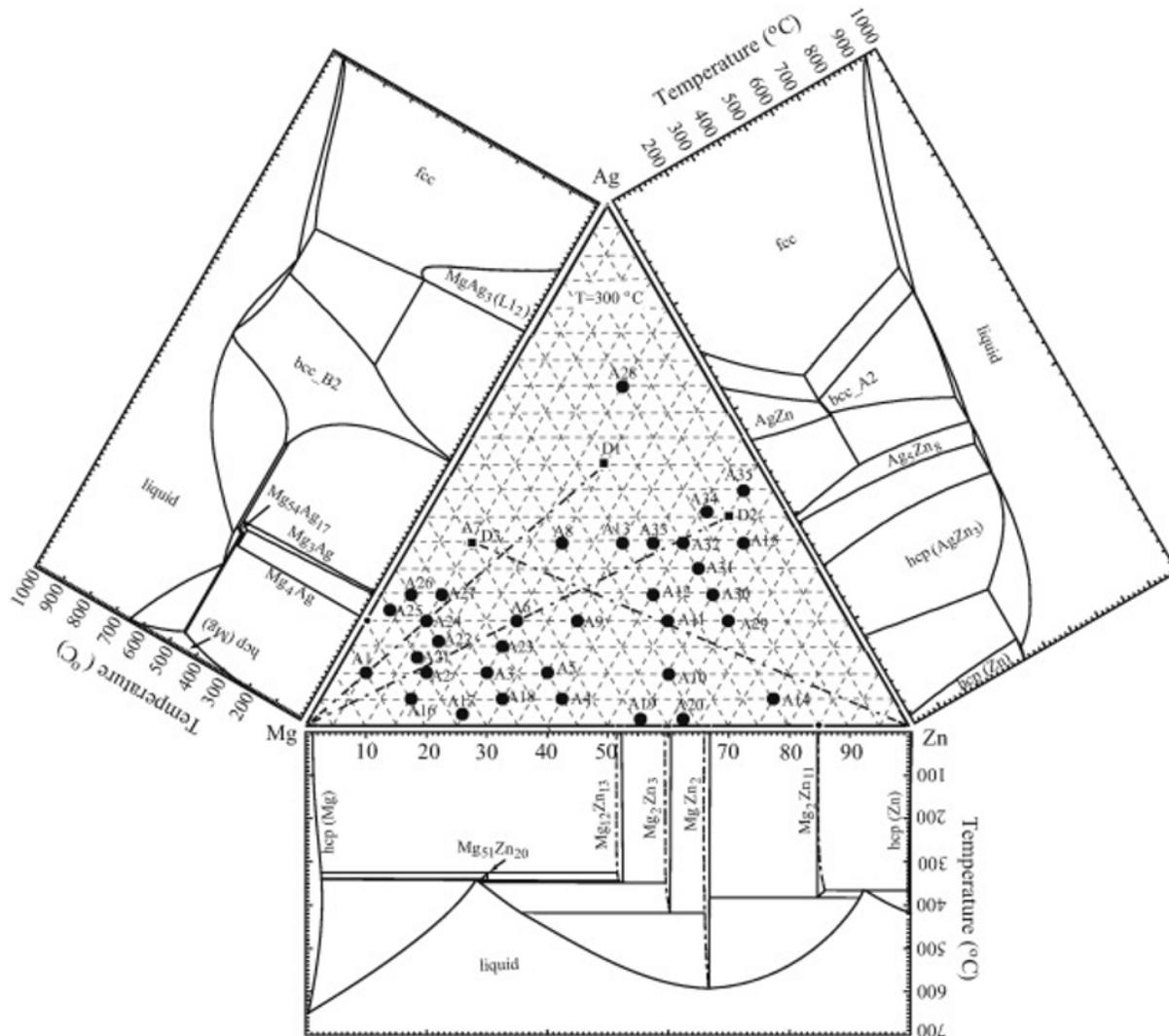


Figura 1. Diagrama de fases Mg-Zn-Ag a 300 °C [10].

TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN

Los tratamientos térmicos son una manera de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales. Estos buscan incrementar la solubilidad de los elementos de aleación la cual cambia con la temperatura, provocando modificaciones en la microestructura.

Los tratamientos térmicos más utilizados en las aleaciones de Mg son [9]:

1. Solubilización
2. Envejecimiento
3. Solubilización y envejecimiento

El tratamiento de solubilización consiste en calentamiento, mantenimiento a una cierta temperatura y un enfriamiento rápido para conservar la estructura y evitar una transformación de fase [12], con el objetivo de generar una solución sólida a partir de la difusión de los átomos, fenómeno favorecido con aumento de temperatura. Por otro lado, el endurecimiento por solución sólida es causado por una mayor resistencia al movimiento de dislocaciones al saturar la red cristalina del solvente con átomos del soluto. El envejecimiento por tratamiento térmico es también conocido como endurecimiento por precipitación. Es un tratamiento térmico para endurecer, es decir, aumentar la dureza y resistencia de las aleaciones debido a la formación de una segunda fase en la solución sólida sobresaturada [12].

MATERIALES BIODEGRADABLES

Los implantes pueden clasificarse en dos categorías, materiales biodegradables y no degradables (permanentes) dependiendo del tiempo de permanencia dentro del cuerpo humano. Los implantes permanentes usualmente presentan efectos secundarios como irritación, inflamación crónica y rechazo del hueso durante la sanación de este [1]. Un material biodegradable es aquel que se degrada in vivo en condiciones biológicas, estos materiales se disuelven cuando cumplen con el objetivo de apoyar a la sanación del tejido óseo sin dejar residuos [4]. Los materiales biodegradables pueden clasificarse en 3 tipos [4]:

1. Metales puros (PM)
2. Aleaciones biodegradables (BA)
3. Materiales Compuestos de Matriz Metálica Biodegradables (BM-MC's)

Durante el desarrollo de biomateriales, se han empleado distintas aleaciones de Mg como AZ91, AZ31, AM60B y WE 43, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y de corrosión. El Mg ha tomado un papel muy importante para aplicaciones ortopédicas como material biodegradable ya que los productos de corrosión del Mg son inofensivos y se desechan mediante la orina [1,11]. En el proceso de diseño de aleaciones se deben tomar en cuenta las propiedades,

procesamiento, estructura y desempeño del material. En la figura 2 se muestra un esquema con algunas propiedades necesarias para un material con aplicación como implante óseo [13].

Compatibilidad	Propiedades mecánicas	Procesamiento
<ul style="list-style-type: none"> • Reacciones del tejido • Cambio en propiedades: mecánicas, físicas y químicas 	<ul style="list-style-type: none"> • Módulo elástico • Esfuerzo último de cedencia • Dureza 	<ul style="list-style-type: none"> • Síntesis • Costo

Figura 2. Requerimientos que cubrir para un biomaterial [13]

PROPIEDADES EN MATERIALES BIODEGRADABLES

Un efecto generado debido a una gran diferencia en las propiedades mecánicas de los materiales empleados como implantes y las del hueso humano es el apantallamiento de esfuerzos y la formación de iones tóxicos para el cuerpo. Esto genera la necesidad de una segunda cirugía para su extracción, viéndose reflejado en mayor costo para el paciente al requerir una segunda intervención, incomodidad al mayor tiempo de recuperación y posibles riesgos de infección. Estas problemáticas se pueden resolver con el uso de materiales biodegradables [13]. Durante el diseño de aleaciones para implantes se requiere un conjunto de propiedades mecánicas y biológicas como son buena biocompatibilidad, no tóxico y que pueda absorberse en el cuerpo.

Un ejemplo son los implantes de titanio “Ti”, debido a sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, es un metal muy utilizado en implantes. Sin embargo, a pesar de mostrar buena biocompatibilidad, ocasiona una osteointegración del implante al hueso generando así intoxicación en los pacientes.

Dureza

La dureza es una medida de la oposición de un metal a la deformación plástica. El equipo para microdureza Vickers utiliza un indentador de diamante con forma piramidal el cual deja huellas que son similares en términos de geometría, sin importar la carga aplicada. El mecanismo se ejemplifica en la figura 3 [7].

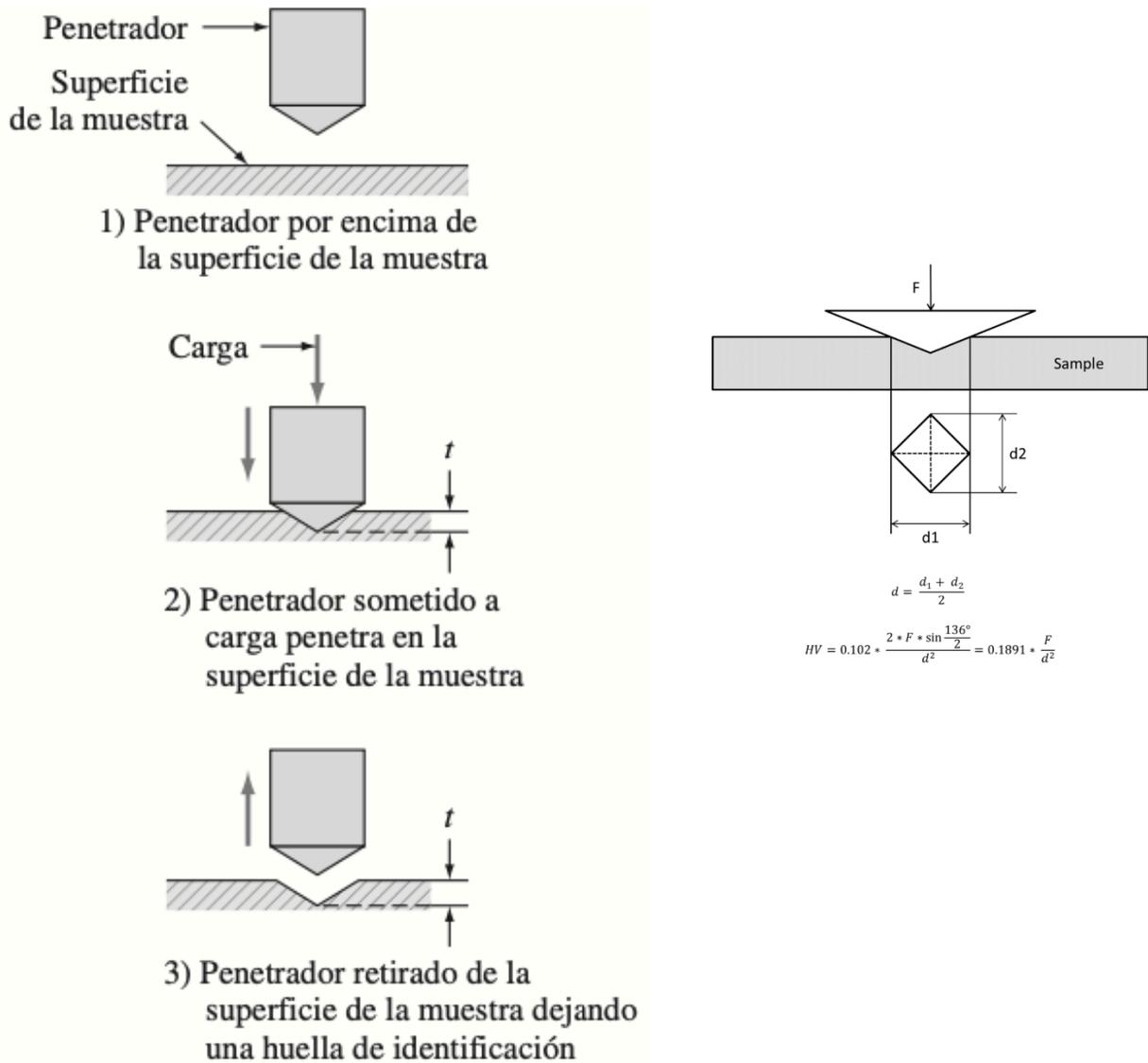


Figura 3. Esquematización del mecanismo de un microdurómetro Vickers y la obtención de la microdureza [7].

La dureza tiene una relación directa con la resistencia, ya que el ensayo de dureza puede considerarse una forma de compresión. La importancia de tener una dureza cercana a la del hueso es para evitar el efecto de apantallamiento de esfuerzos, ya que esto ocasiona dolor, desestabiliza el tejido óseo e impide la formación, crecimiento y sanación del hueso.

Compresión

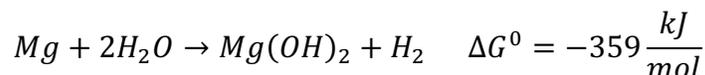
La prueba de compresión se realiza cuando el material está sometido a cargas, como lo es el caso de los huesos. Las propiedades de resistencia en una prueba de compresión son casi las mismas

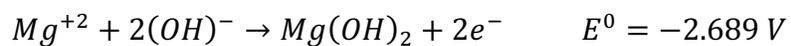
que las de una prueba de tracción, con tolerancia para cambios del área de la sección transversal de los especímenes de prueba respectivos; por lo que la correlación con propiedades a la tracción es buena. Durante la prueba se consume energía adicional debido a esta fricción que se genera entre la superficie y las placas del equipo, dando un esfuerzo aplicado mayor. La curva se obtiene debido al aumento del área transversal y la fricción. Una consecuencia de la presencia de la fricción es el abarrilamiento de la probeta debido a que en la parte media se puede incrementar el área y en los extremos no [14].

COMPORTAMIENTO ANTE LA CORROSIÓN

El principal inconveniente del Mg en muchas aplicaciones de ingeniería es su baja resistencia a la corrosión, especialmente en entornos acuosos electrolíticos, lo que se convierte en una propiedad atractiva para las aplicaciones de biomateriales, donde la corrosión *in vivo* del implante base de Mg implica la formación de un óxido soluble (MgO) no tóxico que se excreta inofensivamente en la orina. Además, debido a los roles funcionales y la presencia en el tejido óseo, el Mg en realidad puede tener efectos estimulantes sobre el crecimiento de tejido óseo nuevo [15]. Una manera de mejorar las propiedades del Mg es mediante la realización del tratamiento térmico de solubilización y/o de precipitación por envejecimiento [6]. En condiciones fisiológicas el Mg, tiene una alta tasa de degradación por la alta concentración de iones Cl⁻ en un intervalo de pH de 7.40-7.60 [8].

La estabilidad del Mg en diferentes ambientes provee información clave para predecir la corrosión, la cual se puede analizar desde la termodinámica del comportamiento del Mg y sus aleaciones. La corrosión es un proceso de oxidación donde se producen compuestos oxidados del Mg, el compuesto que se forma depende del medio al que fue expuesto el Mg, en el caso de condiciones fisiológicas se ha observado que la corrosión del Mg produce gran cantidad de hidrógeno (H₂) el cual inhibe el proceso de sanación del hueso y puede generar necrosis lo que conduce a la posible pérdida de la extremidad donde se encuentra el implante. Las reacciones presentes son [9,20]:





Algunas condiciones que gobiernan el proceso de corrosión del Mg son la composición, el procesamiento y las condiciones de exposición. Las reacciones muestran la espontaneidad del Mg a transformarse a óxidos, que en presencia de agua u oxígeno muestra una rápida oxidación generando una capa de hidróxido y óxido. Se ha reportado que bajo condiciones fisiológicas simuladas el Mg se pasiva debido a la formación de los óxidos e hidróxidos como productos de corrosión, reduciendo directamente la cantidad de hidrógeno producido [9].

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se describe la metodología experimental para la producción de la aleación, su caracterización física, microestructural, mecánica y el ensayo de evolución de H₂.

3.1 PRODUCCIÓN Y FUNDICIÓN DE LA ALEACIÓN Mg₉₈Zn_{0.5}Ag_{1.5} (%at.)

Se realizaron los cálculos para determinar las masas y los porcentajes en peso de los elementos (tabla 2) para la producción de 80 g de la aleación Mg₉₈Zn_{0.5}Ag_{1.5} %at. El pesaje se realizó en una balanza RADWAG PS 1000.R1

Cálculos para producir 80 g.

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

$$\left(0.98 * \frac{24.31}{6.022 \times 10^{23}} \right) + \left(0.005 * \frac{65.37}{6.022 \times 10^{23}} \right) + \left(0.015 * \frac{107.87}{6.022 \times 10^{23}} \right) \\ = 4.2791 \times 10^{-23}$$

$$N_A \times \Sigma f = m_x \therefore 6.022 \times 10^{23} * 4.2791 \times 10^{-23} = 25.7687 \\ 6.022 \times 10^{23} *$$

$$C_{Mg} = \left(\frac{0.98 * 24.31}{25.7687} \right) * 80 = 73.96 \text{ g de Mg}$$

$$C_{Zn} = \left(\frac{0.005 * 65.37}{25.7687} \right) * 80 = 1.02 \text{ g de Zn}$$

$$C_{Ag} = \left(\frac{0.015 * 107.87}{25.7687} \right) * 80 = 5.02 \text{ g de Ag}$$

Tabla 2. Masas calculadas a partir del porcentaje en peso de la aleación Mg₉₈Zn_{0.5}Ag_{1.5} at%

Elemento	Masa [g]	% peso
Mg	73.96	92.45
Zn	1.02	1.27
Ag	5.02	6.28

Posteriormente, se llevó a cabo la preparación del crisol de acero inoxidable 316, limpiando el interior con una lija y recubriendo con nitruro de boro con el objetivo de facilitar la extracción del lingote. Se añadieron las porciones de metales utilizando Mg (Metalúrgica Lazcano), Zn (AlfaAesar) y Ag (AlfaAesar) de pureza 99.8 %, 99.9 % y 99.999 %, respectivamente. Cuando el sistema se encontraba sellado se verificó que no presentara fugas, conectándolo a la bomba de vacío para extraer el aire a una presión de -68 kPa y al tanque de Ar. Se purgó tres veces para eliminar el aire residual y garantizar únicamente la presencia de Ar, después se inyectó Ar hasta tener una presión de 0 kPa.

La fundición se llevó a cabo a una temperatura de 760 °C y se mantuvo durante 2 horas y 10 minutos en un horno de resistencia CARBOLITE ® (figura 4). Durante la primera hora se mantuvo el sistema estático y a partir del minuto 60 se comenzó con agitación cada 7 minutos para homogenizar la composición. Después se extrajo el crisol, se dejó enfriar sobre una placa de cobre para que la solidificación fuese unidireccional y se obtuvieron lingotes de 53.09 mm de alto y 33.35 mm de diámetro (figura 5), los cuales se maquinaron para obtener probetas para el ensayo de compresión y monedas (discos) para la caracterización microestructural y el ensayo de producción de H₂.



Figura 4. Sistema de fundición/Infiltración



Figura 5. Lingote obtenido de la fundición

3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZACIÓN

El tratamiento térmico de solubilización se realizó a una temperatura de 340 °C por periodos de 24 h, 48 h, 120 h y 240 h en una mufla BIOBASE ® (figura 6). Al concluir el tiempo de permanencia se realizó un temple en aceite para promover un solución sólida, evitando, la posible formación de una segunda fase.



Figura 6. Mufla utilizada para los tratamientos térmicos

3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

3.3.1 Picnometría de Helio (He)

La determinación de la densidad de la aleación se llevó a cabo con un picnómetro de Helio (He) marca Quantachrome modelo Ultrapyc 1200e (figura 7) que se rige por el principio de Arquímedes.



Figura 7. Picnómetro de helio

3.3.2 ANÁLISIS METALOGRAFICO

La caracterización metalográfica se efectuó, inicialmente, desbastando el material o aleación con SiC usando lijas desde grado 340 a 4000. El pulido se realizó con alúmina (Al_2O_3) de $1.0 \mu m$ y alcohol isopropílico, posterior se dio un pulido final con sílica coloidal de $0.06 \mu m$ y agua destilada. Finalmente se observó la microestructura en un microscopio óptico.

3.3.3 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

La caracterización por difracción de rayos X se realizó en un equipo SIEMENS Diffraktometer D5000 con lámpara de cobre (figura 8) para identificar las fases presentes en un intervalo de 2θ de 30° a 80° .



Figura 8. Equipo SIEMENS para difracción de rayos X

3.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El análisis de MEB se realizó en un microscopio JEOL modelo D600 (figura 9) junto con un análisis químico por Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS por sus siglas en inglés) para identificar la distribución de los elementos en función del tiempo de tratamiento.



Figura 9. Equipo de microscopia electrónica de barrido

3.3.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La caracterización microestructural fue complementada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un calorímetro TA SDT-Q600, en un intervalo de temperatura de 25-500 °C, a dos rapidez de calentamiento de 10 y 20 °C s⁻¹, con la finalidad de determinar la temperatura

de transformación de las fases presentes, corroborando que la temperatura de tratamiento térmico de solubilización sea la adecuada.

3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.4.1 DUREZA VICKERS

La microdureza Vickers se determinó en un microdurómetro marca SHIMADAZU HMV-G21D (figura 10) con una carga de 1 kg (9.807 N) durante 16 segundos, se ensayaron lotes de 3 muestras de cada condición.



Figura 10. Equipo de microdureza Vickers

3.4.2 ENSAYO DE COMPRESIÓN

El ensayo mecánico de compresión se realizó con carga uniaxial, en una máquina ensayos universales marca Instron 5500R (figura 11), con una rapidez de deformación de $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (0.3948 mm/min). Se ensayaron lotes de tres probetas por cada tiempo de tratamiento con fines estadísticos.



Figura 11. Máquina universal de ensayos mecánicos Instron 5500R

3.5 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

3.5.1 PREPARACIÓN DE FLUIDO BIOLÓGICO SIMULADO (FBS)

Se preparó fluido biológico simulado (FBS) con los reactivos que se muestran la tabla 3 [16]. Para un litro, los reactivos se agregaron en orden de aparición que se muestra en la tabla y se ajustó el pH en un intervalo de 7.40-7.60 [8] con ácido clorhídrico (HCl).

Tabla 3. Masas utilizadas para la preparación de 1 L de FBS

Reactivo	Cantidad [g]	Pureza [%]
<i>NaCl</i>	8.036	> 99.5
<i>NaHCO₃</i>	0.352	> 99.5
<i>Na₂CO₃</i>	-	> 99.5
<i>KCl</i>	0.225	>99.5
<i>K₂HPO₃ 3H₂O</i>	0.230	> 99.0
<i>MgCl 6H₂O</i>	0.311	> 98.0
<i>HCl [1M]</i>	40 mL	-
<i>CaCl₂</i>	0.293	> 95.0
<i>Na₂SO₄</i>	0.072	> 99.0
<i>TRIS</i>	6.063	>99.9
<i>HCl [1M]</i>	ajuste	-

3.5.2 ENSAYO DE DEGRADACIÓN BAJO CONDICIONES FISIOLÓGICAS SIMULADAS

El ensayo de producción de hidrógeno se realizó con la finalidad de determinar la cantidad de hidrógeno producido [12,17,18] y la rapidez de corrosión de la aleación en un medio de fluido biológico simulado (figura 12), debido a la alta degradación del Mg bajo estas condiciones, las cuales limitan sus aplicaciones biológicas [8]. La duración del ensayo de inmersión fue de 26 h, manteniendo una temperatura constante de 37.5 °C con ayuda de baño María. Este ensayo se realizó con fines comparativos entre la muestra de colada y a mayor tiempo de tratamiento térmico para evaluar el efecto de este en la reducción de la cantidad de H₂ producido correlacionado con la cantidad de segunda fase, observando así la reducción de corrosión galvánica. La rapidez de corrosión que fue calculada con las masas iniciales y finales de las muestras a partir de la siguiente ecuación [19]:

$$P_i = (K * W)/(A * T * D)$$

donde K es el coeficiente 8.76×10^4 [mm/año], W es la pérdida de peso, A es el área expuesta a la solución y D es la densidad del material. La rapidez de corrosión puede expresarse en diferentes unidades



Figura 12. Ensayo de inmersión bajo condiciones fisiológicas simuladas.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta los resultados de la producción de la aleación, su caracterización física, química y microestructural, las propiedades mecánicas determinadas, el ensayo de producción de hidrógeno bajo condiciones fisiológicas simuladas y su análisis.

4.1 ALEACIÓN $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ (%at.)

En la tabla 4 se muestran las masas iniciales y finales de los lingotes producidos. Una vez obtenida la aleación se calculó el porcentaje de pérdida de masa para asegurar la conservación de la composición, ya que el Mg es un material altamente reactivo y tiende a evaporarse.

Tabla 4. Masas y porcentajes de pérdida después de la fundición.

<i>Aleación</i>	<i>Elemento</i>	<i>m [g]</i>	<i>m₀ [g]</i>	<i>m₁ [g]</i>	<i>% de pérdida</i>
1	Mg	74.00	80.04	79.80	0.29
	Zn	1.02			
	Ag	5.02			
2	Mg	73.98	80.11	79.63	0.59
	Zn	1.08			
	Ag	5.05			
3	Mg	73.96	80.01	79.37	0.79
	Zn	1.03			
	Ag	5.02			
4	Mg	73.96	80.02	79.86	0.19
	Zn	1.02			
	Ag	5.04			
5	Mg	74.03	80.08	79.75	0.41
	Zn	1.02			
	Ag	5.02			

Los porcentajes de pérdida son despreciables, esto asegura que no hay modificación de la composición, ya que, si esta sufre una variación, se presentaría un desplazamiento en el diagrama de fases modificando la temperatura y composición requerida para el tratamiento térmico de solubilización.

4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

4.2.1 CÁLCULO DE LA DENSIDAD

En la tabla 5 se muestran los valores teóricos y experimentales de la densidad del Mg y de $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ (%at.). El cálculo de la densidad teórica se realizó por medio de la ecuación de la regla de las mezclas y por experimentación a partir de la masa y el volumen de las muestras. Se compararon los valores determinados por el picnómetro con los obtenidos experimentalmente.

Tabla 5. Densidades calculadas del Sistema $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ (%at.) comparada con el Mg puro.

<i>Material</i>	<i>ρ_{Teo} (gcm^{-3})</i>	<i>ρ_{exp} (gcm^{-3})</i>
<i>Mg</i>	1.74 - 2.0	-
<i>$Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$</i>	1.80 - 2.34	1.80

Al adicionar los elementos de aleación, hay una saturación en la estructura cristalina del Mg, la cual no presenta un gran incremento en la densidad y se mantiene en el intervalo reportado en la tabla 1. Es importante mantener una baja densidad, ya que es una propiedad fundamental en los dispositivos de fracturas óseas. Lo anterior para mantener esta ventaja frente a los dispositivos de otras aleaciones como el acero, Ti y Cr-Co.

4.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

En la figura 13 se muestran las microestructuras de las muestras de colada y con tratamiento térmico de solubilización. Se sabe que la máxima solubilidad de la plata en magnesio a 300 °C es de ~1 %at., y continúa disminuyendo a temperatura ambiente. Durante el proceso de solidificación se genera una segregación, presentándose como una segunda fase en la matriz metálica, en este caso de Mg. Con ayuda del software “Image J”, se determinó la cantidad en porcentaje (% vol.) de la matriz de Mg (fase 1) y de la segunda fase (fase 2) presente en las muestras, los cuales se muestran en la tabla 6.

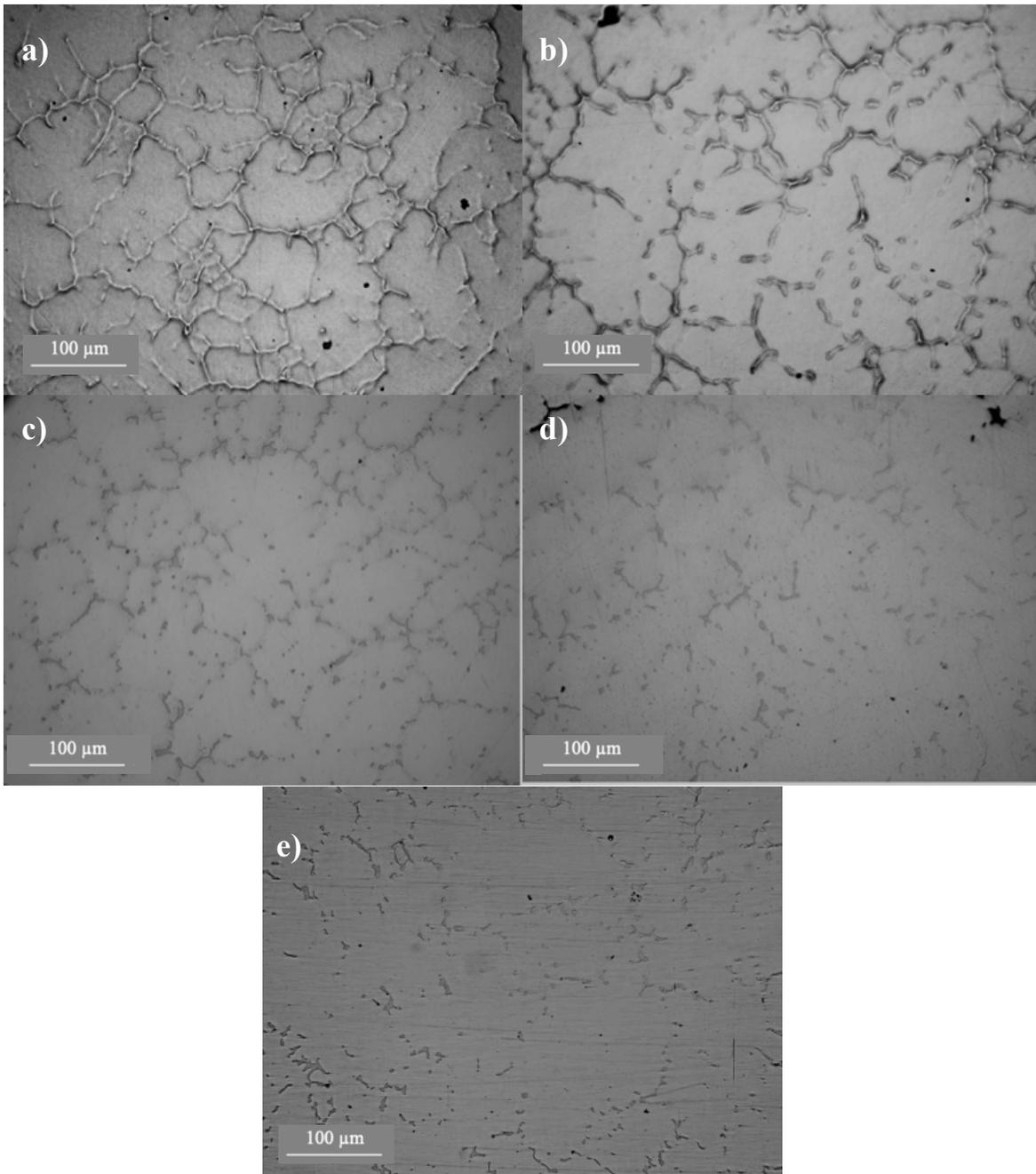


Figura 13. Evolución microestructural de las muestras fundidas (a) colada, (b) tratamiento térmico de 24 h, (c) tratamiento térmico de 48 h, (d) tratamiento térmico de 120 h y e) tratamiento térmico de 240 h

Tabla 6. Porcentajes de fases determinados mediante "Image J".

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo de tratamiento térmico de solubilización [h]</i>	<i>% fase 1</i>	<i>% fase 2</i>
<i>1</i>	<i>colada</i>	92.10	7.90
<i>2</i>	<i>24</i>	94.73	5.27
<i>3</i>	<i>48</i>	95.36	4.64
<i>4</i>	<i>120</i>	97.82	2.18
<i>5</i>	<i>240</i>	98.23	1.77

En la microestructura de la muestra de colada (figura 13 a) se observa una alta concentración de segunda fase, observada en una tonalidad más oscura, con un crecimiento dendrítico. Se puede especular que esta fase es de Ag debido a su baja solubilidad en Mg a temperatura ambiente, ya que el Zn, por su bajo contenido se encuentra en solución sólida con el Mg. Con forme aumenta el tiempo de tratamiento térmico de solubilización, hay disminución de tamaño del brazo dendrítico resultado de la disolución y difusión en estado sólido de los elementos.

Las condiciones de tiempo y temperatura a la cual se realizaron los tratamientos térmicos se eligieron debido a que, usualmente los tratamientos de las aleaciones de Mg se realizan a esa temperatura, debido a que el Mg tiene una alta afinidad con el oxígeno, como lo reportan D, Tie et. al. que realizan el tratamiento de solubilización a mayor temperatura y menor tiempo en atmósfera de Ar (440 °C, 16 h)[3]. En las condiciones en las que se realizó esta experimentación no se puede incrementar la temperatura, ya que la atmósfera empleada no es inerte y el Mg reacciona con el oxígeno presente, generando corrosión por picaduras como se muestra en la figura 14.

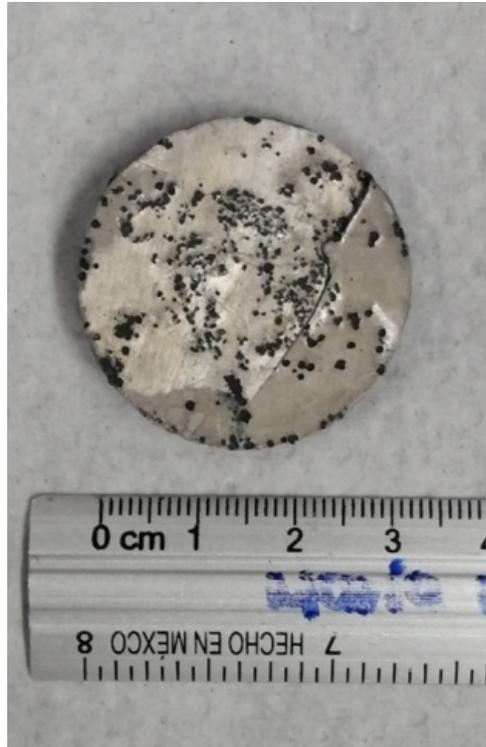


Figura 14. Muestra tratada a 420 °C con picaduras

Con la evolución microestructural se comprende que la difusión en este sistema es lenta, bajo las condiciones establecidas son necesarios tiempos prolongados de tratamiento para generar la disolución y formar una solución sólida monofásica.

4.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Mediante el software “Match!”, se identificaron las fases presentes siendo, una matriz de Mg y el compuesto Mg_3Ag como segunda fase. Como se observa en las micrografías obtenidas mediante microscopía óptica, la disminución del porcentaje de segunda fase es considerable. En la figura 15 se muestran los difractogramas de las muestras colada y tratadas térmicamente. En los patrones de las muestras tratadas térmicamente durante 120 y 240 h (figura 16), ya no se identifica presencia de la segunda fase Mg_3Ag , ya que esta técnica identifica valores superiores al 3% (volumen), por lo que se identifica únicamente Mg, siendo congruente con los porcentajes obtenidos mediante “Image J” con una cantidad de segunda fase menor al 3%. Estos son indicadores de que los parámetros de tratamiento térmico de solubilización y tiempo son adecuados, por lo que a tiempos mayores se podría generar una solución sólida completa. Estos parámetros sirven como

fundamento para estudios posteriores, contribuyendo a evitar el estudio de la evolución microestructural a tiempos menores.

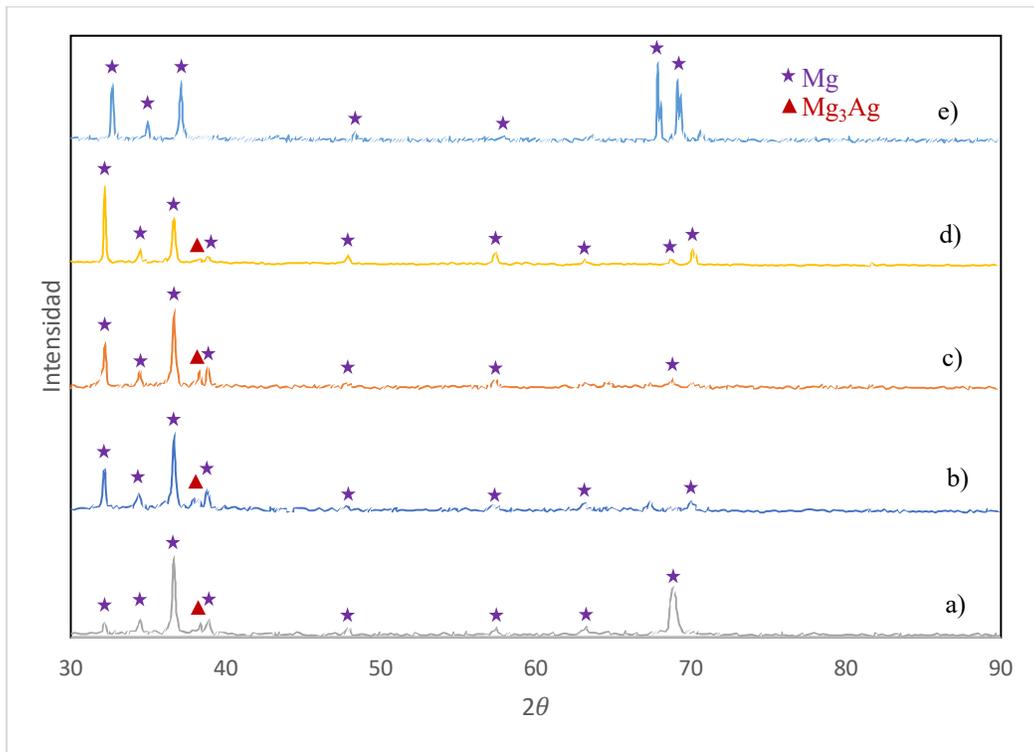


Figura 15. Patrones de rayos X de las muestras a) colada, b) 24 h, c) 48 h, d) 120 h y e) 240 h

4.2.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

Por medio de MEB también se caracterizó la evolución microestructural de la disolución de la segunda fase Mg₃Ag, así como la distribución de los elementos a lo largo de la matriz. Por medio del análisis EDS se obtuvo la composición para corroborar que no existiera modificación de la composición en relación con la teórica, con esto se corrobora que, de igual manera que en rayos X la segunda fase es Mg₃Ag. En la figura 16, se muestra la micrografía de la muestra de colada, en la cual hay una alta cantidad de precipitado Mg₃Ag y la disolución de Zn en la matriz el cual por su alta solubilidad en Mg se encuentra en solución sólida.

Las figuras 17-20 presentan una disminución en la longitud del brazo dendrítico y la evolución de la difusión de Ag a lo largo de la estructura de Mg sin modificaciones del Zn en solución sólida. En la muestra tratada térmicamente durante 120 h (figura 19), la cantidad de segunda fase disminuye generando una distribución más homogénea de los elementos Zn y Ag.

Al tratar térmicamente durante 240 h (figura 20) la cinética de difusión se vuelve más lenta ya que, al tener una red tan saturada el movimiento atómico disminuye. Esto se fundamenta a partir de los resultados mostrados en la tabla 6, en la cual se indican los valores de composición en %at., obtenidos mediante análisis EDS. Los valores de Zn se registraron en cantidad muy baja, atribuido a que la proporción en relación con el Mg es mínima y la señal del Mg opaca la de Zn.

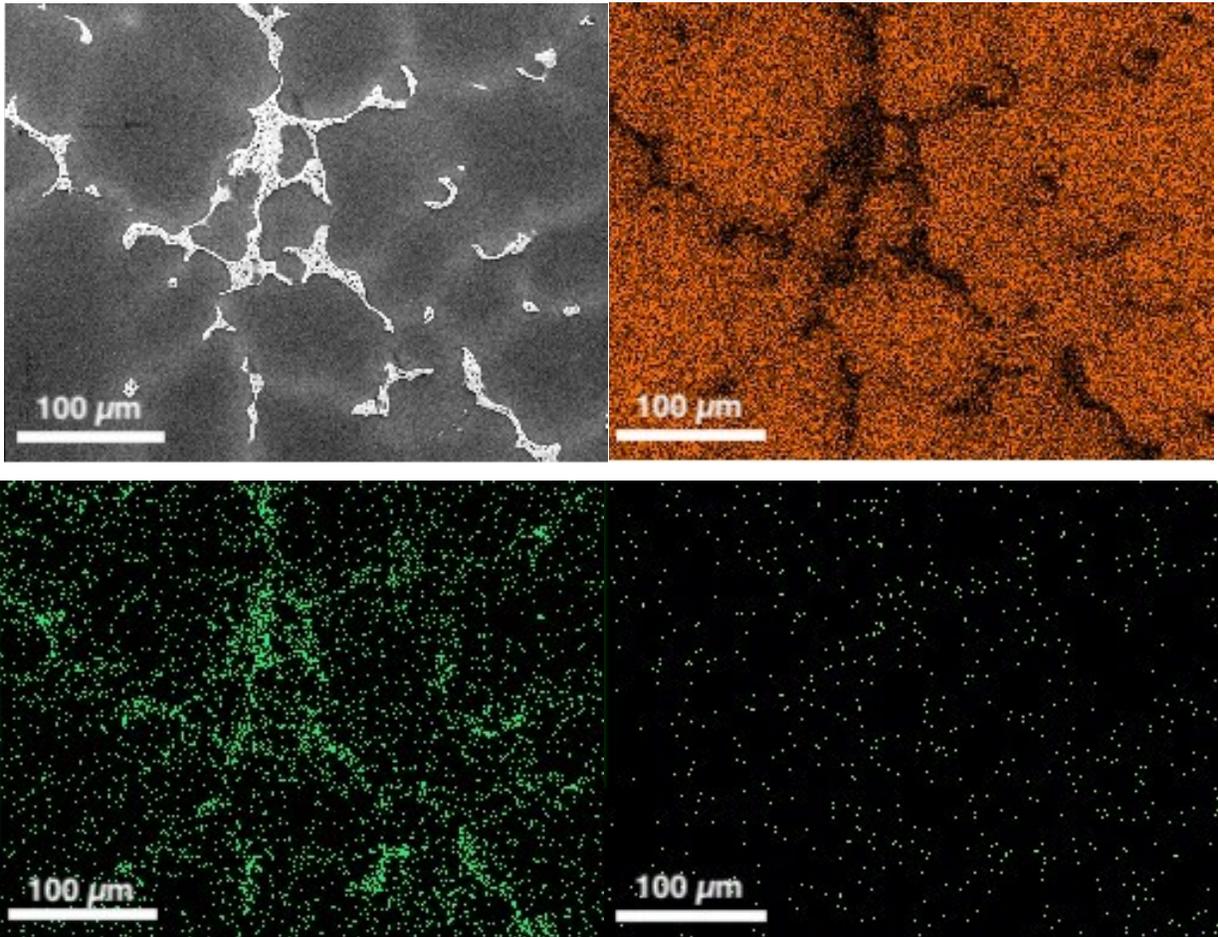


Figura 16. Micrografías de MEB de la distribución de los elementos en la muestra de colada (a) microestructura general (b) Mg, (c) Ag y (d) Zn

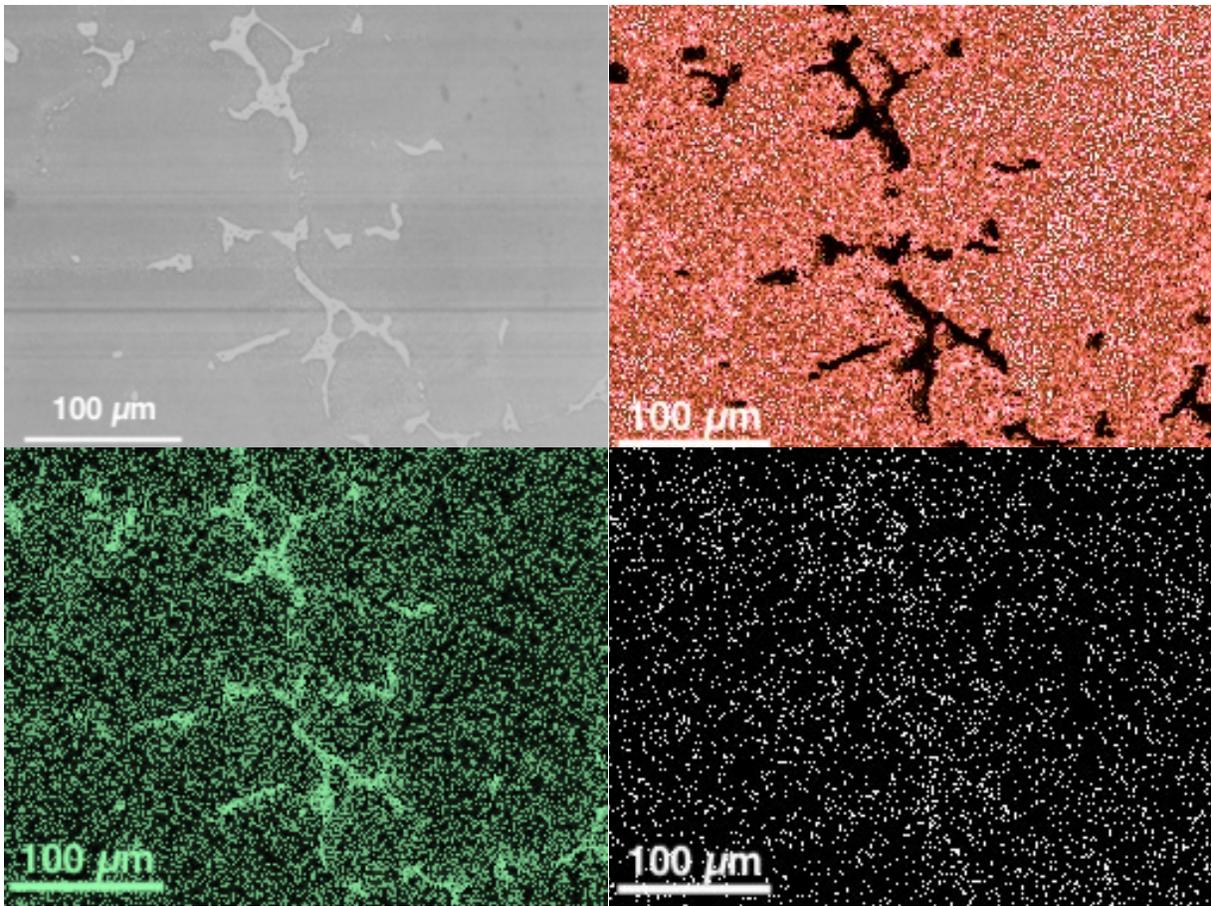


Figura 17. Micrografías de MEB de la distribución de los elementos en la muestra tratada térmicamente durante 24 h (a) microestructura general (b) Mg, (c) Ag y (d) Zn

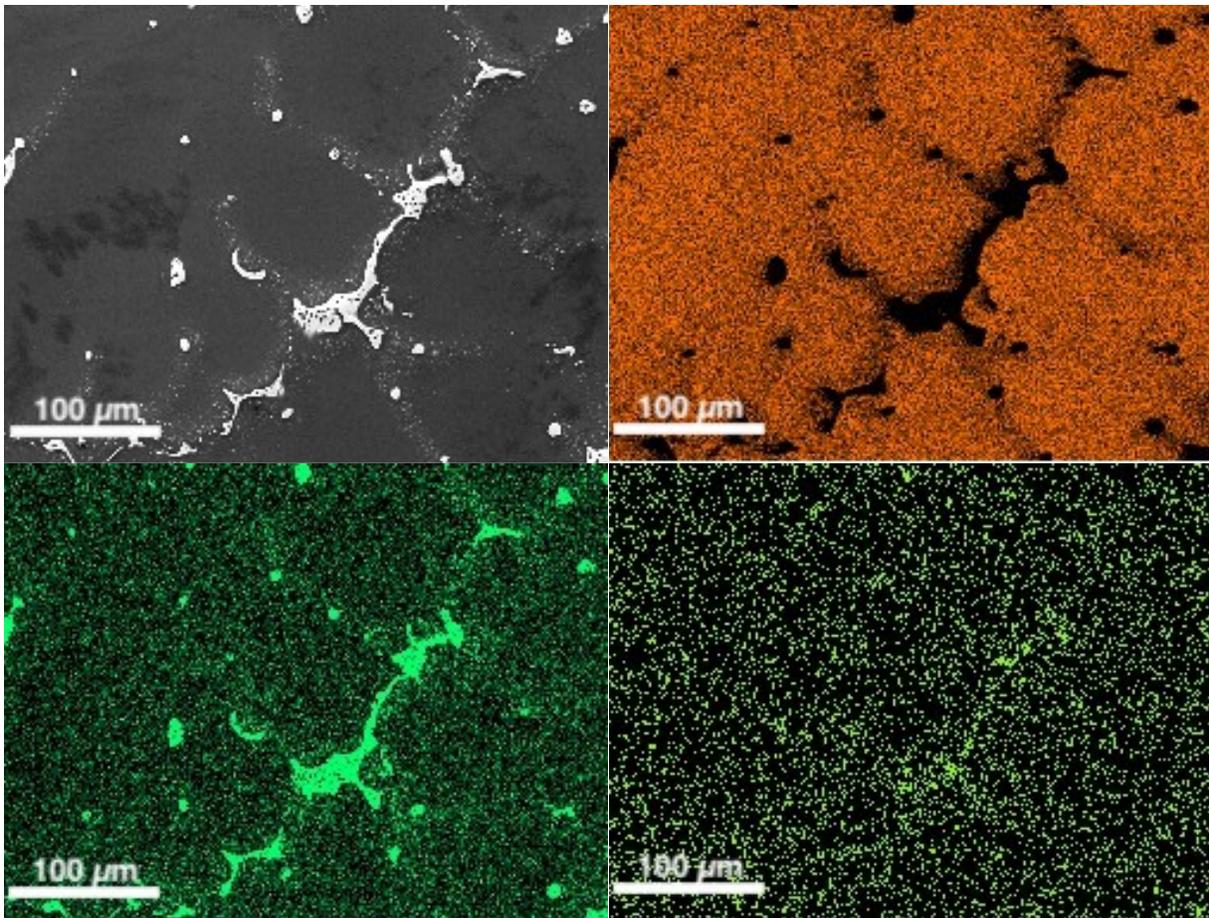


Figura 18 . Micrografías de MEB de la distribución de los elementos en la muestra tratada térmicamente durante 48 h (a) microestructura general (b) Mg, (c) Ag y (d) Zn

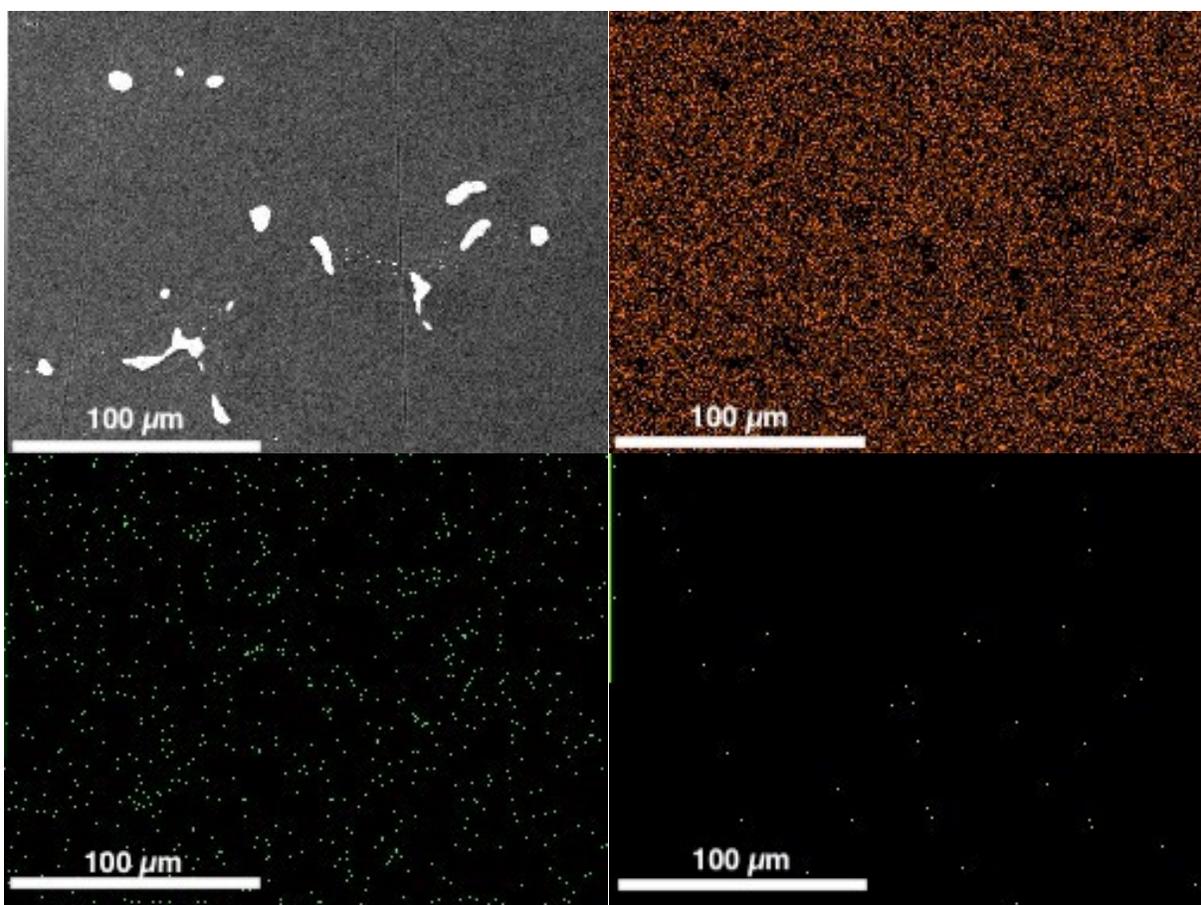


Figura 19. Micrografías de MEB de la distribución de los elementos en la muestra tratada térmicamente durante 120 h (a) microestructura general (b) Mg, (c) Ag y, (d) Zn

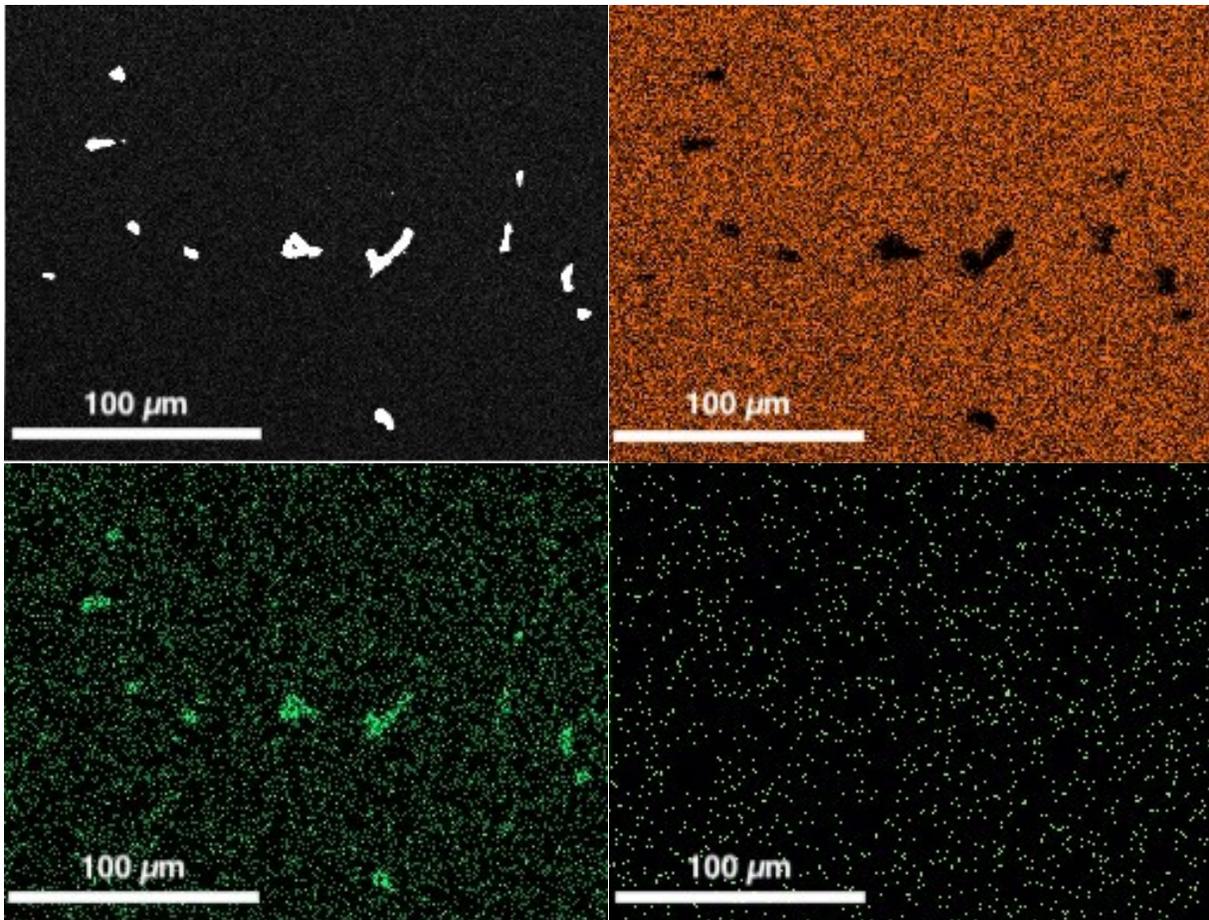


Figura 20. Micrografías de MEB de la distribución de los elementos en la muestra tratada térmicamente durante 240 h (a) microestructura general (b) Mg, (c) Ag y (d) Zn

Tabla 7. Composiciones obtenidas mediante análisis de EDS

<i>Tiempo de tratamiento [h]</i>	<i>% at elemento</i>		
	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Ag</i>
<i>colada</i>	97	-	2
<i>24</i>	98	-	1
<i>48</i>	98	0.02	1
<i>120</i>	98	-	1
<i>240</i>	98	-	1

4.2.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Por medio del análisis de calorimetría diferencial de barrido, se determinó la temperatura de transformación de la aleación. Esto con la finalidad de corroborar que las condiciones de tratamiento térmico de solubilización son adecuadas. Como se muestra en la figura 22, la temperatura promedio de transformación (*solidus*) obtenida fue de $456.48\text{ °C} \pm 1.0\text{ °C}$. Con esto se corrobora que la temperatura de tratamiento térmico es adecuada para generar la disolución del Mg_3Ag a las condiciones a las que se realizó la experimentación. Comparado con la literatura donde se realiza el tratamiento a 440 °C , muy cercano a la línea *solidus*, donde la transformación de fase reportada es más rápida. Sin embargo, se debe de tener en cuenta que las condiciones de atmósfera inerte y encapsulado de las muestras protegen a las mismas, reduciendo el tiempo de permanencia en la mufla.

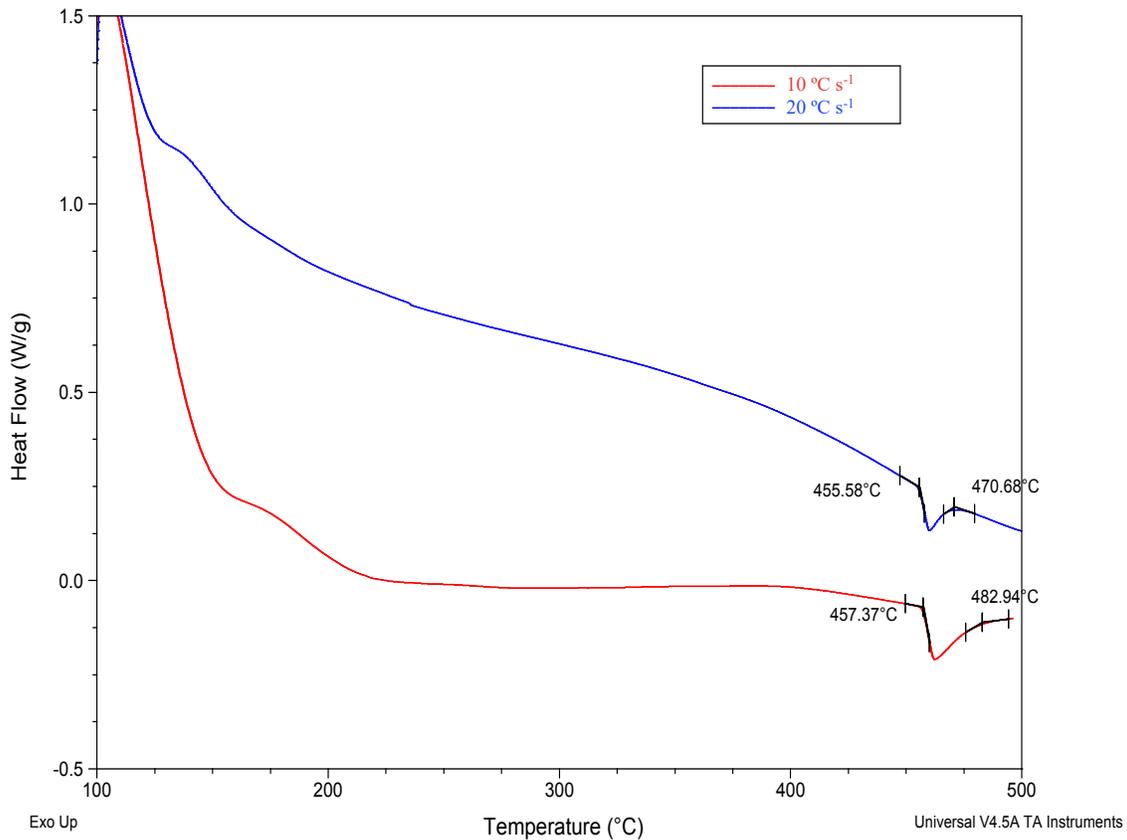


Figura 21. Curvas de calorimetría diferencial de barrido para la aleación estudiada

4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

Con el tratamiento térmico de solubilización se pretende incrementar la resistencia mecánica dado que hay saturación de la estructura cristalina, la cual se mantiene por la interrupción de la difusión generando esfuerzos entre la red atómica. Del mismo modo, la energía necesaria para la deformación debe disminuir conforme es mayor el tiempo de permanencia del tratamiento ya que, al eliminar la segunda fase el desplazamiento de los átomos es continuo, teniendo una matriz libre de defectos, ya que estos interrumpen el movimiento de las dislocaciones requiriendo mayor esfuerzo para la deformación.

4.3.1 MICRODUREZA VICKERS

En la tabla 8 se presentan los valores obtenidos de la dureza en función del tiempo de tratamiento térmico donde se aprecia un crecimiento de la propiedad conforme el tiempo es mayor. La muestra con tratamiento térmico durante 120 h tuvo un crecimiento considerable en comparación con el Mg puro, el cual disminuye al duplicar el tiempo de tratamiento (240 h) debido a la reducción del compuesto Mg_3Ag . Con esta última condición de tiempo de tratamiento térmico, se mantiene el valor dentro del intervalo respecto al hueso humano, lo que al aplicarse como dispositivo temporal de fractura ósea el efecto de apantallamiento de esfuerzos con el hueso se reduce. Al generar una solución sólida completa, bajo estos criterios de tratamiento térmico, se concluye que la aleación $MgZn_{0.5}Ag_{1.5}$ posee las características necesarias para su posible uso como dispositivo temporal de fractura ósea.

Tabla 8. Durezas obtenidas de las muestras a diferentes tiempos de tratamiento térmico

Tiempo de TT [h]	Dureza [HV] (± 0.5)
Hueso cortical	50 [4]
Mg	26 [16]
Colada	33
24	45
48	46
120	52
240	48

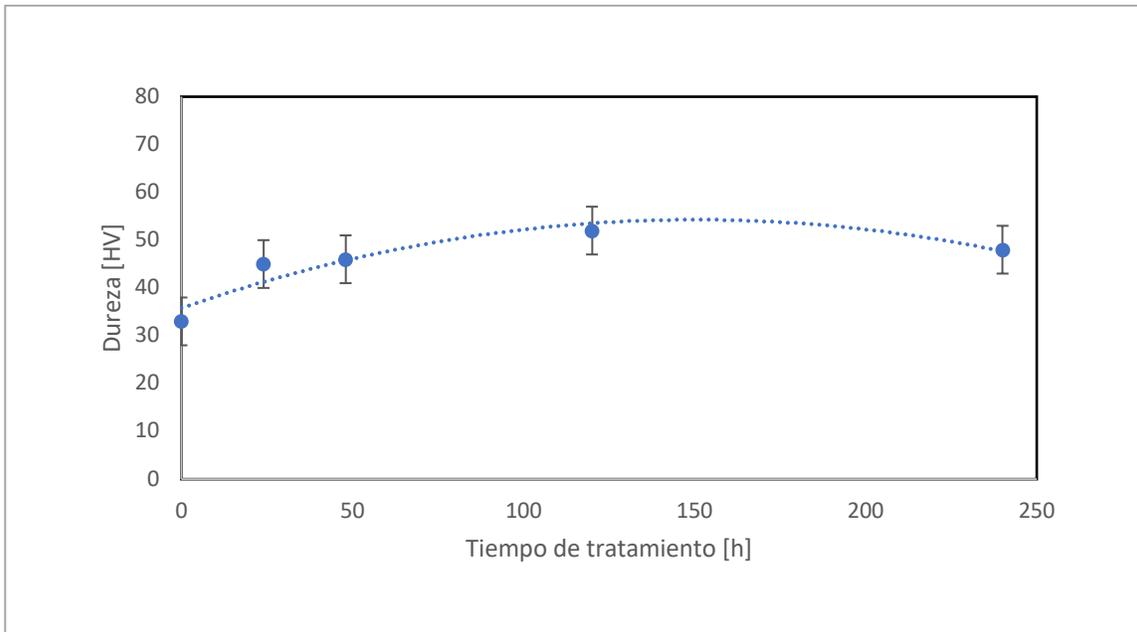


Figura 22. Perfil de durezas en función del tiempo de tratamiento térmico de solubilización

4.3.2 ENSAYOS DE COMPRESIÓN

En la figura 23 se compara una probeta antes y después del ensayo de compresión, la cual presenta rugosidad en la superficie debida a la ductilidad del Mg. Las curvas esfuerzo-deformación se muestran en la figura 24 y las propiedades determinadas se resumen en la tabla 9.



Figura 23. Probeta de $Mg_{98}Zn_{0.5}Ag_{1.5}$ antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo de compresión

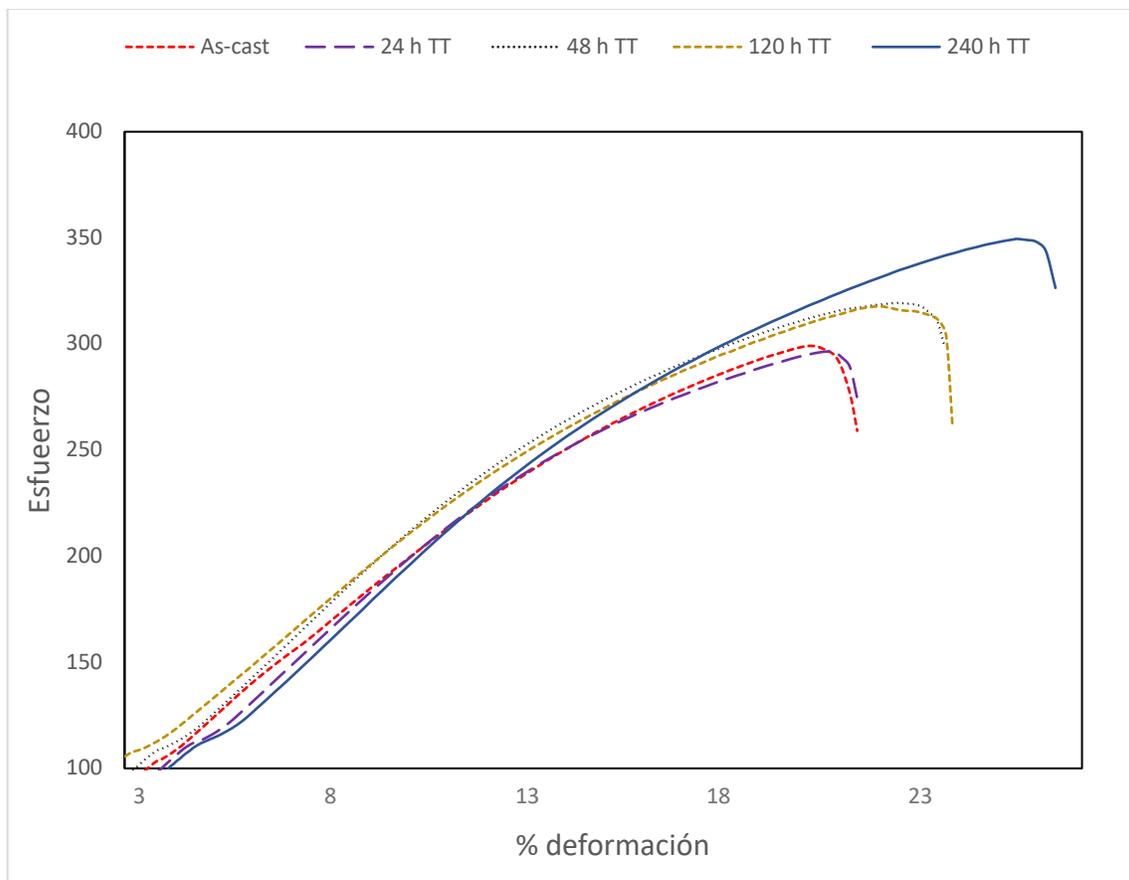


Figura 24. Curvas esfuerzo-deformación de las muestras estudiadas

Tabla 9. Propiedades mecánicas del Mg y de la aleación MgZn_{0.5}Ag_{1.5} obtenidas del ensayo de compresión

	<i>Tiempo de tratamiento térmico [h]</i>	<i>Módulo elástico E [GPa]</i>	<i>Límite elástico σ_y [MPa]</i>	<i>UCS [MPa]</i>
Mg	-	1.31	131	160
	colada	1.61	262	278
Mg₉₈Zn_{0.5}Ag_{1.5}	24	1.67	277	290
	48	1.75	288	327
	120	1.58	271	321
	240	1.71	290	349

Los dispositivos de fijación ósea deben ser capaces de soportar altas cargas, esfuerzos de compresión y cíclicos, de ahí que se realice este tipo de tratamiento térmico (solubilización) para elevar la resistencia mecánica que demandan este tipo de implantes. Hay un crecimiento progresivo del esfuerzo último de cedencia (UCS), alcanzando un máximo de 327 MPa en la muestra tratada térmicamente durante 48 h, siendo ligeramente superior al UCS de la muestra tratada durante 120 h en la cual se aumentó en un 100% respecto al magnesio puro.

El módulo elástico se eleva de 1.31 GPa [16] a 1.78 GPa lo que equivale un crecimiento del 30%. Por otro lado, el valor del límite elástico se duplica desde 131 MPa a 271 MPa. Aunque el descenso de las propiedades mecánicas en la muestra tratada durante 120 h podría considerarse negativo, se puede concluir que es un valor cercano a las propiedades que se conseguirán al efectuarse la disolución completa. La ausencia de la segunda fase reduce el esfuerzo requerido durante la deformación ya que no hay defectos que interfieran en el desplazamiento de los átomos. Los resultados de rayos X e “Image J” donde se determinó que el porcentaje del Mg_3Ag presente en la muestra de 120 h es menor del 3%, lo que sustenta que la energía necesaria para la deformación sea menor ya que la disolución producida por el tratamiento térmico de solubilización fue eficiente.

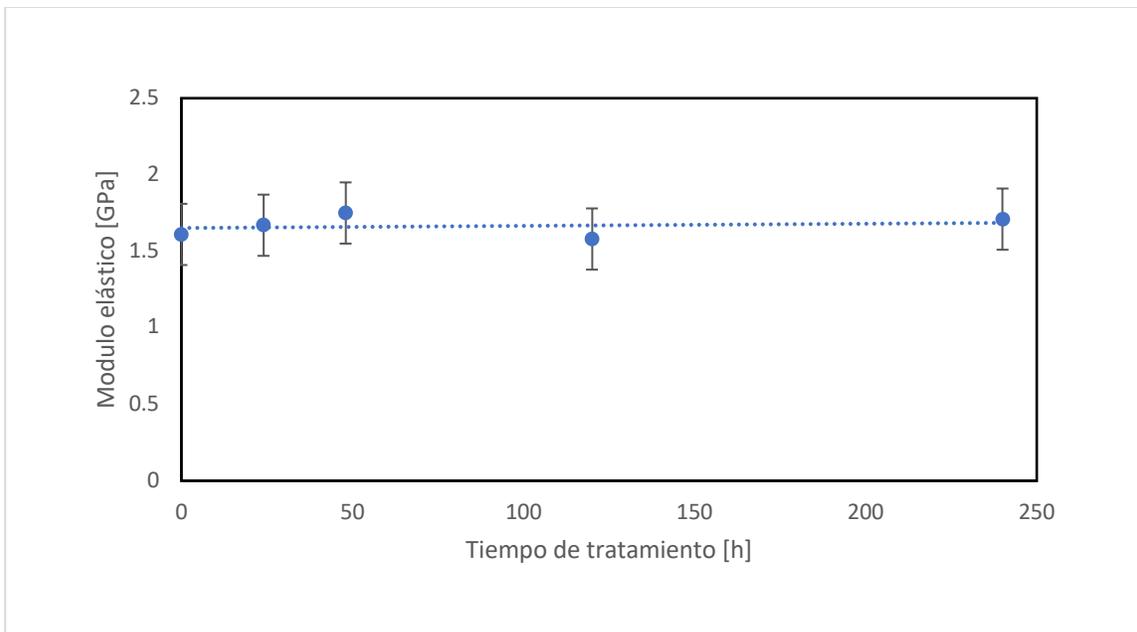


Figura 25. Perfil del módulo elástico en función del tiempo de tratamiento térmico

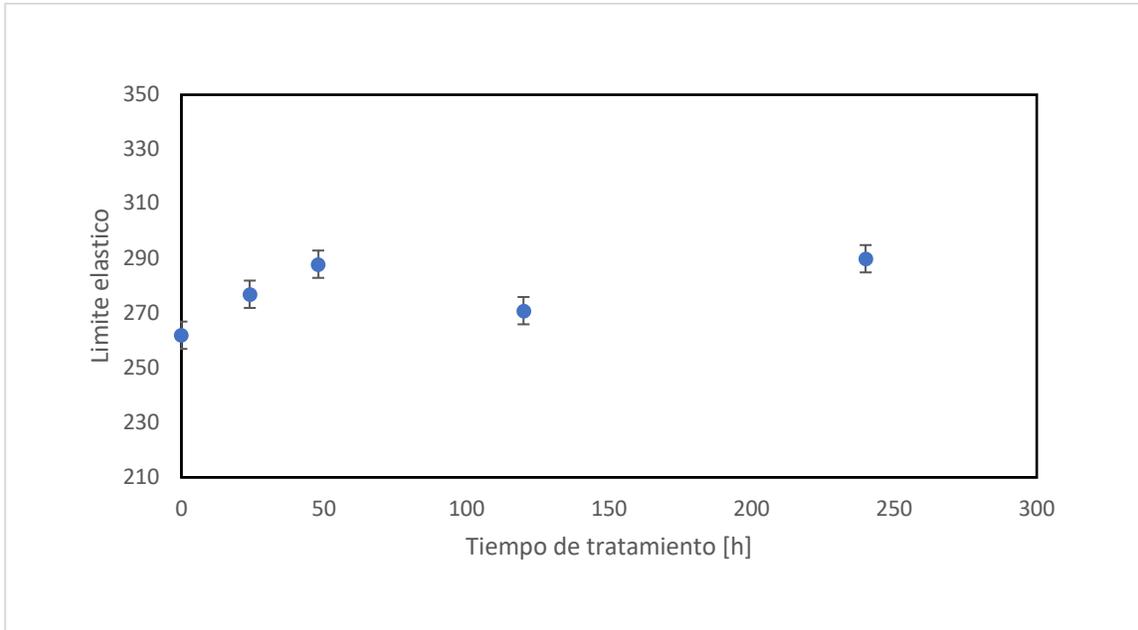


Figura 26. Perfil del límite elástico en función del tiempo de tratamiento térmico

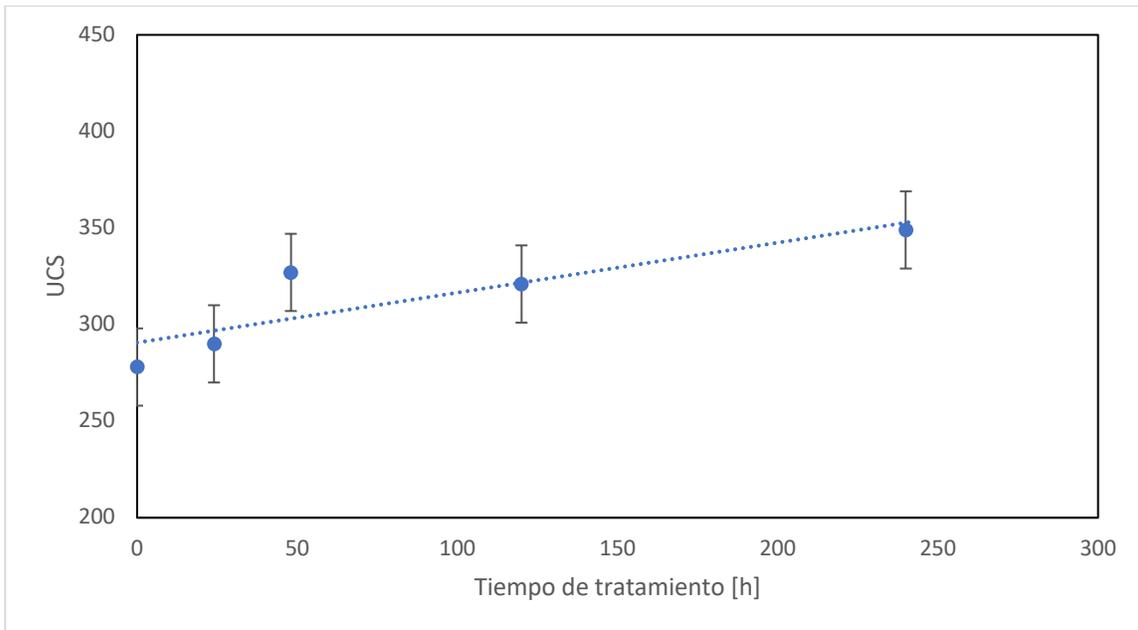


Figura 27. Perfil del esfuerzo último de cedencia (UCS) en función del tiempo de tratamiento térmico

4.4 EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO Y RAPIDEZ DE CORROSIÓN

4.4.1 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

En la figura 28 se muestra la gráfica comparativa de la cantidad en volumen de gas hidrógeno producido al someter las muestras en fluido biológico simulado en el ensayo de inmersión. En total se produjeron 513 mL de H_2 de la muestra de colada contra 37.5 mL de la muestra sometida a mayor tiempo de tratamiento térmico (240 h) durante 26 horas de inmersión, es decir, se redujo la cantidad de hidrógeno 13.7 veces (92.7%). Indicando que, la disminución del porcentaje de segunda fase reduce la producción de hidrógeno debido a la disminución de la corrosión galvánica entre la matriz de Mg y Mg_3Ag , produciéndose así, una corrosión más homogénea y no por picaduras como se presentó en la muestra de colada.

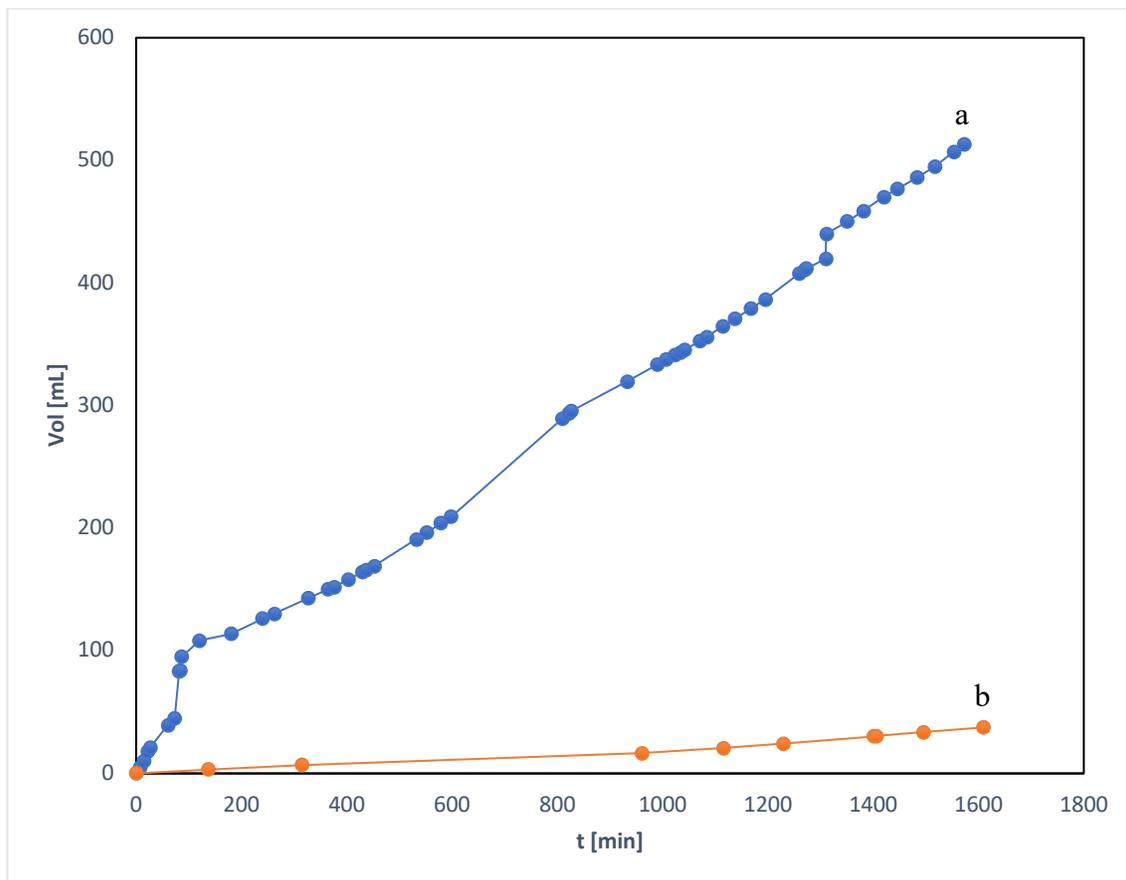


Figura 28. Comparación de la cantidad de gas hidrógeno producido en la prueba de inmersión de las muestras a) de colada y b) tratada térmicamente durante 240 h

4.3.1 DETERMINACIÓN DE LA RAPIDEZ DE CORROSIÓN

Con la pérdida de masa del ensayo de inmersión se determinó la rapidez de corrosión, el tiempo total de duración para la muestra de colada fue de 26 h contra 98 de h de la muestra con tiempo de tratamiento térmico de 240 h. Con esto se calculó un valor de rapidez de corrosión de 332.2 mm/año para la muestra de colada, contra 9.7 mm/año (0.8 mm/mes) para la muestra de 240 h. Esto indica una mejora sustancial en la resistencia a la corrosión en un medio de fluido biológico simulado. Mostrando así que la disminución de la cantidad de segunda fase influye directamente en la rapidez de corrosión. De la mano con los resultados de producción de hidrógeno, se muestra una relación directa entre la cantidad de gas hidrógeno producido y la rapidez de corrosión. Las reacciones involucradas en este proceso se mencionaron anteriormente en el capítulo 2.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

- Los parámetros de tratamiento térmico (340 °C y 240 h) fueron los mejores ya que demostraron una disminución de la segunda fase de un 8 % a un 1.77%, sin la necesidad de tener una atmósfera inerte (Ar).
- Con los resultados obtenidos de la evolución microestructural, se observa que la cinética de difusión es lenta, por lo que se requieren periodos prolongados de tiempo para obtener las propiedades mecánicas y de solubilización deseadas.
- Con el tratamiento térmico de solubilización se incrementó la dureza, el esfuerzo último de cedencia y el límite elástico en un 84%, 118% y 121 %, respectivamente, en comparación del Mg puro.
- La cantidad de hidrógeno producido en el ensayo de degradación bajo condiciones fisiológicas simuladas disminuye considerablemente al tener una solución sólida casi completa, reduciendo la corrosión galvánica debida a la presencia de la segunda fase. Es decir, los pares galvánicos que pudieron haberse generado entre la matriz de Mg y la fase Mg_3Ag disminuyeron considerablemente. Por lo tanto, la velocidad de corrosión disminuyó en un 92 % al tener una solución sólida al 98.3%.

TRABAJO FUTURO

- La composición química utilizada en el presente trabajo de investigación mostró buenos resultados, la aleación caracterizada puede someterse al proceso de infiltración en hidroxiapatita natural para posible aplicación como dispositivo temporal de fractura ósea para estudiar su comportamiento mecánico y electroquímico.
- Con los resultados obtenidos de este desarrollo experimental, se pueden realizar tratamientos térmicos de solubilización a tiempos igual o mayores a 480 h a 340°C, considerando las condiciones de aislamiento (encapsulado en cuarzo y atmósfera inerte) para evitar la corrosión por picaduras y obtener una solución sólida completa.

REFERENCIAS

1. Manivasagam, G., & Suwas, S. (2014). Biodegradable Mg and Mg based alloys for biomedical implants. *Materials Science and Technology*, 30(5), 515-520.
2. Yang, Y., Xiong, X., Chen, J., Peng, X., Chen, D., & Pan, F. (2021). Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(3), 705-747
3. Tie, D., Feyerabend, F., Mueller, W. D., Schade, R., Liefelth, K., Kainer, K. U., & Willumeit, R. (2013). Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys. *European cells & materials*, 25, 284-98.
4. Zheng, Y. F., Gu, X. N., & Witte, F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77, 1-34.
5. Bommala, V. K., Krishna, M. G., & Rao, C. T. (2019). Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 7(1), 72-79.
6. Gupta, M., & Ling, S. N. M. (2011). *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. John Wiley & Sons.
7. Newell, James, *Ciencia de Materiales. Aplicaciones en Ingeniería*, 1ra ed, Alfaomega, Mexico, 2010
8. Wang, L. Q., Qin, G. W., Sun, S. N., Ren, Y. P., & Song, L. I. (2017). Effect of solid solution treatment on in vitro degradation rate of as-extruded Mg-Zn-Ag alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(12), 2607-2612.
9. Pham, D. N., Hiromoto, S., Minho, O., & Kobayashi, E. (2021). Influence of substrate microstructure on hydroxyapatite coating and corrosion behavior of coated MgZn alloys. *Surface and Coatings Technology*, 421, 127414.
10. Wang, J., Zhang, Y. N., Hudon, P., Jung, I. H., Medraj, M., & Chartrand, P. (2015). Experimental study of the phase equilibria in the Mg-Zn-Ag ternary system at 300°C. *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 593-601.
11. Bodycote, <https://www.bodycote.com/es/servicios/tratamiento-termico/solucion-y-envejecimiento/#:~:text=El%20tratamiento%20en%20soluci%C3%B3n%20consiste,para%20mantener%20estos%20constituyentes%20en> recuperado 4 de abril, 2022
12. Ramalingam, V. V., Ramasamy, P., Kovukkal, M. D., & Myilsamy, G. (2020). Research and development in magnesium alloys for industrial and biomedical applications: a review. *Metals and Materials International*, 26(4), 409-430.
13. Krishnan, R., Pandiaraj, S., Muthusamy, S., Panchal, H., Alsoofi, M. S., Ibrahim, A. M. M., & Elsheikh, A. (2022). Biodegradable Magnesium Metal Matrix Composites for Biomedical Implants: Synthesis, Mechanical Performance, and Corrosion Behavior-A Review. *Journal of Materials Research and Technology*.
14. Groover, M. P., *Introducción a los procesos de manufactura*, McGraw Hill, 1ra ed, 2014.

15. Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., & Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, 27(9), 1728-1734.
16. Hernández, C. (2019). Infiltración de espumas cerámicas con aleaciones base magnesio, tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
17. Kumar, A., & Pandey, P. M. (2021). Statistical modelling of mechanical properties and bio-corrosion behaviour of Mg₃Zn₁Ca₁₅Nb fabricated using microwave sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 156211.
18. Parande, G., Manakari, V., Prasad, S., Chauhan, D., Rahate, S., Wong, R., & Gupta, M. (2020). Strength retention, corrosion control and biocompatibility of Mg–Zn–Si/HA nanocomposites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 103, 103584.
19. Peng, Q., Li, K., Han, Z., Wang, E., Xu, Z., Liu, R., & Tian, Y. (2013). Degradable magnesium-based implant materials with anti-inflammatory activity. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 101(7), 1898-1906.
20. Song, G. L. (Ed.). (2011). *Corrosion of magnesium alloys*. Elsevier.