



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**El efecto de la laminación cruzada en caliente sobre la
microestructura y propiedades mecánicas de una
aleación ternaria base Zn biodegradable**

TESIS

Que para obtener el título de

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Luis Ángel Domínguez Contreras

TUTOR

Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2020



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: Dr. Bernardo Fabian Campillo Illanes

VOCAL: Dr. José Antonio Barrera Godínez

SECRETARIO: Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

1er. SUPLENTE: Dr. Carlos González Rivera

2do. SUPLENTE: Dra. Elena Guadalupe Ramírez López

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Edificio “D”, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito de la investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México, Ciudad de México.

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Laboratorio L-B-007 edificio “B”, Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, Ciudad de México.

Asesor del tema:

Supervisor técnico:

Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

Dr. Julio Alberto Juárez Islas

SUSTENTANTE:

Luis Ángel Domínguez Contreras

Agradecimientos

En primer lugar, con profundo respeto, agradezco a mis asesores, la Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma y el Dr. Julio Alberto Juárez Islas, por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, por sus valiosas enseñanzas y excelente tutoría en todas y cada una de las etapas de este proyecto de investigación.

A la Facultad de Química de la UNAM por seleccionarme en el Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación” y darme el nombramiento de Ayudante de profesor durante el periodo 2019 – 2020 para poder realizar este proyecto.

A los miembros del jurado: el Dr. Bernardo Fabian Campillo Illanes (Presidente), el Dr. José Antonio Barrera Godínez (Vocal), el Dr. Carlos González Rivera (1er Suplente) y la Dra. Rosaura Aparicio Fernández (2do Suplente) por sus acertadas observaciones y valiosas aportaciones al escrito de esta tesis

Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica y al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM donde realicé el proyecto de investigación.

Al personal técnico del Instituto de Investigaciones en Materiales: el M. en C. Eliezer Hernández Mecinas del laboratorio de ensayos mecánicos; la M. en C. Adriana Tejeda Cruz del laboratorio de difracción de rayos – X; el Fis. Josué Esau Romero Ibarra, el Dr. Omar Novelo Peralta, la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz y al Fis. Carlos Flores Morales de microscopía electrónica.

Al personal técnico de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria Q. Araceli Tovar Tovar del laboratorio de espectroscopia atómica y el Q. Rafael Iván Puente Lee de microscopía electrónica.

A mis compañeros y equipo de trabajo “Vanguard Metals Development” del Instituto de Investigaciones en Materiales: Sebastián Lagar Quinto, Juan Carlos Luna Manuel, Gerardo Adrián Cruz Herrera, Helios Miranda López, Pedro Brayan Hernández García, Alberto Durán Núñez, Alfonso Acosta Vargas y Esteban Aburto Perdomo, por todo su apoyo brindado en la parte experimental del estudio.

A mis amigos de la carrera, y principalmente a mi novia Ximena Segura Galván por siempre motivarme y todo el apoyo incondicional brindado en esta etapa de mi vida.

A mis padres Claudia Contreras León y Rocendo Domínguez Román, a mi hermano Jahir Alejandro Domínguez Contreras y mi familia por todo su apoyo, motivarme siempre a seguir mis estudios, y alcanzar esta meta en mi vida.

Este proyecto (TA101520) está siendo financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT). Además, durante el semestre 2020 – I obtuve el nombramiento de Ayudante de Profesor B, del Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación” de la Facultad de Química de la UNAM, en el periodo 2019 – 2020.

Cabe mencionar, que el presente proyecto se está llevando a cabo en colaboración de: el Dr. Diego Mantovani y el Dr. Carlo Paternoster (Universidad de Laval, Canadá), el Dr. Marco Antonio Álvarez Pérez (Posgrado de Odontología, UNAM) y el Dr. Julio Juárez Islas (Instituto de investigaciones en Materiales, UNAM).

Índice

| | |
|--|----|
| 1. Siglas y abreviaturas..... | 11 |
| 2. Resumen | 12 |
| 3. Justificación | 13 |
| 4. Hipótesis | 14 |
| 5. Objetivos..... | 14 |
| 5.1. General | 14 |
| 5.2. Específicos..... | 14 |
| 6. Marco Teórico..... | 15 |
| 6.1. Concepto de material biomédico biodegradable | 15 |
| 6.2. Origen de los materiales biodegradables | 15 |
| 6.3. Desempeño de un material metálico biodegradable | 16 |
| 6.4. Las tres familias de materiales propuestos | 19 |
| 6.4.1. Fe..... | 19 |
| 6.4.2. Mg..... | 19 |
| 6.4.3. Zn..... | 20 |
| 6.5. Desarrollo de Zn y aleaciones base Zn para aplicaciones biomédicas | 21 |
| 6.5.1. Relación microestructura - propiedades mecánicas en aleaciones base Zn biodegradables. | 24 |
| 6.5.1.1. Aleaciones binarias..... | 24 |
| 6.5.1.1.1. Aleaciones binarias Zn – Mg | 24 |
| 6.5.1.1.2. Aleación Zn – Ag | 30 |
| 6.5.1.2. Aleaciones ternarias | 34 |
| 6.5.1.2.1. Aleaciones Zn – Mg – Ca y Zn – Mg – Sr | 34 |
| 6.5.1.2.2. Aleación Zn – Mg – Mn..... | 34 |
| 6.5.1.3. Aleaciones cuaternarias | 35 |
| 6.5.2. Técnicas de fabricación para las aleaciones base Zn..... | 36 |
| 6.5.2.1. Fusión..... | 36 |

| | | |
|----------|---|----|
| 6.5.2.2. | Técnicas tradicionales de laminación | 36 |
| 6.5.2.3. | Propiedades mecánicas de las aleaciones base Zn investigadas | 36 |
| 6.5.3. | Influencia de los elementos aleantes respecto a las fases presentes en aleaciones base Zn biodegradables..... | 38 |
| 6.5.4. | Procesos termomecánicos en aleaciones base Zn biodegradables | 42 |
| 6.6. | Energía de falla de apilamiento..... | 43 |
| 6.7. | Recristalización | 45 |
| 7. | Metodología de trabajo. | 48 |
| 7.1. | Fabricación de aleaciones Zn – Ag – Mg. | 48 |
| 7.2. | Laminación en caliente..... | 50 |
| 7.3. | Caracterización microestructural..... | 51 |
| 7.4. | Caracterización mecánica. | 52 |
| 8. | Análisis y discusión de resultados. | 54 |
| 8.1. | Difracción de rayos – X. | 54 |
| 8.1.1. | Parámetro de red. | 57 |
| 8.2. | Microscopía Electrónica de Barrido..... | 62 |
| 8.2.1. | Condición de colada | 62 |
| 8.2.2. | Condición de laminación | 64 |
| 8.2.2.1. | Laminación Unidireccional..... | 65 |
| 8.2.2.2. | Mecanismo de recristalización en LUD..... | 66 |
| 8.2.2.3. | Laminación cruzada..... | 69 |
| 8.2.2.4. | Mecanismo de recristalización LC | 71 |
| 8.3. | Caracterización mecánica | 73 |
| 8.3.1. | Ensayo de dureza Vickers | 73 |
| 8.3.2. | Ensayo de tensión | 75 |
| 8.3.2.1. | Efecto de los elementos aleantes | 78 |
| 8.3.2.2. | Efecto del proceso de laminación. | 78 |
| 8.3.2.3. | Efecto de la composición y proceso de laminación | 78 |

| | |
|--|----|
| 8.3.3. Isotropía de las propiedades mecánicas..... | 79 |
| 8.3.4. Fractografía..... | 82 |
| 9. Conclusiones | 85 |
| 10. Referencias | 87 |
| 11. Anexo | 96 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Comportamiento ideal in vivo de dispositivos biomédicos como implantes de hueso y “stents” biodegradables | 17 |
| Figura 2. “Stents” metálicos biodegradables en estado expandido | 18 |
| Figura 3. Esquema de las diferentes aleaciones base Zn que han sido estudiadas para aplicaciones de implantes biodegradables..... | 21 |
| Figura 4. Diagrama de fases del sistema Zn-Mg..... | 25 |
| Figura 5. Microestructuras en condición de colada de las aleaciones Zn-Mg | 25 |
| Figura 6. Microestructura de la aleación Zn-0.5Mg extruida a 250°C..... | 26 |
| Figura 7. Propiedades mecánicas de las aleaciones base Zn | 27 |
| Figura 8. Microestructura de un alambre de aleación Zn-0.5Mg trefilado en frío .. | 28 |
| Figura 9. Aleación Zn-0.02Mg extruida y trefilada en frío al 97% de deformación | 28 |
| Figura 10. Curvas esfuerzo-deformación ingenieril de aleación Zn-0.02Mg | 29 |
| Figura 11. Diagrama de equilibrio de fases Zn-Ag | 30 |
| Figura 12. Microestructuras en condición de colada de las muestras | 31 |
| Figura 13. Microestructuras en condición de colada para las muestras (a) Zn-5.0Ag y (b) Zn-7.0Ag | 32 |
| Figura 14. Microestructura de la aleación Zn-7.0Ag en condición de colada y de extrusión | 32 |
| Figura 15. Curvas de tensión y propiedades de los materiales estudiados posterior a la extrusión | 33 |
| Figura 16. Microestructura de la aleación Zn-1.0Mg-0.1Mn en condición de colada y laminada | 35 |
| Figura 17. Propiedades mecánicas de las aleaciones Zn-Mg-Mn..... | 35 |
| Figura 18. Gráfico de las propiedades mecánicas de aleaciones biodegradables base Mg, base Fe y base Zn en tensión en aire a temperatura ambiente..... | 43 |
| Figura 19. Composiciones bajo estudio en el diagrama de fases Zn-Ag..... | 49 |
| Figura 20. Esquema del proceso fusión-solidificación..... | 49 |
| Figura 21. Esquema del proceso de laminación..... | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 22. Esquema para las probetas de tensión en las placas de laminación. ... | 53 |
| Figura 23. Equipo utilizado para la caracterización. | 53 |
| Figura 24. Patrones de difracción de rayos-X | 54 |
| Figura 25. Microestructura de la aleación ternaria en condición de colada..... | 62 |
| Figura 26. Microestructura de la aleación ternaria en LUD | 65 |
| Figura 27. Recristalización dinámica geométrica | 67 |
| Figura 28. Microestructura en el plano ND-RD de Al – 0.1%Mg deformado en compresión de deformación plana a 350°C, $\epsilon = 1$, $\epsilon = 0.25$ | 67 |
| Figura 29. Microestructura de la aleación ternaria en laminación cruzada..... | 69 |
| Figura 30. Microestructuras deformadas de hierro laminado en frío | 70 |
| Figura 31. Diagrama esquemático que muestra el mecanismo propuesto de la recristalización..... | 72 |
| Figura 32. Resultados de microdureza Vickers de las distintas condiciones. | 73 |
| Figura 33. Propiedades mecánicas de las aleaciones estudiadas | 76 |
| Figura 34. Curvas esfuerzo – deformación ingenieriles obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial en diferentes orientaciones | 79 |
| Figura 35. Fractografías de las probetas de tensión, en condición de colada..... | 82 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L | 17 |
| Tabla 2. Resumen de criterios de materiales para un “stent” bioabsorbible..... | 18 |
| Tabla 3. Resumen de la fisiopatología y toxicología del zinc y elementos de aleación seleccionados y su efecto sobre las aleaciones de zinc. | 22 |
| Tabla 4. Propiedades mecánicas alcanzadas mediante laminación en caliente de Zn y sus aleaciones..... | 37 |
| Tabla 5. Fases reportadas para distintos sistemas de aleación | 39 |
| Tabla 6. Energía de falla de apilamiento de algunos metales | 44 |
| Tabla 7. Comparación de los parámetros de recristalización dinámica continua (RDC) y discontinua (RDD) | 46 |
| Tabla 8. Composiciones nominales bajo estudio | 48 |
| Tabla 9. Parámetros de red “a” y “c” de la fase hexagonal η -Zn en las distintas condiciones. | 57 |
| Tabla 10. Parámetros de red “a” y “c” de la fase hexagonal AgZn en las distintas condiciones | 58 |
| Tabla 11. Parámetros de red “a” de la fase cúbica AgZn a distintas condiciones . | 58 |
| Tabla 12. Parámetros de red “a” y “c” de la fase hexagonal AgZn ₃ en las distintas condiciones. | 59 |
| Tabla 13. Resumen de propiedades mecánicas | 75 |
| Tabla 14. Comparaciones realizadas para estudiar el efecto de los elementos aleantes y el proceso de laminación | 77 |
| Tabla 15. Esfuerzo máximo de las aleaciones con distintas rutas de laminación.. | 80 |
| Tabla 16. Esfuerzo de cedencia de aleaciones con distintas rutas de laminación.. | 80 |
| Tabla 17. Elongación de aleaciones con distintas rutas de laminación..... | 80 |

1. Siglas y abreviaturas

| | |
|------|---|
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| BCC | Estructura cúbica centrada en las caras, de sus siglas en inglés “Body centered cubic” |
| CC | Condición de colada |
| %E | Porcentaje de elongación |
| ECV | Enfermedad cardiovascular |
| EDS | Espectroscopía de rayos – X de energía dispersiva, de sus siglas en inglés “Energy dispersive X – ray spectroscopy” |
| FCC | Estructura cúbica centrada en las caras, de sus siglas en inglés “Face centered cubic” |
| HCP | Estructura hexagonal compacta, de sus siglas en inglés “Hexagonal close packed” |
| LC | Laminación cruzada |
| LUD | Laminación unidireccional |
| MEB | Microscopia electrónica de barrido |
| RDC | Recristalización dinámica continua |
| RDD | Recristalización dinámica discontinua |
| SFE | Energía de falla de apilamiento, de sus siglas en inglés “Stacking fault energy” |
| UTS | Esfuerzo máximo de tensión, de sus siglas en inglés “Ultimate tensile strength” |
| YS | Esfuerzo de cedencia, de sus siglas en inglés “Yield strength” |

2. Resumen

En años recientes, los materiales metálicos biodegradables se han convertido en un tema de investigación revolucionario, debido a que han demostrado tener la capacidad de asistir a la sanación de algún tejido sin perder su integridad mecánica (propiedades: “YS”, “UTS” y %E) durante el tiempo de curación y posteriormente degradarse sin provocar efectos adversos al cuerpo humano. Actualmente, se investigan principalmente tres elementos base para el desarrollo de dichos materiales: Fe, Mg y Zn.

El presente trabajo de investigación se enfoca en el estudio del efecto de la laminación cruzada en caliente sobre la microestructura y propiedades mecánicas de una aleación ternaria base Zn biodegradable. Para dicho propósito se hizo uso de la técnica de fusión por inducción al vacío, bajo una atmosfera protectora de argón (Ar). La colada se llevó a cabo en un molde de acero en forma de placa, posteriormente, las placas obtenidas se sometieron a un proceso de laminación unidireccional (LUD) y cruzada (LC) en caliente. El estudio de los sistemas de aleación propuestos (Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn – 10.0Ag-1.0Mg) tanto en condición de colada y laminación (LUD y LC) consistió en primera instancia en la identificación de las fases, mediante la técnica de difracción de rayos-X. La caracterización microestructural se llevó a cabo con microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado a un sistema de microanálisis dispersivo de energía (EDS por sus siglas en ingles). Finalmente, las propiedades mecánicas de las muestras producto de laminación (LUD y LC) se obtuvieron bajo la norma ASTM – E8.

En las aleaciones estudiadas se confirmó la presencia de las fases η -Zn, AgZn, ϵ -AgZn₃, y fases ternarias por primera vez reportadas. La mejor combinación en propiedades de resistencia-ductilidad e isotropía se obtuvo mediante LC. En términos de propiedades mecánicas, la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg con LC es el mejor candidato como material metálico biodegradable, exhibiendo propiedades de: “UTS”: 330.43±7.64 MPa, “YS”: 252.80±22.09 MPa y %E: 31.51±7.82%.

3. Justificación

La justificación está fundamentada en enfermedades cardiovasculares (ECV), pues son las enfermedades que causan más muertes en todo el mundo. En 2016, 17.9 millones de personas murieron por alguna ECV, esto representa el 31% de las muertes a nivel mundial, y de ese porcentaje, el 85% se debieron a ataques cardíacos y cerebrovasculares.

Uno de los padecimientos cardiovasculares cada vez más común es la estenosis aórtica, consiste en el estrechamiento de la válvula aórtica, dificultando el bombeo y circulación de la sangre. La estenosis aórtica incrementa cada año 1.5% a nivel mundial en personas mayores de 70 años, particularmente en América y Europa. Tan sólo en México, 173 mil personas mayores de 65 años padecen esta afectación (de los cuales 104 mil son afiliados al Instituto Mexicano del Seguro Social). En 2016, el IMSS redujo en un 86% la mortalidad en padecimientos de estenosis aórtica crítica mediante implantes de válvula aórtica. De 64 derechohabientes que padecían esta enfermedad, a 55 salvaron la vida a través de este procedimiento, lo que constituye una alternativa para pacientes que no pueden ser intervenidos a través de una operación a corazón abierto [1]. Por lo tanto, este tipo de implantes, así como el “stent” son una opción prometedora para pacientes que presentan un alto riesgo quirúrgico, evitando complicaciones como la disminución física, la pérdida del conocimiento o incluso la muerte.

El presente proyecto de tesis está enfocado en la nueva generación de materiales biomédicos base Zn, puesto que, en estudios recientes han exhibido ventajas sobre las aleaciones base Fe y Mg, en términos de biocompatibilidad, citotoxicidad y biodegradabilidad en estudios *in vivo* [2,3]. Así mismo, el empleo de la laminación cruzada está fundamentado en la disminución de la anisotropía de las propiedades mecánicas (“YS”, “UTS” y %E) que provoca este procedimiento respecto a la anisotropía inherente a la laminación unidireccional convencional [4].

4. Hipótesis

Procesos termomecánicos como la laminación cruzada en caliente modificarán la microestructura de colada y permitirán una mejora en las propiedades mecánicas de esfuerzo máximo, esfuerzo de cedencia y porcentaje de elongación de aleaciones Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg, permitiendo alcanzar las propiedades mecánicas requeridas para su aplicación como dispositivos biomédicos.

5. Objetivos

5.1. General

Diseñar, desarrollar y validar una ruta de fabricación viable para la obtención de aleaciones base Zn biodegradables que involucre procesos termomecánicos que permitan mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales.

5.2. Específicos

- Diseñar, desarrollar y validar una ruta de fabricación para aleaciones Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg que involucre procesos termomecánicos, comparar sus características microestructurales y comportamiento mecánico.
- Estudiar el impacto de la ruta de fabricación propuesta en la microestructura de los materiales propuestos.
- Estudiar la factibilidad de poder aplicar dichas aleaciones como dispositivos biomédicos con base en las propiedades mecánicas de estos materiales.

6. Marco Teórico

6.1. Concepto de material biomédico biodegradable

La definición de material metálico biodegradable más reciente fue dada por la ASTM – F3160, en 2016 como *"un material o sustancia extraña inicialmente distinta que, directamente o mediante la degradación prevista puede ser metabolizado o asimilado por células y/o tejidos"* [5,6]. Por lo tanto, el término *"absorbible"* para algunos autores es preferido sobre *"biodegradable"*, puesto que el prefijo *"bio"* causa confusiones en el contexto de las aplicaciones de implantes, ya que se entiende como parte de los procesos naturales que causan la descomposición de los materiales en sustancias químicas y/o en partículas.

6.2. Origen de los materiales biodegradables

Los primeros materiales biodegradables desarrollados y los más comunes son de tipo polimérico, un ejemplo exitoso de su uso es la primera sutura biodegradable (1960), [7]. Con respecto a la fijación de fracturas y otras aplicaciones que han entrado en el mercado, su uso se ha visto restringido debido a que no cumplen las propiedades mecánicas que se requieren para dichas aplicaciones que implican carga y soporte [8].

En contraste, los materiales metálicos presentan mejores características mecánicas en términos de resistencia y tenacidad. Un ejemplo, son las aleaciones para aplicaciones biomédicas comerciales como el acero inoxidable 316L, aleaciones de Ti y las aleaciones base Co – Cr, mismas que además presentan excelentes características de biocompatibilidad. La desventaja principal del uso de los materiales antes mencionados es que pueden resultar perjudiciales para el paciente a largo plazo. Debido a la liberación de partículas metálicas y desgaste que sufren los implantes durante su larga vida en servicio [9]. En consecuencia, estos implantes permanentes deben ser retirados del organismo y realizarse una segunda cirugía. Dichas intervenciones podrían evitarse si se emplearan materiales metálicos biodegradables que no tengan efectos adversos y su degradación no

exceda los límites de tolerancia en el cuerpo humano, repercutiendo así, en una mejora en la calidad de vida de los pacientes cuando un implante ya no es necesario.

Hablando de materiales metálicos biodegradables, el Mg puro y sus aleaciones fueron los primeros materiales metálicos biodegradables en ser probados *in vivo* en 1878 [10], posteriormente a inicios del siglo XX se empleó en el cierre de heridas quirúrgicas, huesos fracturados, suturas de vasos y nervios [9]. Sin embargo, desde entonces se observó la formación de cavidades de hidrógeno subcutáneas y baja resistencia mecánica [11].

6.3. Desempeño de un material metálico biodegradable

En la investigación de materiales absorbibles hay una búsqueda constante por metales biocompatibles que muestren un óptimo compromiso entre las propiedades mecánicas y su desempeño *in vivo*. Idealmente un implante de esta categoría mantiene su integridad mecánica durante el tiempo de sanación necesaria mientras se corroe progresivamente hasta disolverse por completo sin liberación de iones tóxicos o formación productos de degradación dañinos. En la Fig. 1 se ilustra dicho comportamiento, el cual es válido para algunos dispositivos biomédicos absorbibles, como implantes de hueso y “stents” biodegradables. El objetivo de estos últimos es mantener abiertas las arterias ocluidas, brindando soporte de apertura mecánica hasta que la pared arterial se cura y se regenera alrededor del “stent” [2], es decir, el dispositivo sólo es necesario temporalmente [12].

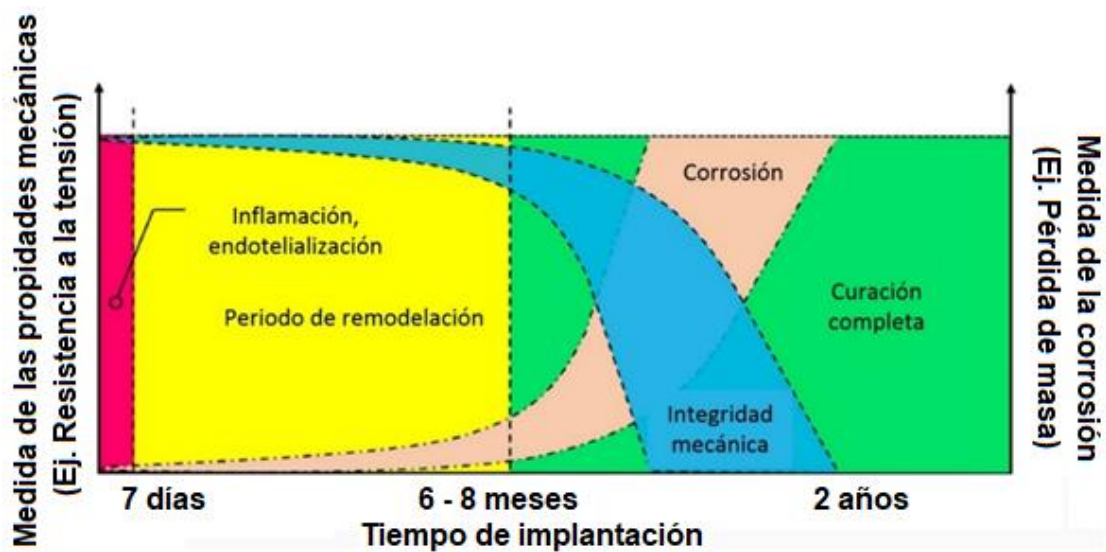


Figura 1. Comportamiento ideal in vivo de dispositivos biomédicos como implantes de hueso y “stents” biodegradables [13].

Dado el alto porcentaje de la población mundial que padece alguna ECV, desarrollar un material metálico para su aplicación en “stents” biodegradables representa una aspiración prometedora de esta investigación, pues se disminuirían los efectos secundarios a largo plazo de los “stents” convencionales. Por lo tanto, para lograr el soporte apropiado, las propiedades mecánicas de los materiales candidatos deben ser similares a las del acero inoxidable 316L (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L [6].

| Material | %Elongación | “YS” | “UTS” |
|----------|-------------|-------|-------|
| | | [MPa] | [MPa] |
| SS316L | 40 | 190 | 490 |

Sin embargo, los criterios de diseño específicos que se han sugerido para los materiales de “stents” biodegradables en la literatura científica se enlistan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de criterios de materiales para un “stent” bioabsorbible [2,3].

| Criterio | Restricciones |
|------------------------------------|--|
| Esfuerzo de cedencia (“YS”) | 200 – 300MPa |
| Esfuerzo máximo de tensión (“UTS”) | > 300 MPa. |
| Porcentaje de elongación (%E) | Al menos 20% de elongación, pero algunos indican que este valor debe estar por encima del 30%. |
| Fatiga | > 10 millones de ciclos antes de la falla |
| Tamaño de grano | 10 - 12.5 μ m mientras otros reportan un máximo de 30 μ m |

Ejemplos de dispositivos “stents” biodegradables se presentan en la Fig. 2. El “stent” NOR-1 de Fe (Fig. 2a) fue implantado en la aorta descendente de pequeños cerdos, el cual no mostró liberación de productos tóxicos, sin embargo, se requiere una menor velocidad de degradación. El “stent” de la aleación WE43 base Mg (Fig. 2b) fue evaluado en arterias coronarias de cerdos, exhibió buena biocompatibilidad, pero se necesita de una velocidad de degradación más lenta.

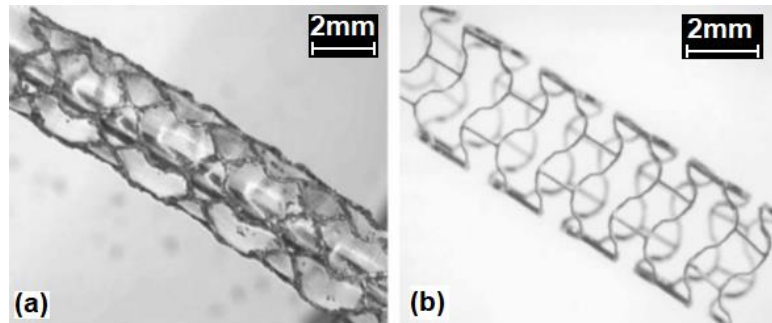


Figura 2. “Stents” metálicos biodegradables en estado expandido: (a) “stent” de hierro NOR – 1; (b) “stent” de la aleación de magnesio WE43 [14].

6.4. Las tres familias de materiales propuestos

Se han hecho esfuerzos para seleccionar y diseñar los biomateriales metálicos degradables más adecuados. El Mg, Fe, Zn y sus respectivas aleaciones han llamado la atención debido a su excelente potencial como materiales para implantes degradables por su esencialidad y el efecto bien conocido en el metabolismo humano [6,11].

6.4.1. Fe

El Fe es un elemento que posee las propiedades mecánicas más cercanas a las referentes del acero inoxidable 316L, haciéndolo atractivo desde un punto de vista estructural. Por otro lado, las pruebas preliminares en animales han revelado una lenta tasa de degradación *in vivo*, grandes porciones del “stent” de Fe puro permanecieron intactos en los vasos sanguíneos un año después de la implantación, lo que se considera, causa reacciones similares a las encontradas en aplicaciones permanentes [15], y más grave aún, produce un volumen relativamente grande de productos de óxido de hierro que repele a las células vecinas, impidiendo que las células se integren al implante, es decir, no son metabolizados de manera segura en el cuerpo [8,12,16].

6.4.2. Mg

El magnesio ha recibido mucha atención debido a su excelente biocompatibilidad, desafortunadamente para su empleo en este nuevo campo, los porcentajes de elongación más altos para aleaciones de magnesio comerciales están en el rango de 15 – 16% (aleaciones serie AZ21 y AZ31) mismas que, comúnmente contienen aluminio o circonio, los cuales han sido citados como elementos indeseables sobre una base toxicológica o componentes que son extremadamente tóxicos [3].

Durante los últimos años, la ductilidad del magnesio tan limitada en comparación con la mayoría de las aleaciones del hierro ha llevado a muchas investigaciones en técnicas de aleación, empleo de procesamientos termomecánicos y modificación de la superficie [6].

6.4.3. Zn

El tercer metal base es el Zn, el cual se ha agregado recientemente como una nueva familia de metales absorbibles [16–18], pues se trata de un elemento esencial para los seres humanos y es el segundo elemento de metal de transición más abundante en el cuerpo humano. En 2013, Bowen reportó resultados *in vivo* de Zn puro en ratas “Spargue – Dawley” [3], encontrando que puede permanecer casi intacto durante 4 meses. Además, alambres de Zn puro ha tenido una excelente biocompatibilidad con el tejido arterial, incluso se descubrió que el tejido se regeneraba dentro de la huella original del implante [11]. En estudios más recientes, se informó que, alambres de zinc implantados en la arteria murina, no exhiben toxicidad local durante al menos 20 meses después de la implantación [2].

Las ventajas observadas del Zn para su aplicación como metal biodegradable se enlistan a continuación:

- Los iones de Zn liberados del implante durante la fase de degradación podrían integrarse en la actividad metabólica normal del huésped sin producir efectos secundarios perjudiciales para el cuerpo humano [16].
- En comparación con Fe y Mg, tiene un punto fusión más bajo (420°C), una baja reactividad en estado líquido y en conjunto con su buena conformabilidad, hace a las aleaciones de Zn fáciles de fundir y procesar [2,16].

Sin embargo, la limitación más importante del Zn puro radica en su baja resistencia y ductilidad en condición de colada, insuficientes para la mayoría de las aplicaciones biomédicas [16]. Una de las herramientas más poderosas de los metalúrgicos para mejorar el rendimiento mecánico de un metal es la adición de elementos aleantes a la matriz de metal puro, modificando su microestructura, a través de la formación de soluciones sólidas, refinamiento del grano, control del tamaño de grano, distribución de las partículas de segundas fases [2].

6.5. Desarrollo de Zn y aleaciones base Zn para aplicaciones biomédicas

Una de las primeras menciones de Zn como un material candidato para un implante biodegradable incluyen las de Bolz y Popp [19], quienes sugirieron en una patente en 2001, la viabilidad de desarrollar “stents” coronarios bioabsorbibles hechos de Zn puro y algunas aleaciones de Zn – Ti y Zn – Ca por Wang et al. en 2007 [20]. El esquema presentado en la Fig. 3 ilustra los sistemas base Zn investigados hasta ahora como potenciales materiales biodegradables.

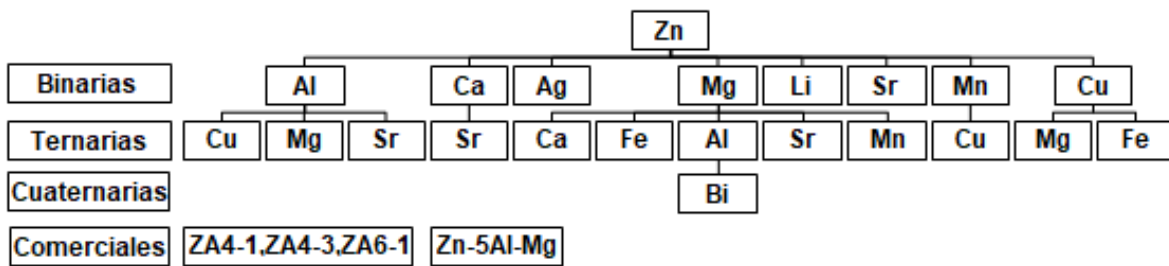


Figura 3. Esquema de las diferentes aleaciones base Zn que han sido estudiadas para aplicaciones de implantes biodegradables [21].

Para la elección de los elementos aleantes deben tomarse en cuenta su toxicología y funcionalidad en el cuerpo humano, para ello en la Tabla 3 se presenta información al respecto de algunos de los elementos candidatos.

Tabla 3. Resumen de la fisiopatología y toxicología del zinc y elementos de aleación seleccionados y su efecto sobre las aleaciones de zinc [16].

| Elem. | Nivel en suero sanguíneo [mg/L] | Tolerancia diaria [mg] | Toxicología | Efecto como elemento aleante de Zn |
|--|--|---------------------------------------|--|---|
| Elementos esenciales | | | | |
| Mg | 17.7 – 25.8 | 700 | Mg excesivo provoca náuseas | ↑Propiedades mecánicas. [22]. |
| Ca | 36.8 – 39.8 | 800 | Inhibe la absorción intestinal de otros minerales esenciales. | ↑Propiedades mecánicas. [22]. |
| Fe | 5000 – 17600 | 10 – 20 | La toxicidad del hierro da lugar a lesiones en el tracto gastrointestinal, shock y daño hepático | [23]. |
| Oligoelementos | | | | |
| <i>(se requieren en menores cantidades, pero influyen directamente en los procesos metabólicos y fisiológicos del cuerpo humano)</i> | | | | |
| Zn | 0.8 – 1.14 | 15 | Neurotóxico y dificulta el desarrollo óseo a mayor concentraciones | - |
| Cu | 4.51 – 8.32 | 1 – 3 | Puede causar enfermedades neurodegenerativas, incluidas las | Cu (1-4%): ↑Propiedades mecánicas [25,26]. |

| | | | | |
|------------------------|-----------------|-----------|--|--|
| | | | enfermedades de Alzheimer, Menkes y Wilson [24] | |
| Mn | <0.0008 | 4 | Resultados excesivos de Mn en neurotoxicidad | Mn mejora el proceso de fundición. [17] |
| Otros elementos | | | | |
| Sr | 0.17* | 2 | Las dosis altas inducen anomalías esqueléticas | ↑Propiedades mecánicas. [22] |
| Li | 0.002 – 0.004 | 0.2 – 0.6 | Las concentraciones plasmáticas de 2mM están asociadas con una función renal reducida y neurotoxicidad, 4mM puede ser fatal. | ↑Esfuerzo máximo a la tracción ↓Ductilidad [27] |
| Al | 0.0021 – 0.0048 | - | Se acumula principalmente en los huesos y el sistema nervioso; implicado en la patogenia de la enfermedad de Alzheimer; puede causar daño a la fibra muscular. | ↑Propiedades mecánicas. |

*Concentración total de Sr en la sangre.

6.5.1. Relación microestructura - propiedades mecánicas en aleaciones base Zn biodegradables.

Se han reportado una gran variedad de resultados en condición de colada, bajo técnicas de procesamientos termomecánicos, a continuación, se describen brevemente los más destacados, presentando microestructuras y propiedades mecánicas de sistemas aleación que han sido desarrollados con alguno de los elementos propuestos en este trabajo (Ag y Mg) así como tendencias observadas.

6.5.1.1. Aleaciones binarias

Puesto que el Mg presenta una alta biocompatibilidad en el cuerpo humano en términos de citotoxicidad, su uso como elemento aleante en Zn es muy frecuente. [28–46]. La mayoría de ellos con adiciones de Mg del 1 al 3% en peso; aunque también se han informado adiciones relativamente altas (>5%) [30] y bajas (<0.1% en peso) [34,35]. El desarrollo de aleaciones binarias de Zn continuó con las aleaciones Zn – Ca, Zn – Sr, Zn – Cu [25,26], Zn – Li [27,47], Zn – Al [45,48,49], Zn – Ag [11,50], Zn – Mn [51,52].

6.5.1.1.1. Aleaciones binarias Zn – Mg

La mayoría de las aleaciones biodegradables de Zn – Mg tienen un contenido de Mg inferior al 10%, en dicho rango, como indica el diagrama de fases Zn – Mg (Fig. 4), las aleaciones están compuestas de α – Zn y Mg_2Zn_{11} , siendo este último un intermetálico con elevada dureza y por lo tanto frágil. Se ha observado que al aumentar la cantidad de Mg incrementa el contenido de Mg_2Zn_{11} , lo cual implica una mejora en la resistencia y una disminución en la ductilidad [22,28,34,41,45]. Por lo tanto, el tamaño y la distribución de Mg_2Zn_{11} son parámetros importantes para las propiedades mecánicas que, a su vez, dichas características dependen del método de fabricación.

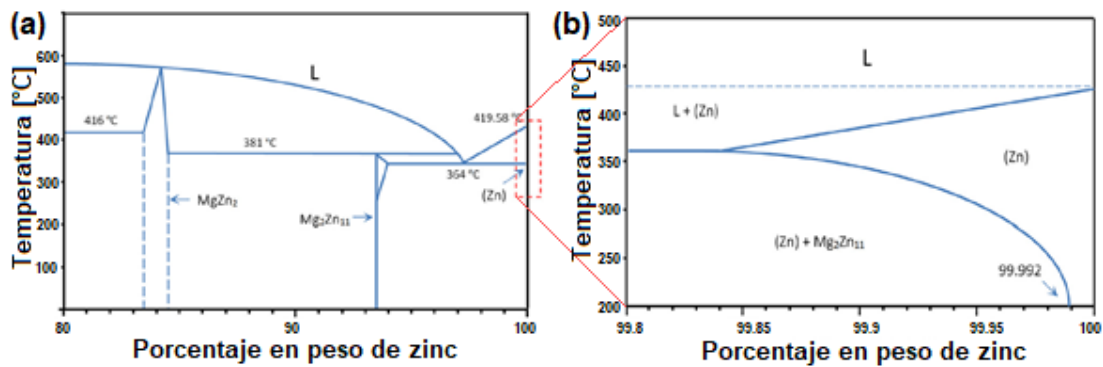


Figura 4. Diagrama de fases del sistema Zn – Mg en rangos de (a) 80 – 100% en peso de zinc; (b) ampliación entre 99.8 – 100% en peso de zinc [42].

Mostaed et al. [36] fabricaron aleaciones Zn – Mg, con contenidos de magnesio del 0.15 al 3.0% en peso. Como se muestra en la Fig. 5a – c, encontraron que debajo de la composición eutéctica (3.0% en peso de Mg) la microestructura de las aleaciones consiste en estructuras dendríticas de la fase α – Zn junto con el eutéctico Zn + Mg₂Zn₁₁, principalmente localizado en los límites de grano.

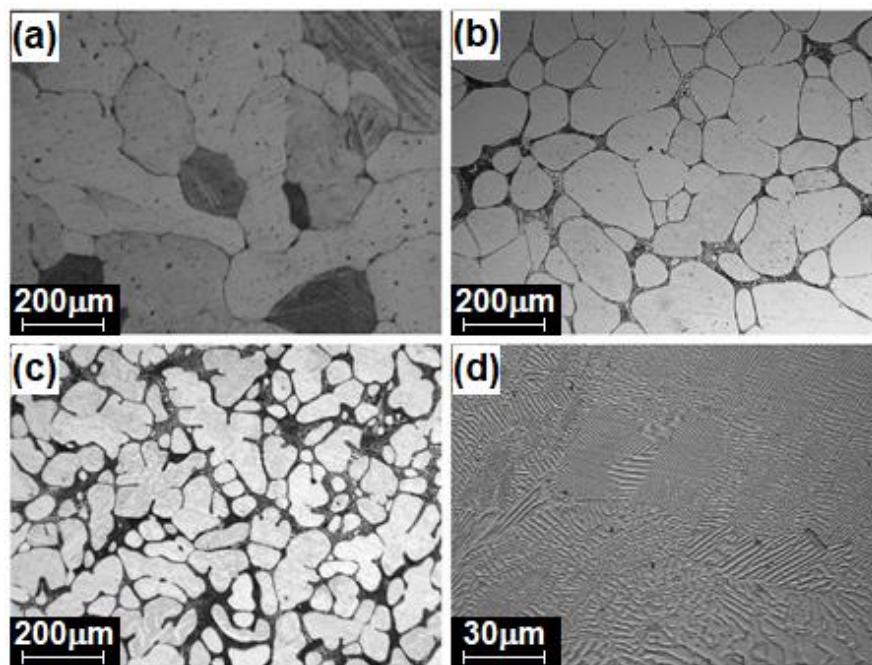


Figura 5. Microestructuras en condición de colada de las aleaciones (a) Zn-0.15Mg; (b) Zn-0.5Mg; (c) Zn-1.0Mg; (d) Zn-3.0Mg [36].

Al incrementar el contenido de Mg se generó un aumento en la fracción volumen del eutéctico y disminuyó el tamaño de grano de las aleaciones. Finalmente, una estructura totalmente eutéctica con una estructura laminar alternada de Zn y Mg_2Zn_{11} (Fig. 5d) se obtuvo en la aleación Zn – 3.0Mg. Similarmente, Vojtech et al. [28] investigaron las propiedades mecánicas de las aleaciones Zn – Mg en condición de colada, encontraron que con 1% en peso de Mg mejora notablemente la resistencia mecánica de Zn, de 20MPa a 190MPa a través de la deformación del eutéctico Zn + Mg_2Zn_{11} mientras que el porcentaje de elongación disminuyó al 2%.

La aleación Zn-1.2Mg en % en peso en condición de colada exhibió propiedades mecánicas similares, con un “YS” de 117 MPa, un “UTS” de 130 MPa y un %E de 1.4%, reportadas por Shen et al. [34]. El contenido de Mg de ~1% en peso y por encima, da un aumento la fracción en volumen del eutéctico frágil y por lo tanto una disminución de la ductilidad y resistencia a la tensión.

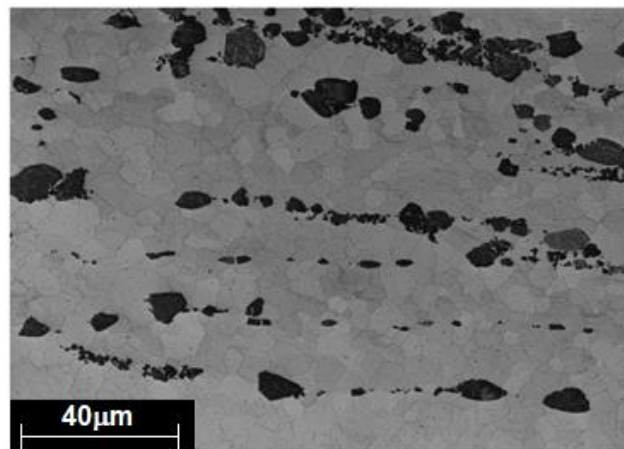


Figura 6. Microestructura de la aleación Zn – 0.5Mg extruida a 250°C [36].

Mostaed et al. [36] demostraron que la extrusión en caliente de la aleación produce una estructura de granos equiaxiales finos conformados por Zn y partículas de Mg_2Zn_{11} distribuidas en dirección de la extrusión de manera no uniforme (Fig. 6), con un rango de tamaño de 1 – 20 μ m.

Además, mostraron que el incremento del contenido superior al 0.5% en peso de Mg no sólo guía al incremento en la fracción en volumen de la fase intermetálica Mg_2Zn_{11} , sino también al refinamiento de grano, mejorando así la combinación de las propiedades mecánicas. En la Fig. 7 se presenta una comparativa con las demás aleaciones estudiadas en el informe, puede verse que las aleaciones de Zn – Mg son las que presentan las resistencias más elevadas.

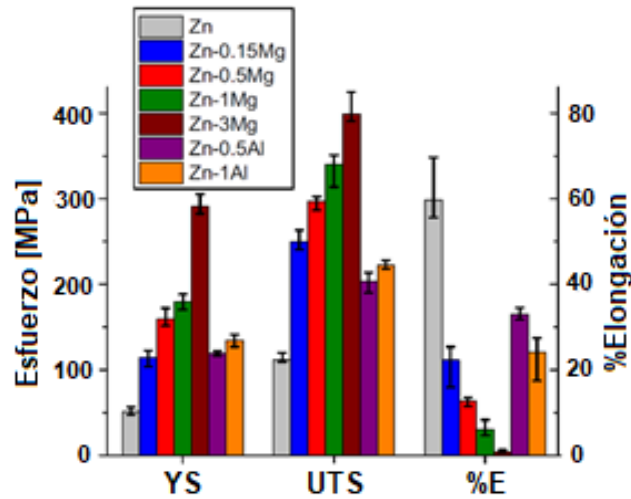


Figura 7. Propiedades mecánicas de las aleaciones base Zn estudiadas por Mostaed et al. [36].

Los bajos porcentajes de elongación se atribuyen a las partículas gruesas de Mg_2Zn_{11} ya que pueden iniciarse microgrietas en la interfase Zn/ Mg_2Zn_{11} debido al gran desajuste mecánico entre la matriz blanda de Zn y las partículas rígidas Mg_2Zn_{11} cuando la aleación se somete a trabajo en frío, al avanzar, las microgrietas coalescen, lo que puede provocar una falla prematura, tal como se muestra en la Fig. 8.

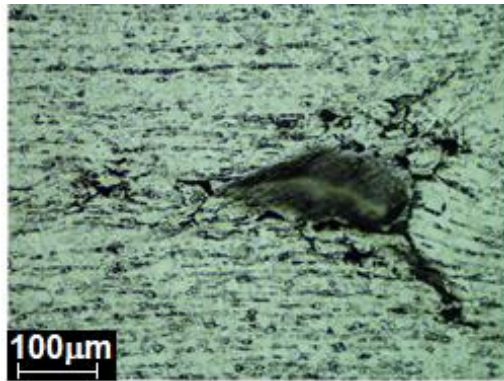


Figura 8. Microestructura de un alambre de aleación Zn – 0.5Mg trefilado en frío a una deformación acumulativa del 60%, se aprecian la formación de grietas internas durante el proceso de trabajo en frío [36].

Wang et al. [45] estudiaron el trefilado de una aleación Zn – 0.02Mg (Fig. 9), encontraron que, una gran cantidad de trabajo en frío conduce a la formación de una estructura de grano equiaxial significativamente refinada separada por límites de grano de ángulo alto con un tamaño de grano promedio de aproximadamente 1 μm. Esto implica la existencia de recristalización dinámica en la aleación mencionada a temperatura ambiente.

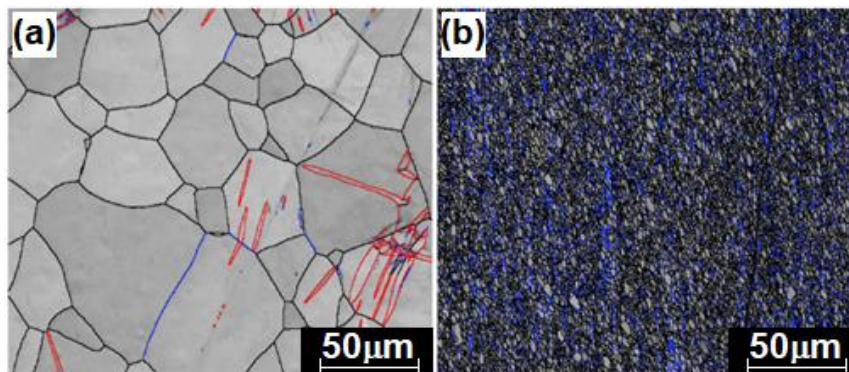


Figura 9. Aleación Zn – 0.02Mg (a) extruida y (b) trefilada en frío al 97% de deformación. Las líneas azules corresponden a límites de bajo ángulo (2° - 15°), negras a límites de alto ángulo ($>15^{\circ}$) y rojas los límites de maclas [45].

Consecuentemente la aleación presentó una mejora notable en la resistencia a la tensión de 167MPa a 455MPa como se puede observar en las curvas de esfuerzo deformación de la Fig. 10. Wang et al. [45] reportaron que la mejora de la resistencia a la tensión fue debido al refinamiento de grano ($25\mu\text{m}$ vs $1\mu\text{m}$, para los alambres extruidos y trefilados en frío respectivamente).

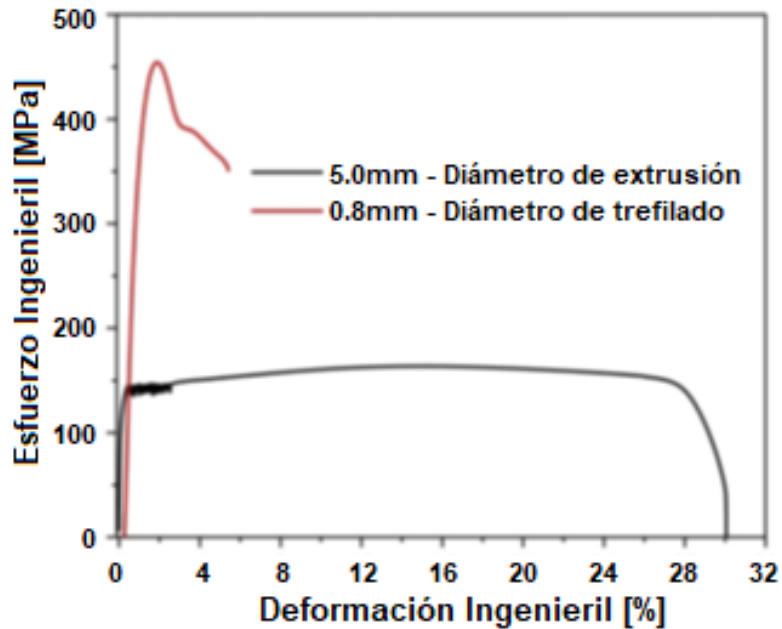


Figura 10. Curvas de esfuerzo – deformación ingenieril para la aleación Zn – 0.02Mg con diámetro extruido de 5mm y de trefilado de 0.8mm [45].

Es decir, mientras un elemento aleante está en forma de soluto (solución sólida de aleación de Zn), similar al Zn puro con una temperatura de recristalización muy baja de 10°C [53], la aleación de Zn podría recristalizar a temperatura ambiente, permitiendo una gran cantidad de deformación en frío sin presentar falla alguna. Esto da como resultado una microestructura notablemente refinada con alta densidad de límites de grano, los cuales se consideran una ruta de alta velocidad de difusión para los elementos [53], acelerando la difusión de los átomos de soluto y, por lo tanto, la precipitación de fases secundarias a temperatura ambiente.

6.5.1.1.2. Aleación Zn – Ag

La plata ha sido investigada como un elemento de aleación prometedor debido a sus propiedades antibacterianas, al tiempo que mejora las propiedades mecánicas de Zn para aplicaciones biodegradables, el nivel de tolerancia requerido por el cuerpo humano es de 0.4 – 27 μ g/día de plata [11]. Basado en el diagrama de fases (Fig. 11), la solidificación ocurre a través de una reacción peritética, en la que una solución sólida primaria (β – AgZn₃) reacciona con una fase líquida al enfriar para producir una solución sólida η – Zn. Además, la buena solubilidad de Ag en Zn permitiría ajustar el contenido de plata en la zona de la fase η – Zn para modificar las propiedades mecánicas [2].

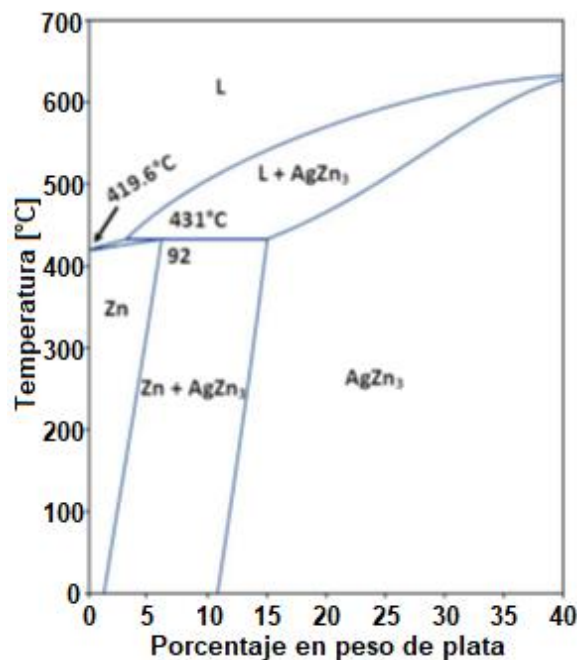


Figura 11. Diagrama de equilibrio de fases Zn – Ag [54].

Hasta ahora, sólo ha sido publicado un artículo sobre la aleación Zn – Ag destinada a aplicaciones biomédicas, por Sikora – Jasinska et al. [11] quienes fabricaron aleaciones con contenidos de plata de 2.5, 5.0 y 7.0% en peso. Las microestructuras reportadas en condición de colada se muestran en la Fig. 12, el Zn puro presenta

una estructura de grano muy grueso $\sim 1\text{mm}$, con 2.5% en peso de Ag se presenta una estructura dendrítica notablemente refinada, con contenidos de mayores a 2.5% la microestructura consiste en solución sólida $\eta - \text{Zn}$ y dendritas de AgZn_3 que incrementan su fracción en volumen con el aumento del contenido de Ag (Fig. 12c y d).

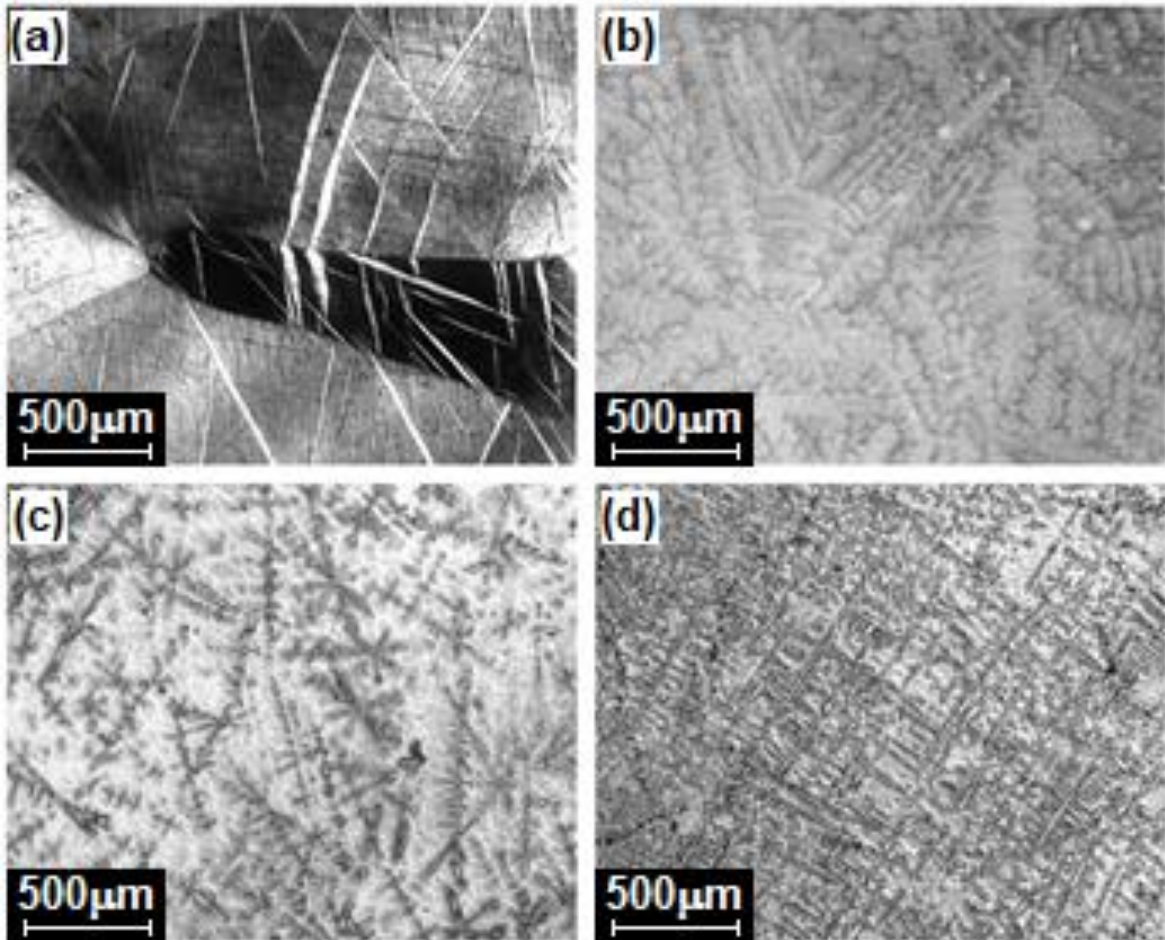


Figura 12. Microestructuras en condición de colada de las muestras
(a) Zn; (b) Zn – 2.5Ag; (c) Zn – 5.0Ag; (d) Zn – 7.0Ag [11].

La Fig. 13a y b muestran a una mayor magnificación las microestructuras en condición de colada con 5.0 y 7.0% en peso de plata. El ataque químico definió un área sombreada que rodea los brazos dendríticos de AgZn_3 , los autores indicaron que dicha zona se trate posiblemente de una solución sólida de Zn enriquecida con

plata, implicando que la plata no se distribuyó completamente a través de la matriz durante el enfriamiento desde la temperatura de fusión [55].

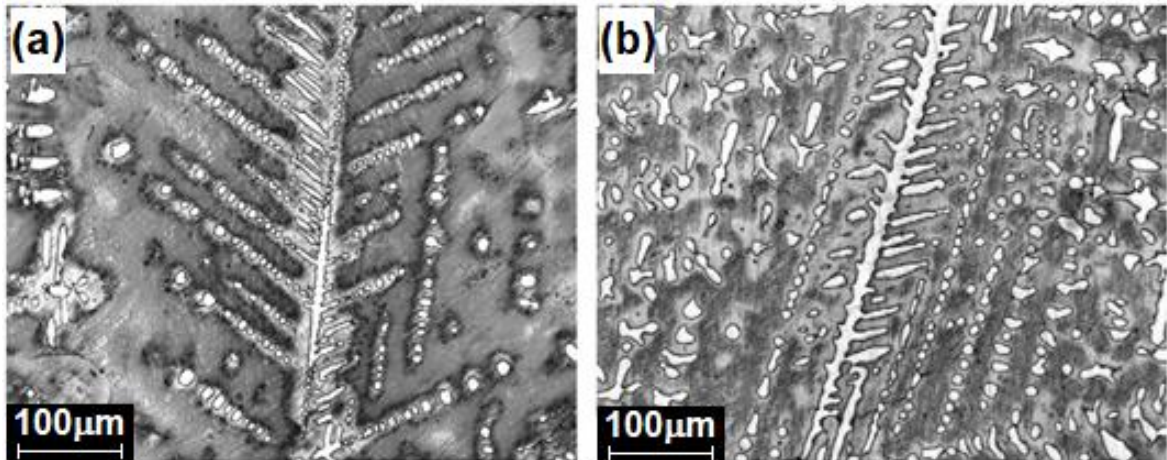


Figura 13. Microestructuras en condición de colada para las muestras (a) Zn – 5.0Ag; (b) Zn – 7.0Ag [11].

En la Fig. 14 se presentan las microestructuras en condición colada y posterior a la extrusión en caliente de Zn – 7.0Ag, las dendritas de AgZn_3 (Fig. 14a) pasan a precipitados finos de un tamaño entre $\sim 0.5 - 2\mu\text{m}$ distribuidos en los límites de grano, dando una microestructura refinada con un tamaño de grano equiaxial de aproximadamente $2\mu\text{m}$ (Fig. 14b). En dichas aleaciones el tamaño de grano disminuyó con el incremento del contenido de plata.

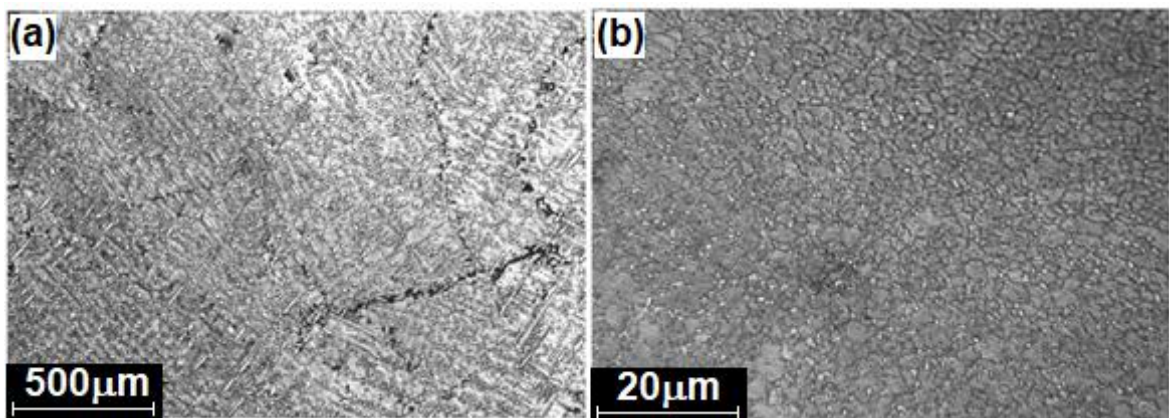


Figura 14. Microestructura de la aleación Zn – 7.0Ag (a) en condición de colada y (b) de extrusión [11].

Sin embargo, no se reportaron microestructuras con granos notablemente finos y partículas de fase secundarias ultra – finas bien distribuidas. Dicha microestructura es deseable, pues en un “stent” vascular (espesor de puntal entre 100 – 160 μ m) proporcionaría un incremento en el número de granos que ocupan la sección del puntal, mejorando el comportamiento de deformación isotrópica de la estructura policristalina.

Se confirmó que el incremento del contenido en plata mejora la resistencia a la tensión, mientras el porcentaje de elongación se mantuvo casi sin cambios (en un intervalo de 32% a 36%) como se puede ver en la Fig. 15.

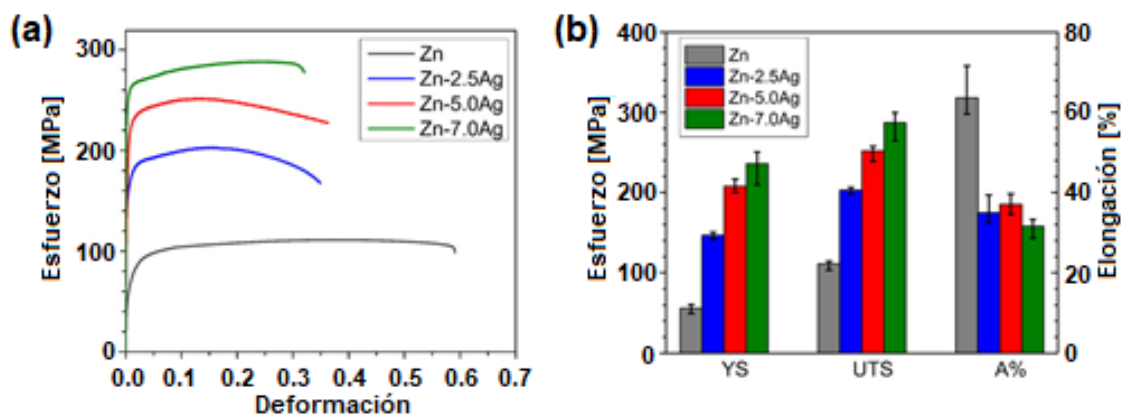


Figura 15. (a) Curvas de tensión a temperatura ambiente; (b) propiedades de los materiales estudiados posterior a la extrusión [11].

Los resultados anteriores, son congruentes con un estudio previo (sin fines de aplicación biomédica) donde informan que el tamaño de grano de las aleaciones Zn – Ag en condición de colada es reducido significativamente a medida se aumenta el contenido de Ag, obteniendo el mayor efecto al 4,5% en peso de plata, con granos equiaxiales de $\sim 100\mu$ m. Sin realizar un procesamiento termomecánico, concluyen de manera similar que un aumento en contenido de plata incrementa la resistencia a la tensión, debido al refinamiento del grano y una mayor fracción de volumen de partículas de $AgZn_3$ implicando una caída en la ductilidad [55].

6.5.1.2. Aleaciones ternarias

La mayoría de los estudios de sistemas ternarios toman como base al sistema más estudiado (Zn – Mg). Algunas de las aleaciones incluyen: Zn – Mg – Fe [18], Zn – Mg – Sr [28,56], Zn – Mg – Ca [28] y Zn – Mg – Mn [56]. También hay informes sobre adiciones de Mg en las aleaciones de Zn – Cu [24] y Zn – Al [57]. Existen además investigaciones sobre aleaciones ternarias que no involucran el par Zn – Mg, como Zn – Ca – Sr [28], Zn – Mn – Cu [58], Zn – Cu – Fe [59] y Zn – Al – Sr [60].

6.5.1.2.1. Aleaciones Zn – Mg – Ca y Zn – Mg – Sr

La adición de elementos como el calcio (Ca), estroncio (Sr) y otros oligoelementos como el manganeso (Mn) han sido investigados como elementos de aleación en Zn [17,56,61]. Liu et al. [61] reportaron que la adición de 0.1% en peso de Sr o Ca en una aleación Zn – 1.5Mg mejora la resistencia a la tensión de 151MPa a 241MPa respectivamente, pero el porcentaje de elongación está todavía por debajo de 2%, desafortunadamente las correspondientes microestructuras no fueron presentadas en el informe.

6.5.1.2.2. Aleación Zn – Mg – Mn

Li et al. [17] estudiaron la aleación Zn – 1.0Mg – 0.1Mn, compuestas de una matriz de Zn y $MgZn_2$ como fase secundaria. Como se muestra en la Fig. 16a, en la condición de colada observaron granos dendríticos primarios con mezclas eutécticas que se distribuyen a lo largo de los límites del grano. Después de laminar con un precalentamiento de 250°C (Fig. 16b), el trabajo en caliente ajustó la forma y límite del grano, provocando la formación de grietas en las paredes de las dendritas y el alargamiento en dirección de la laminación. Adicionalmente, la fracción en volumen de las mezclas eutécticas disminuyó, los granos alargados con menos mezclas eutécticas se precipitaron a lo largo de los granos. Llevándose a cabo una recristalización dinámica durante el trabajo en caliente.

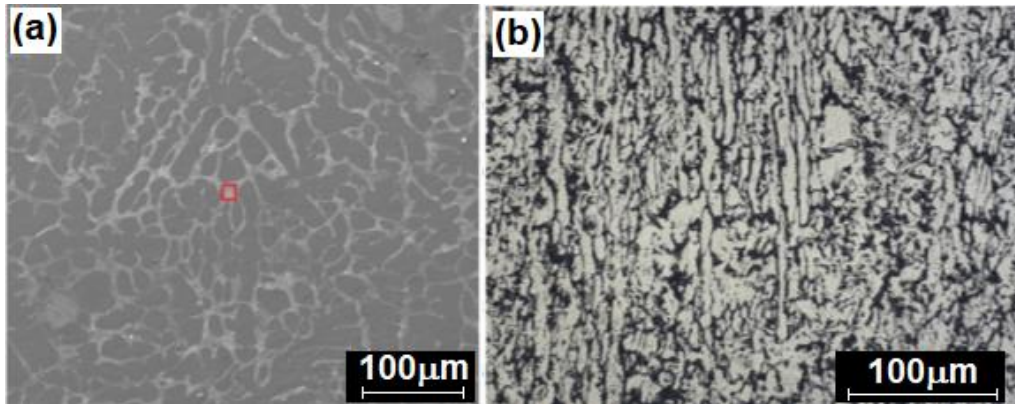


Figura 16. Microestructura de la aleación Zn – 1.0Mg-0.1Mn (a) en condición de colada y (b) laminada [17].

Tal modificación microestructural, implicó una mejora significativa de la resistencia a la tensión y ductilidad de la aleación Zn – 1.0Mg – 0.1Mn de 130MPa y 1% a 298MPa y 26% respectivamente (Fig. 17).

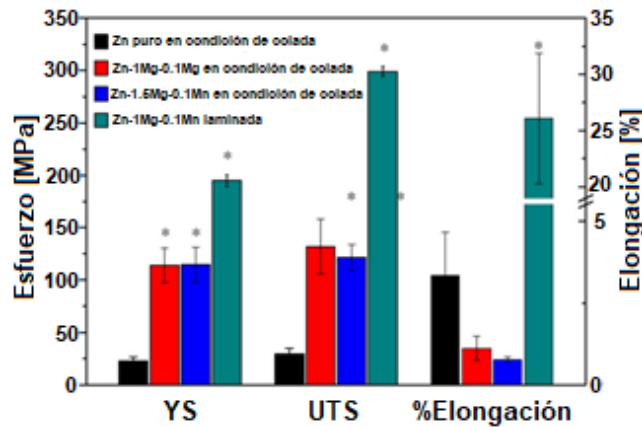


Figura 17. Propiedades mecánicas de las aleaciones Zn – Mg – Mn [17].

6.5.1.3. Aleaciones cuaternarias

Bakhsheshi-Rad et al. [62] estudió una aleación cuaternaria Zn-Mg- Al-Bi. La falta de más estudios sobre sistemas cuaternarios para aplicaciones biomédicas se debe en primer lugar, al trabajo que aún hay por realizar en las aleaciones binarias y ternarias base Zn. En segundo lugar, resulta lógico limitar el número de

componentes en una aleación para reducir el costo de fabricación y simplificar los métodos de fabricación.

6.5.2. Técnicas de fabricación para las aleaciones base Zn

En esta sección se identifican y describen algunos de los procesos adoptados para la fabricación de las aleaciones base Zn biodegradables, incluyendo las técnicas tradicionales de fusión y posteriores procesamientos termomecánicos.

6.5.2.1. Fusión

La fabricación de las aleaciones base Zn parte desde la fusión de sus componentes [22,28,29,41,44]. Comúnmente se emplean hornos de resistencia o inducción para llevar a los elementos metálicos a una temperatura por encima de sus puntos de fusión (dependiendo de la composición de la aleación) bajo una atmósfera protectora (por ejemplo, Ar, SF₆, CO₂). El metal líquido es vaciado en moldes de acero o grafito, permitiendo que el metal solidifique con una forma determinada. La muestra en condición de colada no es apropiada para generar las preformas del “stent”, sin embargo, funciona como materia prima para los procesos de conformado posteriores que crean el perfil de producto deseado [21].

6.5.2.2. Técnicas tradicionales de laminación

En la mayoría de los estudios sobre aleaciones de Zn biodegradables, el procesamiento más común para crear un perfil plano es mediante laminación en caliente [22,47,49,58]. Generalmente, primero se aplica un tratamiento de homogeneización, calentando el metal a 250 – 350°C durante 30 – 180min, para lograr una composición uniforme. Enseguida la placa calentada se pasa a través de un par de rodillos y reducir así su espesor.

6.5.2.3. Propiedades mecánicas de las aleaciones base Zn investigadas

Desafortunadamente el Zn puro posee una resistencia a la tensión entre 28 – 120MPa [63]. Además, la estructura HCP del Zn, tiene sistemas de deslizamiento limitados y, por lo tanto, valores muy bajos de ductilidad (2 – 2.5%) para su

estructura de colada, en tal condición no resulta tecnológicamente útil [53,64,65]. En cambio, bajo laminación, el Zn puro exhibe excelentes valores de elongación, entre 60 – 80%. En la mayoría de los casos, estas propiedades se determinan mediante ensayos de tensión uniaxial según la norma ASTM – E8 [66], de forma paralela a la dirección de la laminación [65].

Con el objetivo de proporcionar una visualización rápida del panorama de las investigaciones realizadas, en la Tabla 4 se presenta un compendio de propiedades mecánicas reportadas actualmente.

Tabla 4. Propiedades mecánicas alcanzadas mediante laminación en caliente de Zn y sus aleaciones [21].

| Composición | Esfuerzo de cedencia [MPa] | Esfuerzo máximo [MPa] | %Elongación | Ref. |
|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------------|
| Zn puro | | | | |
| 4 N Zn | 28 | 45 | 5.6 | [22] |
| Zn (ASTM B6 – 13, 99.990%) | 109 | 140 | 37.0 | [49] |
| Aleaciones binarias | | | | |
| Zn – Mg | | | | |
| Zn – 1.0Mg | 181 | 253 | 11.8 | [22] |
| Zn – Ca | | | | |
| Zn – 1.0Ca | 196 | 242 | 12.6 | [22] |
| Zn – Sr | | | | |
| Zn – 1.0Sr | 179 | 218 | 19.7 | [16] |
| Zn – Li | | | | |
| Zn – 2.0Li | 241 | 367 | 14.0 | [47] |

| | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|------|------|
| Zn – 4.0Li | 428 | 446 | 13.8 | [47] |
| Zn – 6.0Li | 478 | 569 | 2.4 | [47] |
| Zn – Al | | | | |
| Zn – 1.0Al | 197 | 238 | 24.0 | [49] |
| Zn – 3.0Al | 202 | 223 | 31.0 | [49] |
| Zn – 5.0Al | 240 | 308 | 16.0 | [49] |
| Aleaciones ternarias | | | | |
| Zn – Mg – Ca | | | | |
| Zn – 1.0Mg – 1.0Ca | 135 | 194 | 8.5 | [28] |
| Zn – Mg – Sr | | | | |
| Zn – 1.0Mg – 0.1Sr | 197 | 300 | 22.5 | [56] |
| Zn – 1.0Mg – 1.0Sr | 137 | 198 | 9.7 | [28] |
| Zn – Mg – Mn | | | | |
| Zn – 1.0Mg – 0.1Mn | 195 | 299 | 26.1 | [56] |
| Zn – Ca – Sr | | | | |
| Zn – 1.0Ca – 1.0Sr | 140 | 200 | 8.8 | [28] |
| Zn – Mn – Cu | | | | |
| Zn – 0.75Mn – 0.40Cu | 196 | 277 | 15.3 | [58] |
| Zn – 0.35Mn – 0.41Cu | 198 | 292 | 29.6 | [58] |

6.5.3. Influencia de los elementos aleantes respecto a las fases presentes en aleaciones base Zn biodegradables

Alear se refiere al proceso de agregar elementos al metal base mediante alguna técnica de fusión – solidificación, con el fin de modificar las propiedades de dicho metal, dependientes del tipo, número y cantidad de elementos aleantes, ya que modifican la microestructura y activan mecanismos de endurecimiento.

Los elementos que se disuelven en una microestructura monofásica causan el endurecimiento de la solución sólida, donde el grado de endurecimiento depende

del radio atómico y, por lo tanto, del tipo de elementos de aleación. Una diferencia de tamaño considerable entre el metal base y el átomo del elemento aleante (ya sea un átomo de impureza sustitucional o intersticial) induce una mayor distorsión de la red y esto conduce a un mayor endurecimiento. Por otro lado, elementos de aleación que forman una segunda fase causan endurecimiento por precipitación, donde el grado de endurecimiento depende de las propiedades, cantidad, forma y distribución del precipitado [53]. Por ejemplo, los precipitados intermetálicos pueden causar debilitamiento cuando son gruesos y no se distribuyen de manera uniforme o endurecimiento cuando estos son finos y distribuidos uniformemente.

En lo que respecta a las fases, en la Tabla 5 se presenta un listado de las que son comúnmente identificadas en investigaciones de aleaciones base Zn.

Tabla 5. Fases reportadas para distintos sistemas de aleación [16].

| Sistema de aleación | Composición en porcentaje en peso | Fases principales | Referencias |
|----------------------------|--|--|--------------------|
| Zn – Mg | Zn – 0.15Mg | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ | [36] |
| | Zn – 0.5Mg | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ | [36] |
| | Zn – 1Mg | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ | [22,28,45,67] |
| | Zn – 1.2Mg | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ | [34] |
| | Zn – 1.5Mg | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ | [28,61] |
| | Zn – 3.0Mg | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ | [28,31,45] |
| | Zn – 1.5Mg – 0.1Ca | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ , CaZn ₁₃ | [61] |
| | Zn – 1Mg – 0.5Ca | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ , CaZn ₁₃ | [67] |
| | Zn – 1Mg – 1Ca | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ , CaZn ₁₃ | [29] |
| | Zn – 1Mg – 0.1Sr | Zn, MgZn ₂ , SrZn ₁₃ | [56] |
| | Zn – 1Mg – 0.5Sr | Zn, MgZn ₂ , SrZn ₁₃ | [56] |
| | Zn – 1.5Mg – 0.1Sr | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ , SrZn ₁₃ | [61] |

| | | | |
|----------------|--|--|---|
| | Zn – 1Mg – 1Sr | α – Zn, Mg ₂ Zn ₁₁ , SrZn ₁₃ | [29] |
| | Zn – 1Mg – 0.1Mn | Zn, MgZn ₂ | [17] |
| | Zn – 1.5Mg – 0.1Mn | Zn, MgZn ₂ | [17] |
| Zn – Ca | Zn – 1.0Ca | α – Zn, CaZn ₁₃ | [22] |
| | Zn – 1.0Ca – 1.0Sr | α – Zn, CaZn ₁₃ , SrZn ₁₃ | [29] |
| Zn – Sr | Zn -1.0Sr | α – Zn, SrZn ₁₃ | [22] |
| Zn – Al | Zn – 0.5Al | Zn, Al | [45,57] |
| | Zn – 1-0Al | Zn, Al | [45,49] |
| | Zn – 3.0Al | Zn, Al | [49] |
| | Zn – 5.0Al | Zn, Al | [49] |
| | [26]ZnAl ₄ Cu ₁ | Zn, Al | [61] |
| | ZA0.1Mg | α – Zn, Mg ₂ (Zn, Al) ₁₁ | [57] |
| | ZA0.3Mg | α – Zn, Mg ₂ (Zn, Al) ₁₁ | [57] |
| | Zn – 0.5Al – 0.5Mg | α – Zn, Mg ₂ (Zn, Al) ₁₁ | [57,62] |
| | Zn – 0.5Al – 0.5Mg – 0.1Bi | α – Zn, Mg ₂ (Zn, Al) ₁₁ , Mg ₃ Bi ₂ | [62] |
| | Zn – 0.5Al – 0.5Mg – 0.3Bi | α – Zn, Mg ₂ (Zn, Al) ₁₁ , Mg ₃ Bi ₂ | [62] |
| | Zn – 0.5Al – 0.5Mg – 0.5Bi | α – Zn, Mg ₂ (Zn, Al) ₁₁ , Mg ₃ Bi ₂ | [62] |
| | 3.5 – 5.0Al, 0.75 – 1.25Cu, 0.03 – 0.08Mg | Zn, Al | [68] |
| | 3.5 – 4.3Al, 2.5 – 3.2Cu, 0.03 – 0.06Mg | Zn, Al | [68] |
| | 5.6 – 6.0Al, 1.2 – 1.6Cu | Zn, Al | [68] |
| | Zn – Cu | Zn – 1.0Cu | η – Zn, ϵ – CuZn ₅ |
| Zn – 2.0Cu | | η – Zn, ϵ – CuZn ₅ | [26] |
| Zn – 3.0Cu | | η – Zn, ϵ – CuZn ₅ | [24,26] |

| | | | |
|----------------|--------------------|---|---------|
| | Zn – 5.0Cu | η – Zn, ϵ – CuZn ₅ | [25,26] |
| | Zn – 3.0Cu – 0.1Mg | η – Zn, ϵ – CuZn ₅ , Mg ₂ Zn ₁₁ | [24] |
| | Zn – 3.0Cu – 0.5Mg | η – Zn, ϵ – CuZn ₅ , Mg ₂ Zn ₁₁ | [24] |
| | Zn – 3.0Cu – 1.0Mg | η – Zn, ϵ – CuZn ₅ , Mg ₂ Zn ₁₁ | [24] |
| Zn – Li | Zn – 2.0Li | Zn, α – LiZn ₄ | [47] |
| | Zn – 4.0Li | Zn, α – LiZn ₄ | [47] |
| | Zn – 6.0Li | Zn, α – LiZn ₄ | [47] |
| | Zn – Li | Zn, α – LiZn ₄ | [27] |
| Zn – Ag | Zn – 2.5Ag | η – Zn, ϵ – AgZn ₃ | [11] |
| | Zn – 5.0Ag | η – Zn, ϵ – AgZn ₃ | [11] |
| | Zn – 7.0Ag | η – Zn, ϵ – AgZn ₃ | [11] |

El efecto provocado por la adición de elementos aleantes, en materiales laminados en caliente se refleja en el aumento del “YS”, el “UTS” y el aumento del porcentaje de elongación respecto a su condición de colada. Sin embargo, al comparar el Zn puro con aleaciones de Zn bajo condición de laminación en caliente, la tendencia es a que las aleaciones presenten mayor “YS” y “UTS”, sin embargo, la magnitud en que éstos incrementan, así como aumento o disminución de la ductilidad depende del elemento aleante.

Entre las aleaciones que desafortunadamente no alcanzan los valores necesarios de resistencia, pero si mostraron una ductilidad sobresaliente, el sistema Zn – Ag bajo proceso termomecánico, con aumentos en el porcentaje de Ag se presentaron mejoras en el “YS” y “UTS”, mientras la ductilidad se mantiene relativamente constante [11], tal comportamiento es llamativo para un material metálico biodegradable

6.5.4. Procesos termomecánicos en aleaciones base Zn biodegradables

Un concepto importante en el campo de la ciencia de los materiales es la relación entre procesamiento, composición, microestructura y propiedades, ya que las diferentes técnicas de fabricación de aleaciones con determinada composición presentan diferentes microestructuras y por lo tanto modifican sus propiedades mecánicas. Las propiedades de menor resistencia y elongación de las aleaciones de Zn se presentan en condición de colada [28], y se mejoran mediante el uso de procesos termomecánicos, como la laminación en caliente [22].

Durante el trabajo en caliente la aparición de recuperación y recristalización determina la microestructura final y las buenas propiedades mecánicas de las aleaciones, pues se mejora especialmente el porcentaje de elongación [22,24,41,43] al redistribuir las partículas de la fase frágil [69], recristalizando dinámicamente los granos de Zn [24,45], refinando los tamaños de grano [41,43,45] y reduciendo la fracción en volumen del eutéctico [34].

Las propiedades de las aleaciones biodegradables base Zn, Fe y Mg reportadas en la literatura están resumidas en la Fig. 18, hierro y sus aleaciones poseen las propiedades mecánicas superiores, acercándose a las del acero inoxidable 316L. Las aleaciones base Mg muestran un amplio rango de ductilidad, pero resistencias a la tracción inferiores a 400MPa. Zn y sus aleaciones se encuentran en rangos intermedios de las aleaciones base Fe y base Mg, excepto la microaleación Zn–0.08Mg que presentó una resistencia a la tracción mayor a 600MPa, y el sistema Zn–0.2Mn que exhibió una ductilidad mayor a 70%. Las propiedades mecánicas de estos materiales deberían al menos ser comparables con las de titanio (Ti) puro.

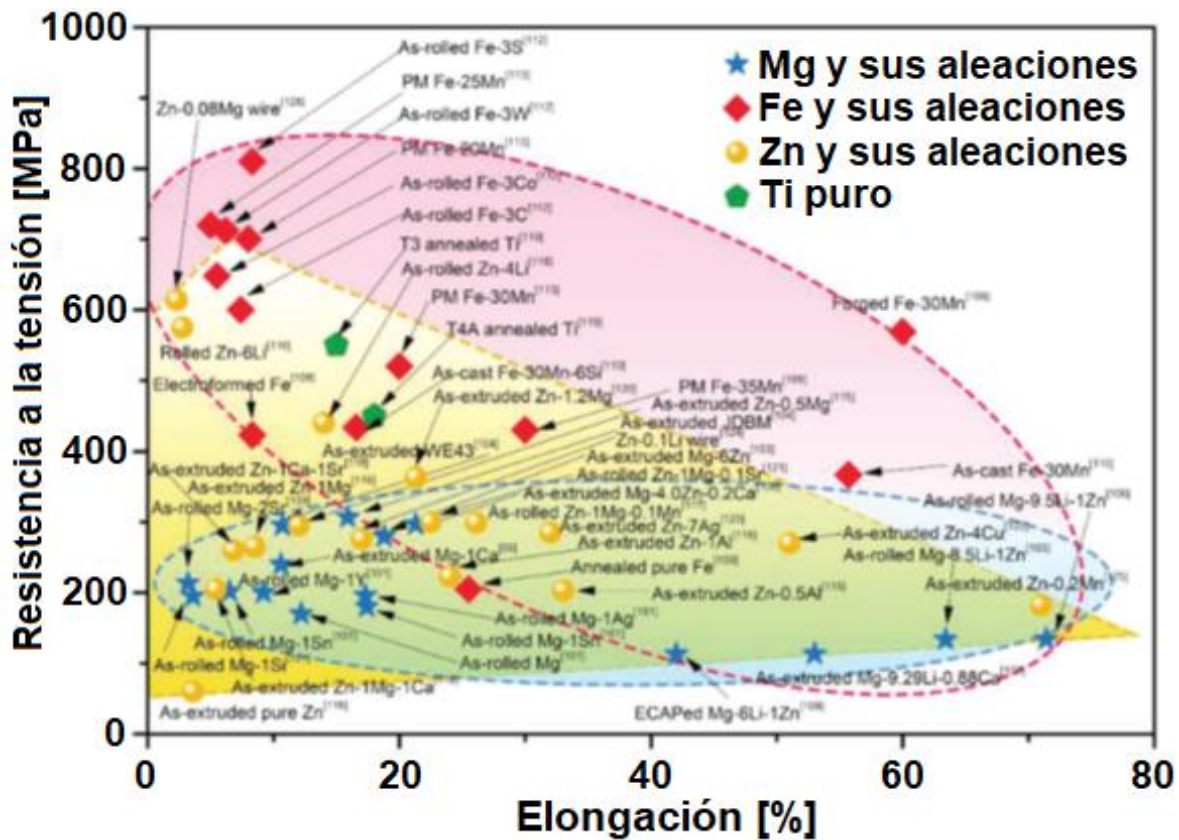


Figura 18. Gráfico de las propiedades mecánicas de aleaciones biodegradables base Mg, base Fe y base Zn en tensión en aire a temperatura ambiente [8].

6.6. Energía de falla de apilamiento

Es importante mencionar el concepto de energía de falla de apilamiento (γ_{SFE}) pues es un parámetro para conocer el modo de recristalización dinámica que sufre un material, ya que está relacionado con los mecanismos de deformación. La energía de falla de apilamiento está relacionada con la unión atómica en el material, y determina el grado en que las dislocaciones unitarias se disocian en dislocaciones parciales. Dicha disociación, que se promueve por un bajo valor de γ_{SFE} , dificultando el trepado y el deslizamiento cruzado de las dislocaciones, que son los mecanismos básicos responsables de la recuperación. La teoría de la dislocación, por lo tanto,

predice que los valores altos de γ_{SFE} deberían promover la recuperación dinámica de la dislocación [70].

Existen dos mecanismos básicos de deformación, deslizamiento y maclado, este mecanismo se relaciona al valor de γ_{SFE} . La tendencia a deformarse por maclado en metales FCC y BCC es predominante si los valores de γ_{SFE} van de medios (como el cobre $\sim 80 \text{ mJ/m}^2$) a altos (como el aluminio $\sim 170 \text{ mJ/m}^2$), además se incrementa si la temperatura de deformación es baja o la velocidad de deformación incrementa. En los metales HCP, la deformación comienza por deslizamiento, pero debido a que los sistemas de deslizamiento disponibles tienen esfuerzos cortantes, y los sistemas piramidales (o "c + a") que tienen valores altos de esfuerzos cortantes, el deslizamiento está casi siempre acompañado de maclado que es un modo de deformación importante. En la Tabla 6 se presentan más valores de energía de falla de apilamiento para algunos metales.

Tabla 6. Energía de falla de apilamiento de algunos metales [70].

| Metal | $\gamma_{SFE} [\text{mJ}/\text{m}^2]$ |
|-----------------|---|
| Zirconio | 240 |
| Aluminio | 166 |
| Zinc | 140 |
| Níquel | 128 |
| Magnesio | 125 |
| Cobre | 78 |
| Oro | 45 |
| Plata | 22 |
| Cobalto | 15 |

6.7. Recristalización

El término recristalización se usa comúnmente para describir el reemplazo de una microestructura de deformación por nuevos granos durante el recocido después de una deformación plástica en frío; esto se conoce como recristalización estática. Otro enfoque comúnmente empleado implica la producción de nuevos granos directamente durante, por ejemplo, laminación en caliente mediante el proceso de recristalización dinámica. Es importante enfatizar que la terminología de recristalización continua o discontinua es puramente fenomenológica, se refiere solo a la heterogeneidad espacial y temporal de la evolución microestructural y no implica ningún mecanismo específico de recristalización [70].

A su vez, la recristalización dinámica se clasifica en dos tipos, la recristalización dinámica discontinua (RDD) que tiene lugar durante el esfuerzo, siempre y cuando la temperatura sea superior a aproximadamente $0.5T_m$. Los nuevos granos aparecen en la deformación de nucleación y luego reemplazan la microestructura inicial por completo a deformaciones altas. Este proceso dinámico, implica una etapa de nucleación [70].

El mecanismo de recristalización dinámica continua (RDC), por otro lado, es bastante diferente, pues los nuevos granos se forman como resultado del aumento en la desorientación del límite de subgrano, provocada por la acumulación continua de las dislocaciones introducidas por la deformación. Los cambios en la microestructura están asociados con la formación continua de límites de alto ángulo debido a la acumulación de dislocaciones, hasta que casi todos los granos están delimitados por un límite de grano de alto ángulo. En la Tabla 7 se presenta un resumen de los parámetros, condiciones bajo las cuales ocurren la RDD y la RDC, así como características microestructurales provocadas por ambos tipos de recristalización.

Tabla 7. Comparación de los parámetros de recristalización dinámica continua (RDC) y discontinua (RDD) [71].

| | RDD | RDC |
|--|---|--|
| Condiciones: | | |
| ▪ Deformación | $\epsilon_c < 1$ | $\epsilon > 3$ |
| ▪ T/T_f | Mayor a 0.5 | 0-1 |
| ▪ γ_{SFE} | Baja a media | Baja a alta |
| Comportamiento de flujo: | | |
| ▪ C. de flujo de esfuerzo | Flujo estacionario seguido de uno o varios picos | Flujo pseudoestacionario seguido de endurecimiento por deformación gradual |
| ▪ Efecto de T/T_f o velocidad de deformación | Flujo térmicamente activado asistido por difusión en la red, resultando en apariencia de flujo reversible | Mezcla de comportamiento térmico y atérmico, resultando en apariencia de flujo irreversible |
| Microestructuras: | | |
| ▪ Sitios de nucleación y deformación crítica de nucleación (ϵ_c). | Núcleos formados en límite de grano; ϵ_c depende de temperatura, velocidad de deformación y tamaño de grano inicial. | Microcristales formados dentro de microbandas de corte. ϵ_c no depende de temperatura y velocidad de deformación. |

| | | | |
|---|--------------|---|--|
| Características de subestructuras de dislocación | de de | Subestructuras desarrolladas heterogéneamente, varían de grano a grano. | Granos ultra refinados rodeados de límites de grano de alto ángulo fuera de equilibrio. Dislocaciones homogéneas en subestructuras. |
|---|--------------|---|--|

Para resumir, los procesos discontinuos, ocurren de manera heterogénea en todo el material, de modo que pueden describirse formalmente en términos de etapas de nucleación y crecimiento, los fenómenos "discontinuos" incluyen crecimiento discontinuo de granos secundarios, recristalización primaria y crecimiento anormal de granos.

En contraste, los continuos pueden ocurrir de manera uniforme, de modo que las microestructuras evolucionan gradualmente sin nucleación identificable y etapas de crecimiento. Los fenómenos "continuos" incluyen la recuperación por crecimiento de granos secundarios, recristalización continua y crecimiento normal de granos. Por ello se dice que la terminología continua – discontinua es puramente fenomenológica, ya que no implica la operación algún mecanismo en particular [71].

7. Metodología de trabajo.

7.1. Fabricación de aleaciones Zn – Ag – Mg.

En el presente estudio, las composiciones de las aleaciones ternarias fueron elegidas de acuerdo con las características cristalográficas y/o mecánicas reportadas para distintos sistemas de aleación, tales como: Zn – Mg, Zn – Ag [6] y Mg – Zn – Ag [72].

Los materiales de partida que se utilizaron para la fabricación de los sistemas de aleación propuesto son Zn (99.99%), Ag (99.99%) y Mg (99.99%). Todos los sistemas de aleación fueron procesados en un horno de inducción bajo una atmosfera inerte de argón (Ar). Se utilizaron crisoles de alúmina para evitar la contaminación durante la fusión de las aleaciones.

Las composiciones químicas bajo estudio se presentan en Tabla 8, y una ubicación propuesta en el diagrama de fases para el sistema Zn – Ag se indica en la Fig. 19, a manera de simplificación, puesto que el sistema ternario Zn – Ag – Mg no está reportado.

Tabla 8. Composiciones nominales bajo estudio.

| Muestras | Composición (% en peso) | | |
|------------------------|--------------------------------|------|-----|
| | Zn | Ag | Mg |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg | 94.5 | 5.0 | 0.5 |
| Zn-10.0Ag-1.0Mg | 89.0 | 10.0 | 1.0 |
| Zn | 100.0 | 0.0 | 0.0 |

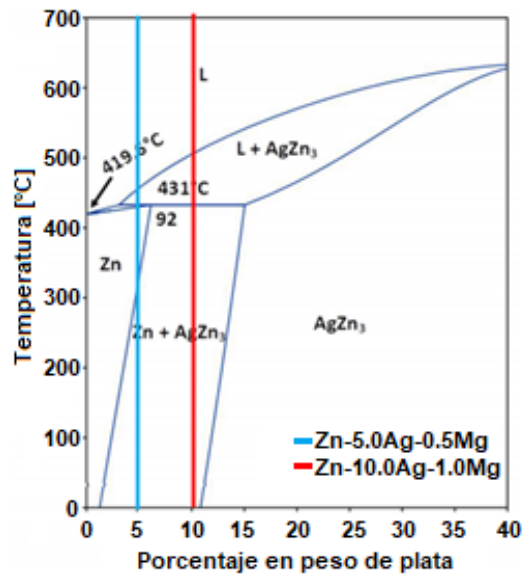


Figura 19. Composiciones bajo estudio ubicadas en el diagrama de fases Zn – Ag.

Para la colada se utilizó un molde de acero de sección cuadrada para producir placas con las siguientes dimensiones: 10cm de ancho por 10cm de largo y 1cm de alto. Para cada aleación (Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-5.0Ag-0.5Mg), los materiales de partida (Zn, Ag y Mg) se colocaron en crisoles de alúmina y fueron fundidos en un horno de inducción con cámara de vacío bajo una atmósfera protectora de Ar, dicho proceso se ilustra en la Fig. 20.

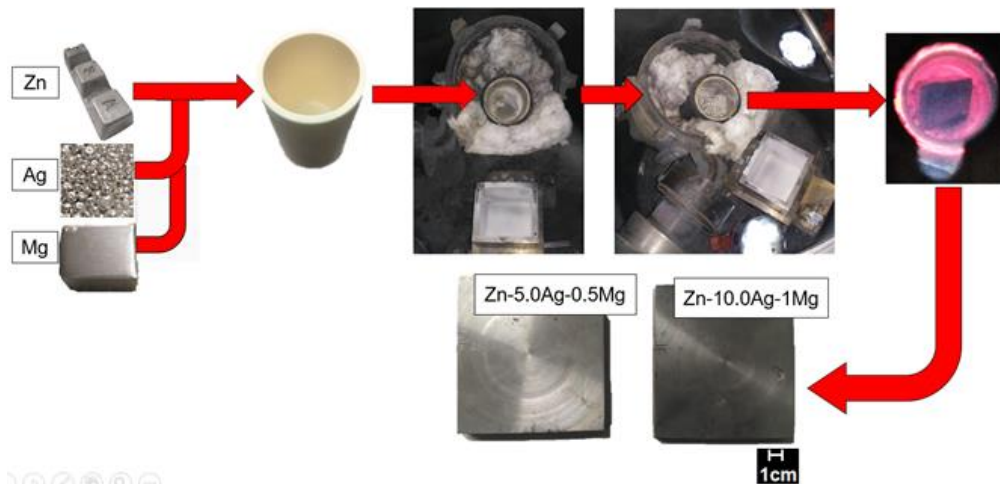


Figura 20. Esquema del proceso fusión – solidificación.

7.2. Laminación en caliente.

Las placas de condición de colada de ambas composiciones (Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg) y de Zn puro (utilizado como estándar de referencia) se cortaron para someterlas a laminación unidireccional (LUD) en caliente y laminación cruzada (LC) en caliente. En ambos casos, antes de cada paso de laminación, la muestra se llevó a 400°C durante 2 minutos. La laminación cruzada consistió en pasos alternados en dos direcciones de laminación, rotando la placa 90° en el plano de laminación (Fig. 21).

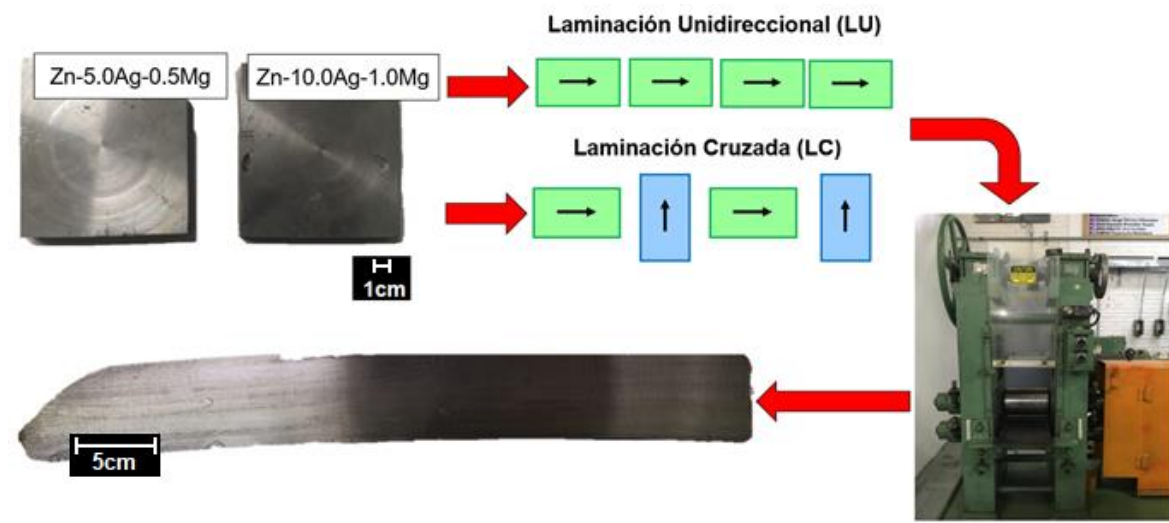


Figura 21. Esquema del proceso de laminación.

La laminación se llevó a cabo en una máquina FENN 5 – MILL hasta alcanzar un porcentaje de reducción del 80%, determinado con la ecuación (1) desde un espesor inicial de 1cm hasta un espesor final de 0.2cm.

$$\%r = \left(\frac{h_i - h_f}{h_i} \right) (100) \quad (1)$$

Donde:

h_i = Espesor inicial de la placa

h_f = Espesor final de la placa

$\%r$ = Porcentaje de reducción

Los parámetros de laminación bajo los que se trabajaron se presentan a continuación:

$$v = \text{Velocidad de laminación} = 0.0665 \text{ms}^{-1}$$

$$R = \text{Radio de rodillos} = 0.0635 \text{m}$$

$$\varepsilon_{eq} = \text{Deformación equivalente} = 1.858$$

$$\dot{\varepsilon} = \text{Velocidad de deformación} = 4.923 \text{s}^{-1}$$

La deformación equivalente se determinó con la ecuación (2) y la velocidad de deformación con la ecuación (3).

$$\varepsilon_{eq} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left(1 - \frac{\%r}{100} \right) \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{\sqrt{R(h_i - h_f)}} \ln \left(\frac{h_i}{h_f} \right) \quad (3)$$

7.3. Caracterización microestructural.

La identificación de las fases presentes en las aleaciones en condición de colada y posterior a LUD y LC se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro SIEMENS (D – 5000) con radiación $K\alpha - \text{Cu}$ (1.5418 Å). Con los difractogramas obtenidos se determinaron las distancias interplanares d_{hkl} empleando la ley de Bragg (4) posteriormente se calcularon los parámetros de red de las fases hexagonales con la ecuación (5) y para las fases cúbicas se utilizó la ecuación (6).

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda_{Cu} \quad (4)$$

Donde:

$$d_{hkl} = \text{Distancia interplanar}$$

$$\theta = \text{Señal correspondiente a cada plano en el difractograma} = \frac{2\theta}{2}$$

$$\lambda_{Cu} = \text{Longitud de onda de la radiación de cobre} = 1.5418 \text{Å}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (6)$$

La caracterización microestructural e identificación espacial de las fases se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis, empleando un equipo SEM – JSM JEOL7600F acoplado a un sistema espectroscopía de rayos – X de energía dispersiva (EDS). Las muestras de análisis (condición de colada y laminación), correspondieron a cortes en la sección transversal. Posterior al corte, las superficies se desbastaron con papel lija de tamaño de grano grueso a fino de un grado 80 hasta 2000, y al final con una suspensión fina de alúmina (1µm) para lograr una superficie de acabado espejo. El ataque químico se realizó con una solución 60vol.%HNO₃ + 40vol.% de alcohol etílico, exponiendo cada muestra por inmersión de 2 a 5 segundos dependiendo la composición de la muestra.

7.4. Caracterización mecánica.

Se llevaron a cabo por triplicado, pruebas de tensión de las placas en condición de colada, LUD y LC, empleando muestras de 10cm de longitud de acuerdo con especificaciones de la ASTM E8 – 04 [66], en el caso de las placas sometidas a laminación (LUD y LC), los ensayos de tensión se realizaron con probetas orientadas en dirección al último paso de laminación para una primera comparación.

Posteriormente, en una segunda caracterización, con el fin de estudiar la isotropía de las propiedades mecánicas de la placa con LUD y la placa con LC, se realizaron más ensayos de tensión a las placas laminadas, pero en tres diferentes direcciones: dirección de laminación 1 (DL1), en dirección a 45° y dirección de laminación 2 (DL2). Para visualizar dichas orientaciones de las probetas de tensión, en la Fig. 22 se ilustra el plano de laminación, donde DL1 corresponde a la dirección del último paso de laminación tanto como para LUD como para LC.

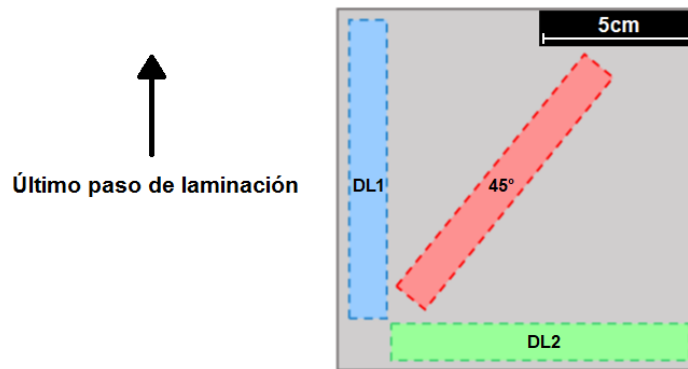


Figura 22. Esquema para las probetas de tensión en las placas de laminación.

Todas las probetas se llevaron al punto de fractura a temperatura ambiente a una velocidad de desplazamiento de 0.05mm/min y a una velocidad de deformación de $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, utilizando una máquina de ensayos universales (INSTRON – 1125). Finalmente, se examinaron las fracturas de las probetas de tensión con un microscopio electrónico de barrido JEOL – 7600f, operado con un voltaje de aceleración de 20kV.

En la Fig. 23, se muestra el orden en que se caracterizaron las muestras y los equipos utilizados para llevar a cabo las distintas técnicas mediante las cuales se obtuvieron los resultados reportados en este trabajo.

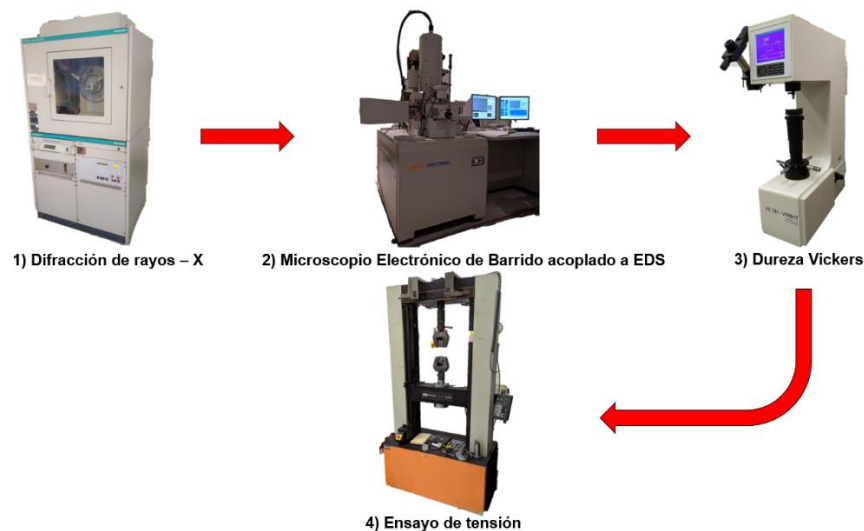


Figura 23. Equipo utilizado para la caracterización.

Los difractogramas de rayos-X indexados se presentan en la Fig. 24. Donde se identificó la fase hexagonal η -Zn del grupo espacial P63/mmc (194). Los picos más intensos corresponden a los planos cristalinos (101) y (100) presentes en todas las muestras a valores de ángulo 2θ de 43.23 y 39.09 . Sin embargo, otras orientaciones cristalinas aparecen debido al procesamiento realizado.

En condición de colada (Figs. 24a y b) y LC (Figs. 24e y f) se ve un favorecimiento en orientación en los planos (103) y (112) a valores de ángulo 2θ de (70.12) y (82.11), mientras que en LUD (Figs. 24c y d) favorece la orientación (102) a un valor 2θ de 54.38.

Se evidencia, además, la presencia de la fase hexagonal AgZn del grupo espacial P – 3 (147), en condición de colada (Figs. 24a y b) las orientaciones preferenciales son (300), (310) y (420) a valores de ángulo 2θ de 41.04, 49,77 y 76.37. Mientras que en LUD (Figs. 24c y d) favorecen las orientaciones en los planos (510) y (511), a valores de ángulo 2θ de 81.17 y 89.71. En cambio, en LC (Figs. 24e y f) favorece solamente la orientación en el plano (420) a un valor 2θ de 76.37. En esta fase ocurre algo interesante, pues se logra identificar AgZn, pero ahora con una estructura FCC del grupo espacial Pm – 3m (221). Se identificó en LC (Figs. 24e y f) con orientaciones en los planos (110), (200) y (220) a valores de ángulo 2θ de 40.43, 58.49 y 87.41. Esta fase también se identificó en la muestra Zn-10.0Ag-1.0Mg bajo LUD (Fig. 24d) con orientación en el plano (100) a un valor 2θ de 40.43. La identificación de planos correspondientes a la estructura FCC de la fase AgZn, indica que el procesamiento termomecánico está induciendo el cambio de estructura cristalina debido a los esfuerzos aplicados.

Adicionalmente, se confirma la presencia de la fase hexagonal AgZn₃ del grupo espacial P63/mmc (194) en condición de colada (Figs. 24a y b) favoreciendo las orientaciones de los planos (100) y (110) en valores de ángulo 2θ de 36.93 y 66.6, y para LUD (Figs. 24 a y b) se favorece la orientación del plano (101) a un valor de ángulo 2θ de 42.27.

Se observa una tendencia en picos de las fases AgZn y AgZn_3 a presentar una mayor intensidad en el sistema Zn-10.0Ag-1.0Mg (Figs. 24b, d y f) por el incremento del contenido de dichas fases con respecto a Zn-5.0Ag-0.5Mg .

Respecto a las fases ternarias por primera vez reportadas, para el sistema Zn-5.0Ag-0.5Mg en condición de colada (Fig. 24a) se presentan tres picos para la fase determinada como $\text{Zn}_{95}\text{Ag}_3\text{Mg}_2$ en cambio para Zn-10.0Ag-1.0Mg (Fig. 24b) se identificaron cuatro picos para el compuesto determinado como $\text{Zn}_{43}\text{Ag}_{55}\text{Mg}_2$. Posterior a LC, en la aleación Zn-5.0Ag-0.5Mg (Fig. 24e) se determinó la fase $\text{Zn}_{95.15}\text{Ag}_{3.7}\text{Mg}_{1.15}$ en seis picos y en el sistema Zn-10.0Ag-1.0Mg (Fig. 24f) se determinó la fase $\text{Zn}_{85.95}\text{Ag}_{9.65}\text{Mg}_{4.4}$ en diez picos. Por último, en el caso de LUD de la aleación Zn-5.0Ag-0.5Mg (Fig. 24c) se determinó la fase $\text{Zn}_{82}\text{Ag}_{17}\text{Mg}$ en seis picos y para la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg (Fig. 24d) se determinó la fase $\text{Zn}_{88.5}\text{Ag}_9\text{Mg}_{2.5}/\text{Zn}_{85}\text{Ag}_{11}\text{Mg}_4$ en once picos.

La tendencia observada para la condición de colada, LUD y LC es un aumento en el número de señales y contenidos estequiométricos de Ag y Mg en las fases ternarias identificadas, debido al aumento del 5.0% a 10.0% en peso de Ag y del 0.5% a 1.0% en peso de Mg respectivamente para los sistemas Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg . Tal tendencia es similar a la reportada en [11,55] donde se observó un aumento de picos de la fase $\epsilon - \text{AgZn}_3$ en los difractogramas, se le atribuye al incremento del porcentaje de Ag en la matriz de Zn.

El efecto del proceso termomecánico realizado es evidente, debido a la aparición de nuevas fases ternarias no reportadas indicadas como “(*)” en las Figs. 24a, b, c, d, e y f, habrá modificaciones en las propiedades mecánicas del material, como se verá adelante.

8.1.1. Parámetro de red.

La información obtenida por difracción de rayos X, permite determinar los parámetros de red para las fases identificadas. En las Tablas 9, 10, 11 y 12 se presentan los parámetros de red correspondientes a las fases presentes en las muestras de estudio.

Tabla 9. Parámetros de red “a” y “c” de la fase hexagonal η – Zn en las distintas condiciones.

| η – Zn | a [Å] | c [Å] |
|-------------------------------|--------------|--------------|
| <i>Valores teóricos</i> | | |
| | 2.665 | 4.947 |
| <i>Valores experimentales</i> | | |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (CC) | 2.6608 | 4.762 |
| Zn-10.0Ag-1.0Mg (CC) | 2.6569 | 4.7564 |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LUD) | 2.672 | 4.9989 |
| Zn-10.0Ag-1.0Mg (LUD) | 2.6819 | 4.8548 |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LC) | 2.6680 | 4.8467 |
| Zn-10.0Ag-1.0Mg (LC) | 2.6859 | 4.9749 |

Tabla 10. Parámetros de red “a” y “c” de la fase hexagonal AgZn en las distintas condiciones.

| AgZn | a [Å] | c [Å] |
|----------------------------------|-------------|---------------|
| <i>Valores teóricos</i> | | |
| | 7.63 | 2.8295 |
| <i>Valores experimentales</i> | | |
| Zn – 5.0Ag – 0.5Mg (CC) | 7.6062 | 4.6811 |
| Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (CC) | 7.5351 | 2.8332 |
| Zn – 5.0Ag – 0.5Mg (LUD) | 7.6012 | 3.4461 |
| Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (LUD) | 7.6205 | 2.7675 |
| Zn – 5.0Ag – 0.5Mg (LC) | 7.6602 | * |
| Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (LC) | 7.6731 | * |

Tabla 11. Parámetros de red “a” de la fase cúbica AgZn a distintas condiciones.

| AgZn | a [Å] |
|----------------------------------|-------------|
| <i>Valor teórico</i> | |
| | 3.15 |
| <i>Valores experimentales</i> | |
| Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (LUD) | 3.1036 |
| Zn – 5.0Ag – 0.5Mg (LC) | 3.0885 |
| Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (LC) | 3.1204 |

Tabla 12. Parámetros de red “a” y “c” de la fase hexagonal $AgZn_3$ en las distintas condiciones.

| AgZn₃ | a [Å] | c [Å] |
|----------------------------------|---------------|---------------|
| <i>Valores teóricos</i> | | |
| | 2.8227 | 4.4274 |
| <i>Valores experimentales</i> | | |
| Zn – 5.0Ag – 0.5Mg (CC) | 2.7808 | 5.7209 |
| Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (CC) | 2.7194 | 4.5302 |
| Zn – 5.0Ag – 0.5Mg (LUD) | 2.8231 | 3.6796 |
| Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (LUD) | * | * |
| Zn – 5.0Ag – 0.5Mg (LC) | * | * |
| Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (LC) | * | * |

*Indica los casos en los que no fue posible determinar el parámetro de red por falta de picos necesarios para realizar los cálculos.

En la fase hexagonal η -Zn, en condición de colada, los parámetros de red “a” y “c” 2.6608Å y 4.762Å para Zn-5.0Ag-0.5Mg, 2.6569Å y 4.7564Å para Zn-10.0Ag-1.0Mg, están por debajo de los valores teóricos, 2.665Å y 4.947Å.

Para la fase hexagonal AgZn, en condición colada, el parámetro de red “a” de 7.6062Å para Zn-5.0Ag-0.5Mg y 7.5351Å para Zn-10.0Ag-1.0Mg están por debajo del valor teórico 7.63Å. Respecto al el parámetro “c” de 4.6811Å para Zn- 5.0Ag-0.5Mg y 2.8332Å para Zn-10.0Ag-1.0Mg, son superiores al valor teórico 4.9467Å.

Respecto a la fase hexagonal $AgZn_3$, en condición de colada, el parámetro “a” de 2.7808Å y 2.7194Å para Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg es inferior que el valor teórico 2.8227Å, y el parámetro “c” de 5.7209Å y 4.5302Å para Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg son mayores al valor teórico 4.4274Å.

Por lo tanto, en condición de colada las fases hexagonales η -Zn, AgZn y AgZn₃ tienden a presentar el parámetro “a” menor a, que los valores teóricos, sólo η -Zn presenta además el parámetro “c” inferior al teórico.

El análisis se realizará tomando como referencia los parámetros de red en condición de colada:

La fase hexagonal η -Zn, mediante LUD aumenta el valor del parámetro “a” y “c” a valores de 2.672Å y 4.9989Å en el sistema Zn-5.0Ag-0.5Mg, y a valores de 2.6819Å y 4.8548Å en Zn-10.0Ag-1.0Mg. Mediante LC también aumenta el parámetro “a” y “c” a valores de 2.6680Å y 4.8467Å en el sistema Zn-5.0Ag-0.5Mg, y a valores de 2.6859Å y 4.9749Å en Zn-10.0Ag-1.0Mg

Para la fase hexagonal AgZn en el sistema Zn-5.0Ag-0.5Mg el parámetro “a” bajo LUD de 7.6062Å y LC de 7.6012Å permanece casi constante respecto al valor 6.062Å determinado en condición de colada, el parámetro “c” en LUD se contrae a un valor de 3.4461Å respecto al valor 4.6811Å en condición de colada. En cambio, el sistema Zn-10.0Ag-1.0Mg el parámetro “a” aumenta a valores de 7.6205Å con LUD y a 7.6731Å respecto al valor 7.5351Å en condición de colada, el parámetro “c” también se contrae con LUD a un valor de 2.7675Å respecto al valor 2.8383Å en condición de colada.

Respecto a la fase AgZn₃ en Zn-5.0Ag-0.5Mg bajo LUD, con un parámetro “a” de 2.8231Å, mayor al valor 2.7808Å en condición de colada, y el parámetro “c” de 3.6796Å, menor al valor 5.7209Å en condición de colada. En las demás muestras no se identificó la fase AgZn₃, pero si la fase FCC AgZn con valores “a” de 3.1036Å, 3.0885Å y 3.1204Å en las muestras Zn-10.0Ag-1.0Mg con LUD, Zn-5.0Ag- 0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg bajo LC, los tres, inferiores al valor teórico 3.15Å.

Por lo tanto, es evidente que LUD y LC provocan un incremento del parámetro “a” en las fases hexagonales $\eta - \text{Zn}$, AgZn y AgZn_3 respecto a su condición de colada, sólo en la fase $\eta - \text{Zn}$ se genera un aumento tanto en el parámetro de red “a” como en el “c”.

Los parámetros de red determinados para las fases, por lo tanto, es de utilidad para conocer como ha afectado la LUD y la LC respecto a la condición de colada, en la estructura cristalina de las fases, una disminución de los parámetros indica una contracción de la red, y un aumento indica una relajación de la red, lo cual repercutirá en las propiedades mecánicas.

8.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

8.2.1. Condición de colada

Las Figs. 25, 26, y 29 presentan las microestructuras y los correspondientes análisis químicos puntuales como se indicó en la metodología.

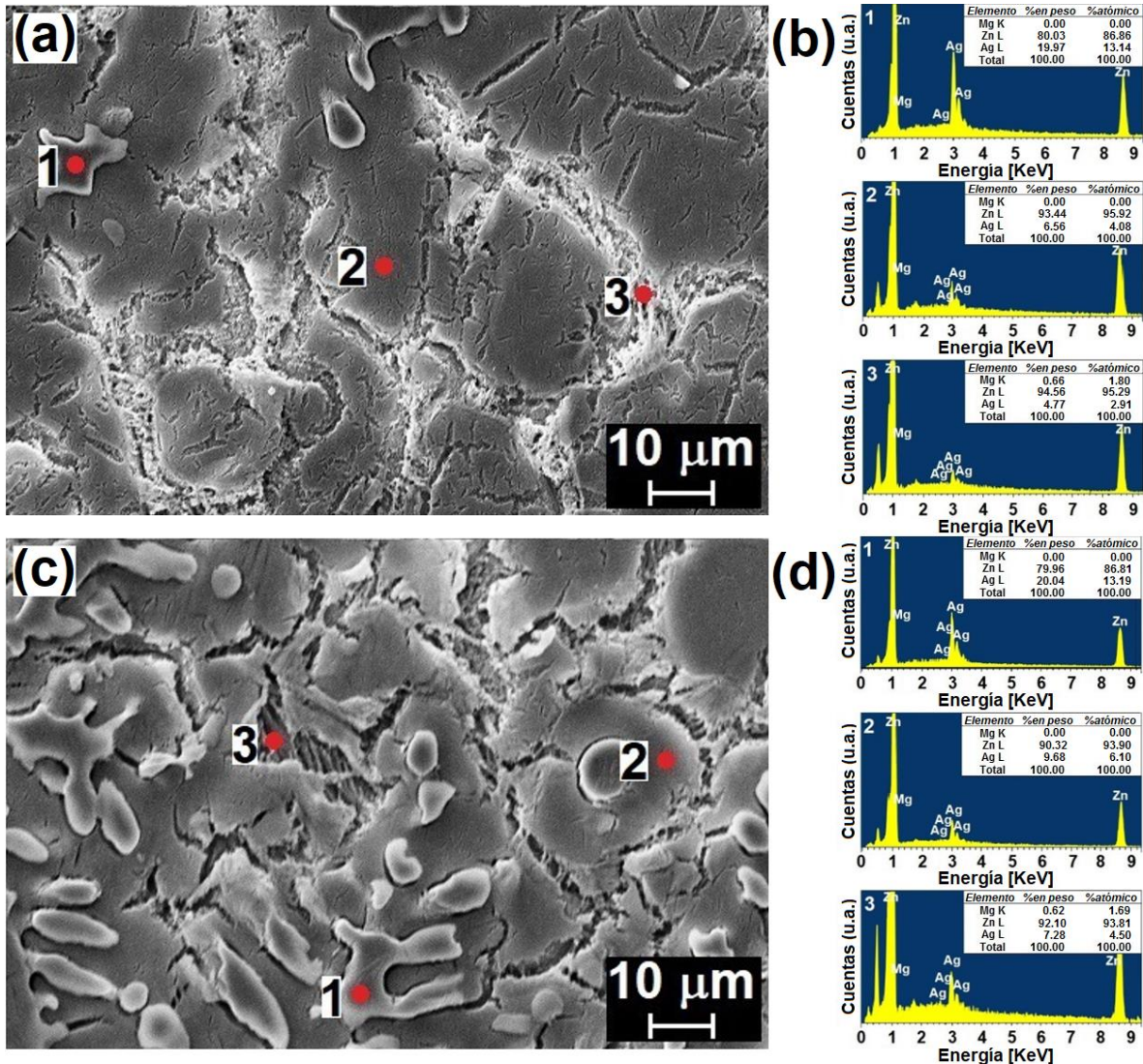


Figura 25. Microestructura de la aleación ternaria en condición de colada:

(a) Zn-5.0Ag-0.5Mg y (b) microanálisis en los tres puntos señalados;

(c) Zn-10.0Ag-1.0Mg y (d) microanálisis en los tres puntos señalados

Para los dos sistemas de aleación propuestos, en condición de colada (Figs. 25a – c), mediante los microanálisis realizados (Figs. 25b y d) es posible verificar que la microestructura consiste en: (1) una fase primaria AgZn que forma dendritas equiaxiales, (2) una fase interdendrítica AgZn₃, (3) estructuras eutécticas que contienen Zn, Ag y Mg, en una matriz $\eta - \text{Zn}$.

Las fases identificadas como $\eta - \text{Zn}$, y $\epsilon - \text{AgZn}_3$ también fueron encontradas en estudios previos, en condición de colada reportan una microestructura que consiste en una fase primaria $\eta - \text{Zn}$ y una fase AgZn₃ que forma dendritas [11,55]. En cambio, en las microestructuras de este estudio, la fase que forma dendritas es la solución sólida AgZn, que se encuentra rodeada de una segunda solución sólida AgZn₃ y eutéctico ternario, en una matriz de $\eta - \text{Zn}$. De forma similar a los estudios mencionados, el aumento en la fracción en volumen de la fase dendrítica es debido al incremento del 5.0 al 10.0% en peso de Ag y, de manera análoga, el aumento en el contenido de Ag y Mg conllevan a una mayor fracción en volumen del eutéctico ternario. En la Fig. 25 a y b, la fase interdendrítica (AgZn₃) no presenta una tonalidad homogénea, tiende a observarse una difuminación de un tono oscuro a claro hacia sus límites, un efecto parecido fue observado por Sikora et. al [11], un sombreado rodea a las dendritas, indicaron la probabilidad de que dichas áreas sean una solución sólida de Zn enriquecida con Ag resultante de la reacción peritética, es decir, la plata no se distribuyó homogéneamente a través de la matriz durante el enfriamiento desde la temperatura de fusión. Por lo tanto, es posible que el mismo fenómeno ocasione el sombreado presentado en las aleaciones ternarias estudiadas.

8.2.2. Condición de laminación

Para estudiar la recristalización de las aleaciones ternarias es importante clasificar el modo de recristalización que puede presentarse de acuerdo con las condiciones experimentales y del material base. Una primera distinción, debido a que la nucleación y crecimiento de grano ocurren directamente durante el trabajo en caliente, se trata de recristalización dinámica. Mismo que se clasifica en recristalización dinámica continua (RDC) y la recristalización dinámica discontinua (RDD), con base en la Tabla 7 los parámetros reportados para RDC consisten en: entre 0 – 1, energía de falla de apilamiento de baja a alta, en estos rangos se encuentran los trabajados en la parte experimental (páginas 51-52), además la energía de falla de apilamiento del elemento base Zn es de 140 mJ/m² (considerada alta), por lo tanto el modo de recristalización ocurre a través de recristalización dinámica continua.

En la microestructura del Zn deformado, está reportado que la formación de bandas de corte comienza en el rango de deformación $0.2 < \epsilon < 0.5$ y se detectan solo por la presencia de bandas de granos recristalizados muy pequeños que delimitan sus posiciones. Por lo tanto, es sabido que la recristalización sigue al cizallamiento en este metal de bajo punto de fusión [70].

8.2.2.1. Laminación Unidireccional

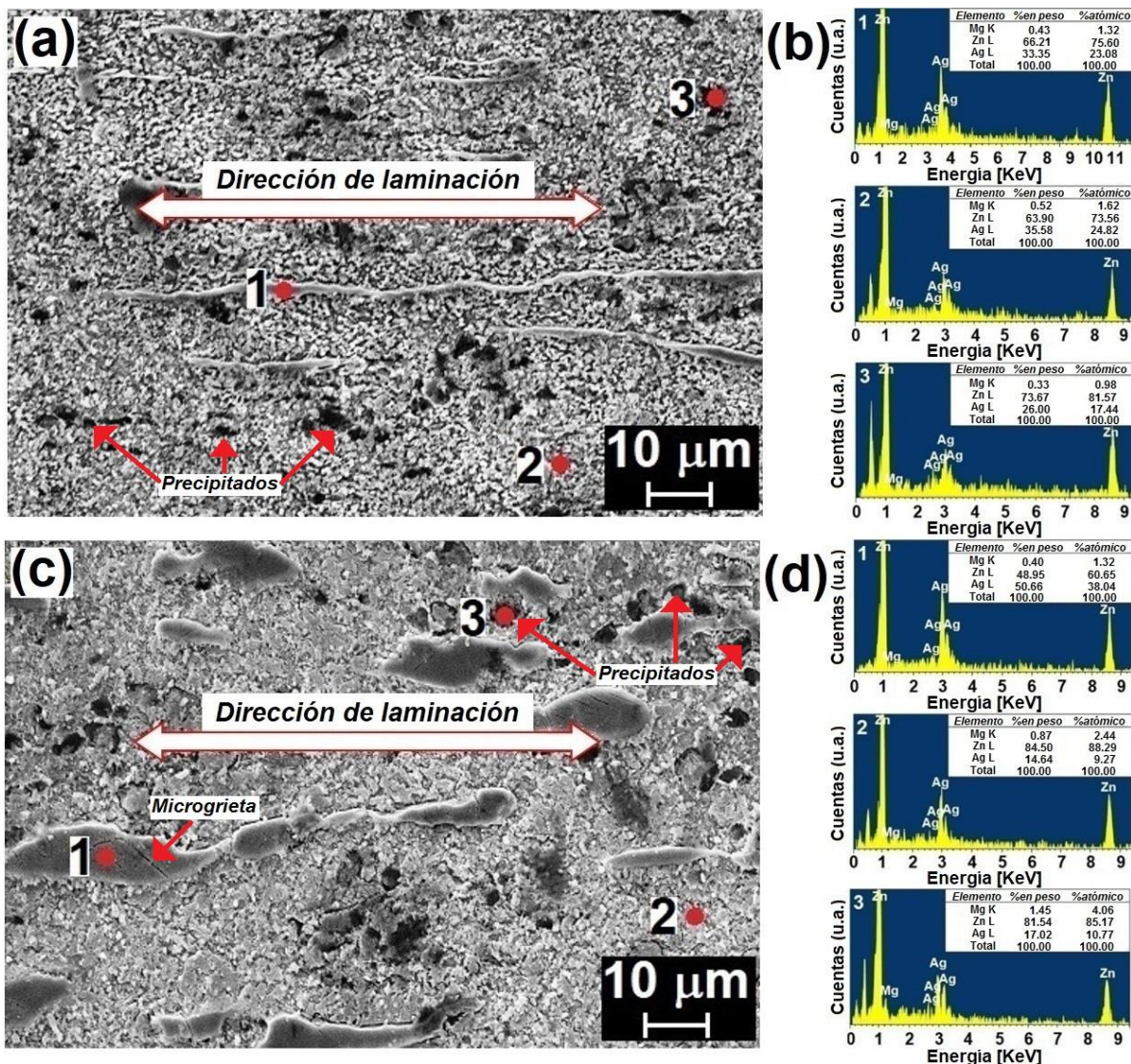


Figura 26. Microestructura de la aleación ternaria en LUD:

(a) Zn-5.0Ag-0.5Mg y (b) microanálisis en los tres puntos señalados;

(c) Zn-10.0Ag-1.0Mg y (d) microanálisis en los tres puntos señalados.

Para ambos sistemas de aleación propuestos bajo LUD, mediante los microanálisis realizados (Figs. 26b y d) y las microestructuras (Figs. 26a y c) es posible verificar que la fase dendrítica AgZn logra romperse, ahora se observan fragmentos

deformados a lo largo de la dirección de laminación como se indican con flechas blancas en la Figs. 26a y c, con un espesor medio de $1.62\mu\text{m}$ y $5.08\mu\text{m}$ para Zn – 5.0Ag – 0.5Mg y Zn – 10.0Ag – 1.0Mg respectivamente. La diferencia en el espesor de los fragmentos se debe a la mayor fracción en volumen de la fase AgZn que posee Zn – 10.0Ag – 1.0Mg, en su espesor se logran definir microgrietas que atraviesan con ángulos agudos respecto al plano de laminación, esto se debe a esfuerzos de cizalla que ocurren durante la laminación.

Adicionalmente, hay una disminución de las estructuras eutécticas, pues ya no hay una distinción clara entre el eutéctico y la fase AgZn_3 debida a la gran refinación granular distribuida a lo largo de la matriz $\eta - \text{Zn}$.

Se presentan, además, colonias de precipitados oscuros con una morfología irregular señalados en las Figs. 26a y c, para el sistema Zn – 5.0Ag – 0.5Mg de un tamaño de $\sim 2\mu\text{m}$ identificados como $\text{Zn}_{82}\text{Ag}_{17}\text{Mg}$ mientras que para el sistema Zn – 10.0Ag – 1.0Mg es de $\sim 3\mu\text{m}$ identificados como $\text{Zn}_{88.5}\text{Ag}_9\text{Mg}_{2.5}/\text{Zn}_{85}\text{Ag}_{11}\text{Mg}_4$, con una ligera orientación a la dirección de deformación.

Por lo tanto, LUD genera el rompimiento de la estructura de colada, con una deformación en dirección de laminación, un refinamiento de la microestructura e induce la formación de precipitados ternarios.

8.2.2.2. Mecanismo de recristalización en LUD

Dado que la deformación se realiza en una sola dirección, los esfuerzos se concentran a lo largo de la misma sección, el mecanismo propuesto según las condiciones experimentales, es recristalización dinámica geométrica, la cual ocurre con reducciones en la sección transversal, por ejemplo, laminado en caliente [70], en la Fig. 27 se esquematiza dicho mecanismo.

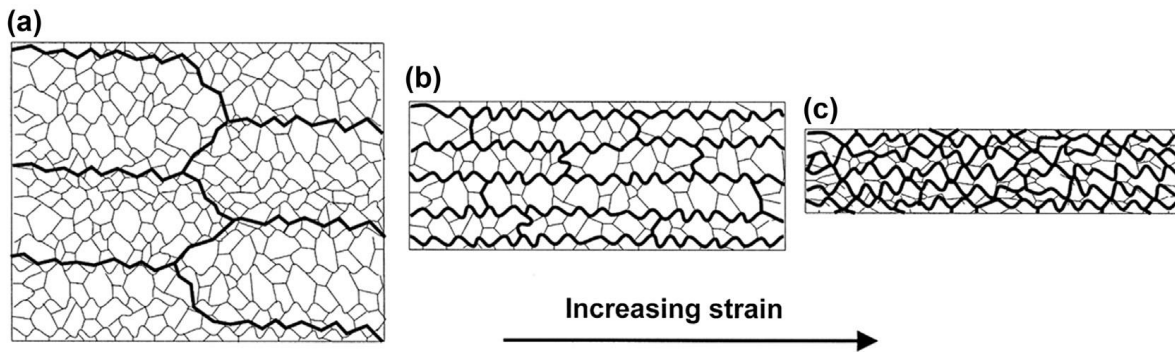


Figura 27. Recristalización dinámica geométrica, a medida que avanza la deformación, los límites de grano de alto ángulo serrados (líneas gruesas) se acercan, aunque el tamaño de grano secundario permanece aproximadamente constante, hasta que los límites de grano de alto ángulo impactan, resultando en una microestructura de límites principalmente de ángulo alto [70].

En los primeros pasos de laminación los granos originales se deforman, volviéndose estrechos en la sección que se reduce el espesor de la placa y alargándose en dirección de la laminación, esto forma serraciones (Fig. 28).

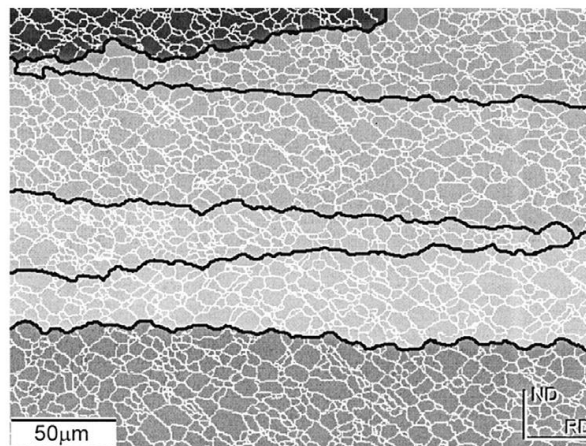


Figura 28. Microestructura en el plano ND-RD de Al – 0.1%Mg deformado en compresión de deformación plana a 350°C, $\epsilon = 1$, $\dot{\epsilon} = 0.25$. Se muestran los límites serrados (negro) [70].

Al continuar con la deformación mediante más pasos de laminación, el grano original se sigue alargando hasta que eventualmente a mayores deformaciones habrá una interpenetración de los límites de grano serrados, lo que dará como resultado una microestructura de pequeños granos equiaxiales. Aunque en las microestructuras estudiadas no es posible distinguir los subgranos del límite de grano original, el mecanismo también está respaldado por la distribución de los precipitados oscuros, ya que los límites de grano iniciales al haber interpenetrado entre sí, evitan que los precipitados se formen en colonias alineadas sobre el límite de grano en dirección de la laminación (como sí se presentan en LC), sino están relativamente dispersos a lo largo de la microestructura, con una mínima tendencia a estar orientados en dirección de la laminación.

Por lo tanto, las características microestructurales de las aleaciones ternarias propuestas bajo LUD permiten inferir un proceso de recristalización dinámica geométrica.

8.2.2.3. Laminación cruzada

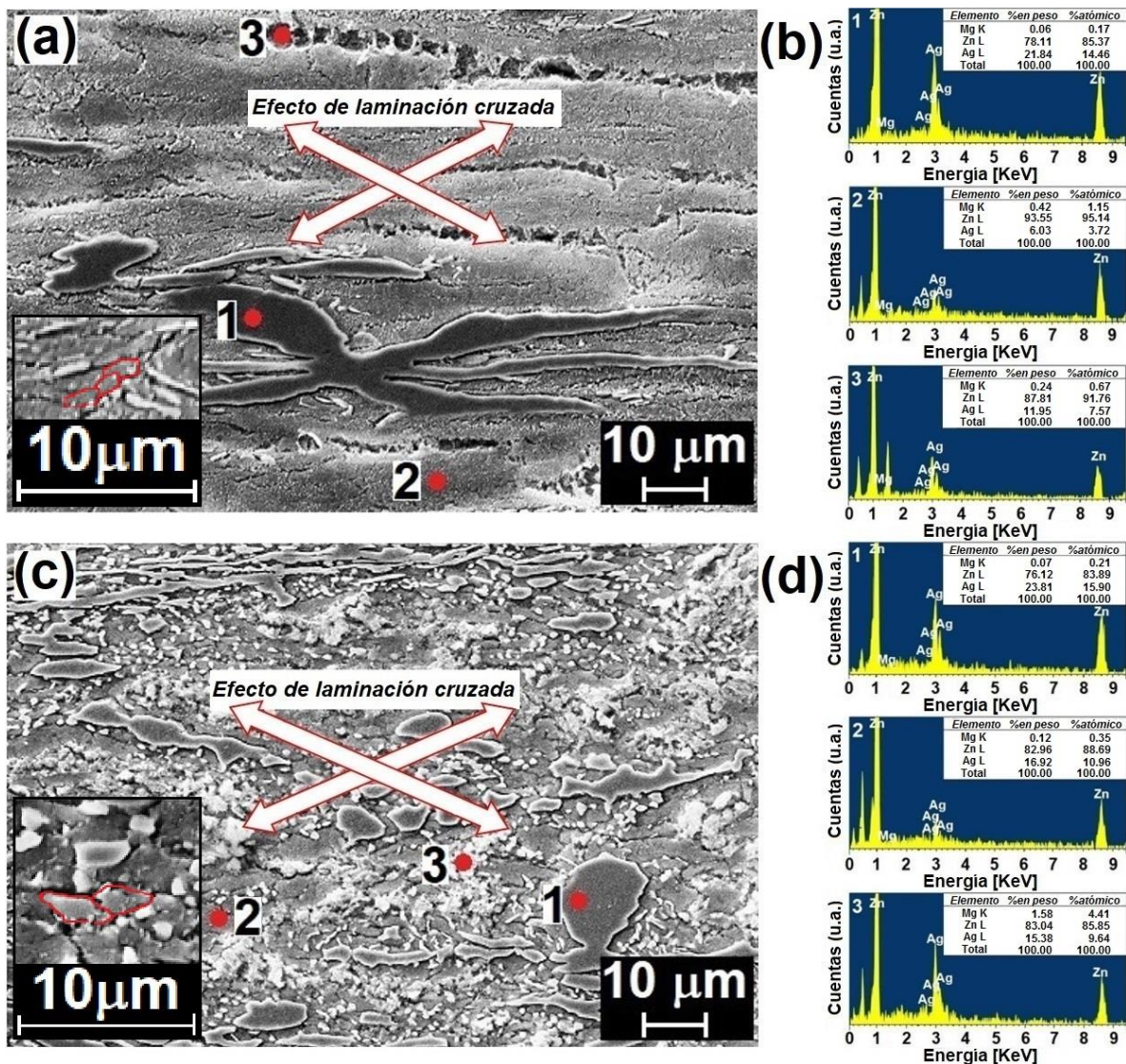


Figura 29. Microestructura de la aleación ternaria en laminación cruzada: (a) Zn-5.0Ag-0.5Mg y (b) microanálisis en los tres puntos señalados; (c) Zn-10.0Ag-1.0Mg y (d) microanálisis en los tres puntos señalados.

En ambos sistemas de aleación propuestos bajo LC, mediante los microanálisis realizados (Figs. 29b y d) y las microestructuras (Figs. 29a y c) también es posible verificar que la fase dendrítica AgZn logra romperse, pero ahora con un patrón

cruzado como se indica con flechas en las Figs. 29a y c, este patrón logra percibirse a mayores aumentos como bandas de granos recristalizados que se alinean en planos inclinados a la dirección de laminación, tal característica es propia de las bandas de corte [70]. En Zn – 5.0Ag – 0.5Mg dicho efecto es muy evidente, se puede ver que, una dendrita de la fase AgZn se ha deformado adquiriendo el patrón cruzado (Fig. 29a). En cambio, en Zn – 10.0Ag – 1.0Mg (Fig. 29b) que posee una mayor fracción en volumen de AgZn, ocurre una segmentación de la fase sobre el patrón cruzado debido a la intersección entre los planos inclinados identificados como bandas de corte.

En la Fig. 29a, los granos indicados en rojo están alineados aproximadamente a 36° del plano de laminación, confirmando la presencia de bandas de corte, ya que está reportado que éstas se producen a $\approx 35^\circ$ del plano de laminación, en regiones estrechas de cizalladura intensa independientemente de la estructura de grano y de su naturaleza cristalográfica [70]. El cruzamiento de bandas de corte observadas en este estudio (Figs. 29a y c) se ha observado previamente en Fe (Fig. 30a), donde las bandas se presentan en conjunto, de manera alternada en sentidos opuestos. También en aleaciones Al – Zn – Mg generando patrones como los de la Fig. 30b. así mismo, reportan que las bandas de corte son un sitio de nucleación importante para los granos recristalizados [70].

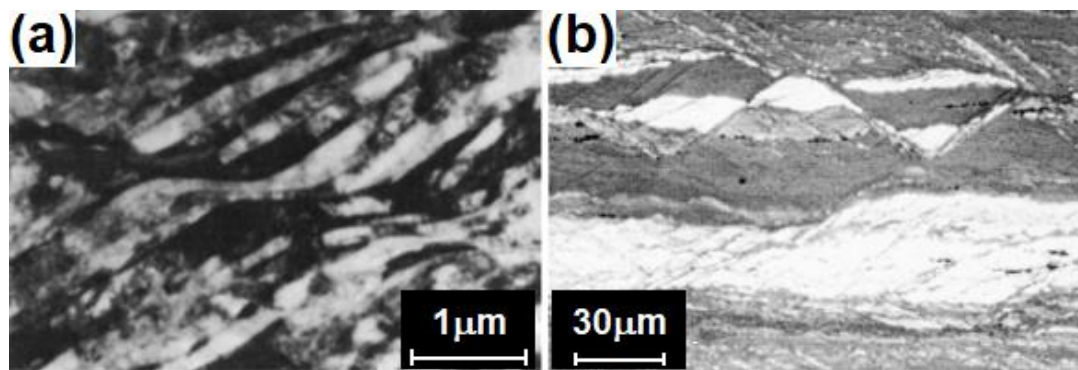


Figura 30. Microestructuras deformadas: (a) banda de corte en 85% de hierro laminado en frío; (b) bandas de corte en aleación de Al – Zn – Mg laminada en frío al 90% [70].

Se aprecia también una disminución de las estructuras eutécticas, pues ya no hay una distinción clara entre el eutéctico y la fase AgZn_3 debida a la gran refinación distribuida a lo largo de la matriz $\eta - \text{Zn}$.

Adicionalmente, en ambas micrografías se observa la presencia de colonias de precipitados, para el sistema Zn-5.0Ag-0.5Mg identificados como $\text{Zn}_{95.15}\text{Ag}_{3.7}\text{Mg}_{1.15}$ y para el sistema Zn-10.0Ag-1.0Mg identificados como $\text{Zn}_{85.95}\text{Ag}_{9.65}\text{Mg}_{4.4}$. Este fenómeno es más notorio en el sistema Zn-5.0Ag-0.5Mg , se visualiza una zona donde la distribución de los precipitados ocurre en una banda de deformación en dirección del último paso de laminación.

Por lo tanto, LC genera el rompimiento de la estructura de colada por la formación y cruzamiento de bandas de corte. Además, ocasiona el refinamiento de la microestructura e induce la formación de precipitados ternarios alineados al último paso de laminación.

8.2.2.4. Mecanismo de recristalización LC

Para las aleaciones ternarias estudiadas, se propone el mecanismo de recristalización planteado previamente en Mg y sus aleaciones, conocido como recristalización dinámica por rotación progresiva de la red, que ocurre principalmente en metales HCP, en los cuales el movimiento de dislocaciones se inhibe por la falta de sistemas de deslizamiento.

El mecanismo se basa en el cizallamiento local cerca de los límites de grano ilustrado en Fig. 31a, y en este estudio se atribuye al cambio en la dirección de laminación. Posteriormente se produce una recuperación dinámica de las dislocaciones, es decir se aniquilan entre sí (Fig. 31b), lo que resulta en la formación de nuevos granos (Fig. 31c) dicho proceso es progresivo sin ninguna etapa clara entre las etapas de nucleación y crecimiento [70].

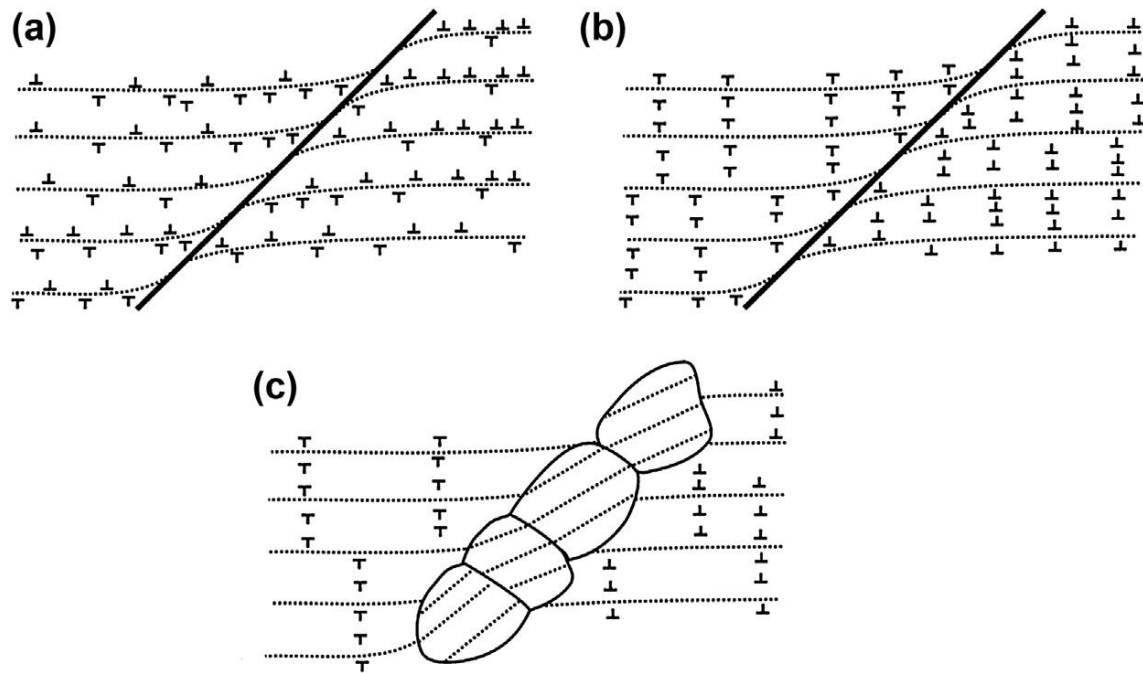


Figura 31. Diagrama esquemático que muestra el mecanismo propuesto de la *recristalización dinámica en magnesio, mediante rotación progresiva de la red y recuperación dinámica en los límites de grano [70].*

Parece claro que bajo LC, la *recristalización* sigue al *cizallamiento* en estas aleaciones de bajo punto de fusión, como se ha reportado previamente para Zn puro [70]. Adicionalmente, las características microestructurales de las aleaciones ternarias propuestas bajo LC permiten inferir un proceso de *recristalización dinámica* por *rotación progresiva de la red*.

8.3. Caracterización mecánica

8.3.1. Ensayo de dureza Vickers

La Fig. 32 presenta de manera comparativa los valores de microdureza Vickers para las distintas condiciones de las aleaciones ternarias.

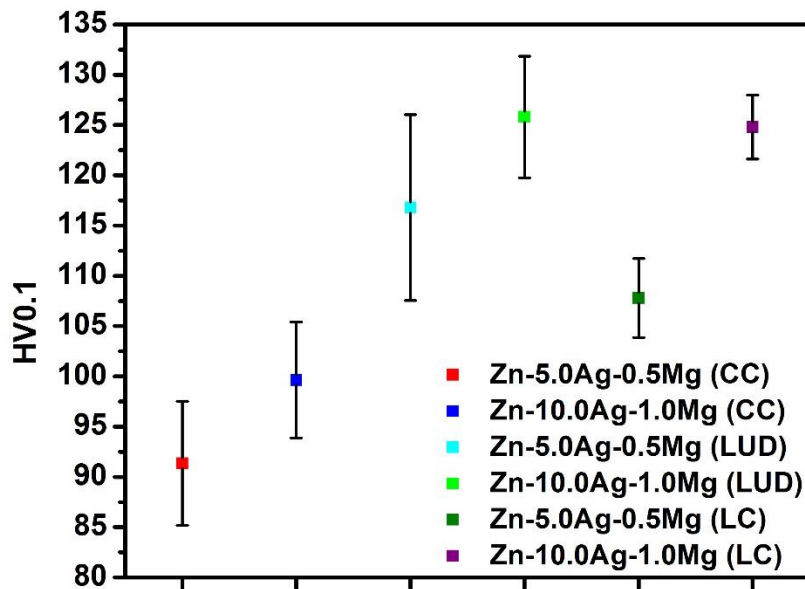


Figura 32. Resultados de micro – dureza Vickers de las distintas condiciones.

En condición de colada, las muestras exhibieron una dureza inicial de 91.36 ± 6.18 HV y de 99.64 ± 5.76 HV para los sistemas Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg, respectivamente. Después de LUD mejoran su dureza a valores de 116.8 ± 9.24 HV y 125.8 ± 6.05 HV con LUD y a valores de 107.8 ± 3.92 HV y 124.8 ± 3.19 HV en el caso de LC. Los resultados muestran que, bajo una misma condición, la aleación que exhibe microdurezas superiores es Zn-10.0Ag-1.0Mg, pues posee fases nuevas identificadas con mayor contenido de Ag y Mg, $Zn_{85.95}Ag_{9.65}Mg_{4.4}$ en el caso de LC y $Zn_{88.5}Ag_9Mg_{2.5}$ en LUD. Por lo tanto, mediante LUD la dureza se mejora en un 27.85% y 26.25% mientras que para LC mejora en un 15.25% y 20.16% para los sistemas Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg respectivamente.

Es evidente que después de realizar un proceso de laminación la microdureza mejora significativamente, demostrando la efectividad de la deformación térmica en la mejora de la propiedad mecánica. En ese sentido, la dureza de las aleaciones mejoró aún más posterior a LUD, esto se debe a que el procesamiento distribuye relativamente los precipitados a lo largo de la microestructura. En cambio, con LC ocurre una distribución heterogénea de los precipitados, formando colonias en dirección del último paso de laminación.

Otro factor es la composición de la aleación, bajo un mismo proceso de laminación, las muestras exhiben elevadas microdurezas en el sistema Zn-10.0Ag-1.0Mg, pues aumenta las cantidades de la fase dendrítica y eutéctica, a pesar de que se observa una reducción en las estructuras eutécticas después de la deformación térmica (Figs. 26a y c, 29a y c), de manera similar a investigaciones previas [17].

8.3.2. Ensayo de tensión

El resumen de las propiedades mecánicas determinadas mediante ensayos de tensión uniaxial se presenta en la Tabla 13 y una representación en gráficas de barras se presenta en la Fig. 33a y b.

Tabla 13. Resumen de propiedades mecánicas.

| Muestra | Esfuerzo máximo [MPa] | Esfuerzo de cedencia [MPa] | %Elongación | n-1 | n-2 |
|-----------------------|-----------------------|----------------------------|-------------|------|------|
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LUD) | 371.49±6.56 | 300.81±7.19 | 37.48±7.81 | 0.14 | - |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LC) | 263.77±6.75 | 199.80±10.95 | 46.88±5.80 | 0.22 | 0.04 |
| Zn-10.0Ag-1.0Mg (LUD) | 442.77±31.46 | 368.34±38.73 | 10.48±3.60 | 0.29 | - |
| Zn-10.0Ag-1.0Mg (LC) | 330.43±7.64 | 252.80±22.09 | 31.51±7.82 | 0.20 | - |

Analizando los coeficientes de endurecimiento presentados en la Tabla 13, el sistema Zn-10.0Ag-1.0Mg bajo LUD exhibe el mayor coeficiente de endurecimiento de $n = 0.29$, por lo tanto, posee la mayor capacidad de endurecerse por deformación. En contraste el sistema Zn-5.0Ag-0.5 también bajo LUD presenta el coeficiente de endurecimiento más bajo, de $n = 0.14$ es decir, la menor capacidad de endurecimiento por deformación. Mediante LC se obtienen valores intermedios a los antes mencionados, con ligeras variaciones, de 0.22 para Zn-5.0Ag-0.5Mg y de 0.20 para Zn-10.0Ag-1.0Mg.

La aleación Zn-5.0Ag-0.5Mg presenta dos coeficientes de endurecimiento, 0.22 y 0.04 indicando la posibilidad de que dos fases se estén endureciendo en etapas diferente durante la deformación.

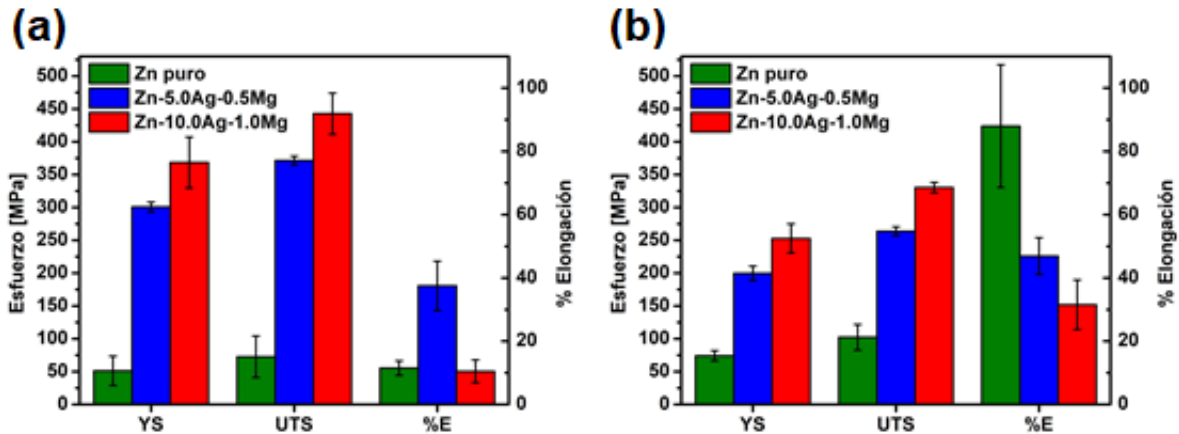


Figura 33. Propiedades mecánicas de las aleaciones estudiadas: (a) laminación unidireccional (LUD) en caliente y (b) laminación cruzada (LC) en caliente.

El Zn puro, como patrón de referencia, presentó el mayor efecto sobre el porcentaje de elongación, de 11.5% en LUD a 86.96% para LC. Respecto al “YS” y “UTS”, exhibió valores de 51.16±2.26 MPa y 72.68±31.44 MPa con LUD y valores de 74.17±7.61 MPa y 102.38±19.46 MPa con LC, todos estos inferiores a los alcanzados con las aleaciones ternarias.

Para los sistemas Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg, el proceso de LUD, respectivamente presenta “UTS” de 371.49±6.56 MPa y de 442.77±31.46 MPa, el “YS” con valores de 300.81±7.19 MPa y 368.34±38.73 MPa, siendo estos los valores más altos de “UTS” y “YS”. El %E pasa de 37.48±7.81% a 10.48±3.60%.

En contraste, con LC de los sistemas Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg, respectivamente alcanzan %E de 46.88±5.80% y 31.51±7.82% respectivamente, el “UTS” exhibe 263.77±6.75 MPa y 330.43±7.64 MPa, el “YS” valores de 199.80±10.95 MPa y 252.80±22.09 MPa. Es decir, bajo LC se obtiene el mejor %E (46.88±5.80% en Zn-5.0Ag-0.5Mg) implicando una disminución de valores de ~ 60

– 70MPa tanto en “UTS” como en “YS” respecto a los valores máximos obtenidos mediante LUD en ambas composiciones.

El incremento del %E se le atribuye a la formación de un bandeo direccionado, a la reducción de la fase eutéctica [56] y a una fragmentación de la fase dendrítica AgZn. El aumento de la ductilidad es notorio bajo LC pues al deformarse en dos direcciones se modifica el mecanismo de recristalización y la fragmentación de la estructura de colada es más efectiva.

El aumento del “YS” y “UTS” es atribuido al refinamiento de grano y formación de precipitados, tal efecto es más pronunciado en LUD puesto que provoca el menor tamaño de grano y una distribución más uniforme de los precipitados.

A continuación se realizaron comparativas con el fin de estudiar el efecto de los elementos aleantes y el proceso de laminación, los resultados se resumen en la Tabla 14.

Tabla 14. Comparaciones realizadas para estudiar el efecto de los elementos aleantes y el proceso de laminación.

| | “UTS” [MPa] | “YS” [MPa] | %E |
|---|----------------|---------------|--------|
| Efecto de los elementos aleantes | | | |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LUD)→Zn-10.0Ag-1.0Mg (LUD) | ↑71.28 | ↑67.53 | ↓27 |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LC) → Zn-10.0Ag-1.0Mg (LC) | ↑66.66 | ↑54 | ↓15.37 |
| Efecto del proceso de laminación | | | |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LUD) → Zn-5.0Ag-0.5Mg (LC) | ↓107.72 | ↓101.01 | ↑9.4 |
| Zn-10.0Ag-1.0Mg (LUD)→Zn-10.0Ag-1.0Mg (LC) | ↓112.34 | ↓115.54 | ↑21.03 |
| Efecto de elementos aleantes y proceso de laminación | | | |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LC) → Zn-10.0Ag-1.0Mg (LUD) | ↑179 | ↑168.54 | ↓36.4 |
| Zn-5.0Ag-0.5Mg (LUD) → Zn-10.0Ag-1.0Mg (LC) | ↓41.06 | ↓48.01 | ↓5.97 |

8.3.2.1. Efecto de los elementos aleantes

El efecto de los elementos aleantes es más pronunciado bajo LUD, con el aumento de plata y magnesio de Zn-5.0Ag-0.5Mg a Zn-10.0Ag-1.0Mg hay un aumento de 67.53MPa y 71.28MPa para “YS” y “UTS” respectivamente, en cambio para el %E hay un decremento del 27%.

Lo anterior sugiere una efectividad de los elementos de aleación en la mejora de propiedades mecánicas, sin embargo, el %E de las muestras se ve afectada, por la presencia de una mayor fracción en volumen del eutéctico y mayor cantidad de precipitados, pues actúan como una región de concentración de esfuerzos y grietas, limitando el deslizamiento, tal y como se ha reportado [17].

8.3.2.2. Efecto del proceso de laminación.

El efecto del proceso de laminación es más pronunciado en el sistema Zn-10.0Ag-1.0Mg, pues comparar las propiedades mecánicas de LUD a LC hay un decremento de 115.54MPa y 112.34MPa para “YS” y “UTS” respectivamente, en cambio para %E hay un aumento del 21.03%.

Tal efecto radica en los distintos mecanismos en que se lleva a cabo la recristalización cuando la laminación se lleva a cabo de manera convencional y cuando se realiza dos direcciones, el incremento en la ductilidad se atribuye a que rompimiento de la estructura de colada es más efectiva con LC.

8.3.2.3. Efecto de la composición y proceso de laminación

Analizando simultáneamente ambos efectos, es importante hacer énfasis en la comparación de Zn-5.0Ag-0.5Mg bajo LC a Zn-10.0Ag-1.0Mg sometida a LUD, pues es la única comparativa en la que una muestra (Zn-5.0Ag-0.5Mg en LUD) es superior a otra en “YS”, “UTS” y %E. Tal resultado es de suma importancia para el estudio, pues se anticiparía que la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg presente los valores más altos de “YS” y “UTS”, al no ser así, permite inferir que en la mejora de propiedades mecánicas tiene mayor efecto al laminar de forma cruzada que el aumento del contenido de los elementos aleantes.

8.3.3. Isotropía de las propiedades mecánicas

Los resultados de la segunda comparativa para el estudio de la isotropía de las propiedades mecánicas se presentan en la Fig. 34.

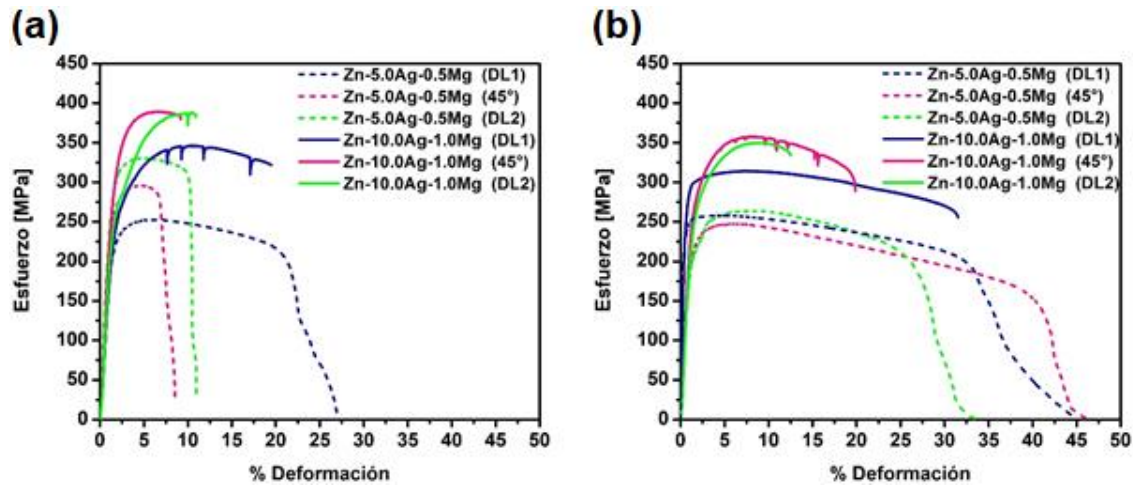


Figura 34. Curvas esfuerzo – deformación ingenieriles obtenidas mediante ensayos de tensión uniaxial en diferentes orientaciones de las placas (a) en laminación unidireccional y (b) laminación cruzada.

En ambas gráficas (Figs. 34a y b) pueden distinguirse distintos comportamientos plásticos. Las curvas correspondientes al sistema Zn – 5.0Ag – 0.5Mg indicadas con líneas punteadas, alcanzan el esfuerzo máximo en un rango de 247.49 a 330.45MPa y posteriormente, el esfuerzo decrece presentando una meseta con una ligera inclinación, donde comienza la formación del cuello en las probetas de tracción hasta que el esfuerzo cae abruptamente y llega a la fractura.

En cambio, las curvas para el sistema Zn – 10.0Ag – 1.0Mg indicadas con líneas continuas, alcanzan la resistencia máxima en un rango de 314.20 a 389.28MPa y no se elongan como lo hacen las probetas de LC, y el esfuerzo no cae abruptamente, sino que fracturan a esfuerzos de 250 – 400MPa. Una tendencia en las probetas de Zn – 10.0Ag – 1.0Ag es exhibir mayor ductilidad en dirección DL1, esto mismo ha sido observado en titanio laminado, donde los valores más altos de %E se alcanzan en dirección del último paso de laminación [73].

Las propiedades mecánicas en distintas direcciones determinadas mediante ensayos de tensión uniaxial se presentan en las Tablas 15, 16 y 17.

Tabla 15. Esfuerzo máximo de las aleaciones con distintas rutas de laminación.

| | | Esfuerzo máximo [MPa] | | | |
|-------------|---------------------|------------------------------|------------|------------|------------------|
| Ruta | Muestra | DL1 | 45° | DL2 | Variación |
| LUD | Zn - 5.0Ag - 0.5Mg | 252.87 | 296.15 | 330.45 | 31.74 |
| | Zn - 10.0Ag - 1.0Mg | 346.09 | 389.28 | 387.67 | 19.99 |
| LC | Zn - 5.0Ag - 0.5Mg | 258.16 | 247.49 | 263.77 | 6.75 |
| | Zn - 10.0Ag - 1.0Mg | 314.20 | 357.60 | 349.83 | 18.90 |

Tabla 16. Esfuerzo de cedencia de aleaciones con distintas rutas de laminación.

| | | Esfuerzo de Cedencia [MPa] | | | |
|-------------|---------------------|-----------------------------------|------------|------------|------------------|
| Ruta | Muestra | DL1 | 45° | DL2 | Variación |
| LUD | Zn - 5.0Ag - 0.5Mg | 233.19 | 291.89 | 324.75 | 37.87 |
| | Zn - 10.0Ag - 1.0Mg | 270.59 | 388.23 | 305.01 | 49.39 |
| LC | Zn - 5.0Ag - 0.5Mg | 200.57 | 230.05 | 215.39 | 12.03 |
| | Zn - 10.0Ag - 1.0Mg | 272.01 | 304.32 | 286.35 | 13.22 |

Tabla 17. Elongación de aleaciones con distintas rutas de laminación.

| | | % Elongación | | | |
|-------------|---------------------|---------------------|------------|------------|------------------|
| Ruta | Muestra | DL1 | 45° | DL2 | Variación |
| LUD | Zn - 5.0Ag - 0.5Mg | 26.92 | 8.53 | 10.94 | 8.16 |
| | Zn - 10.0Ag - 1.0Mg | 19.50 | 9.19 | 10.94 | 4.50 |
| LC | Zn - 5.0Ag - 0.5Mg | 44.50 | 46.88 | 33.55 | 5.80 |
| | Zn - 10.0Ag - 1.0Mg | 31.54 | 19.88 | 12.53 | 7.83 |

Es posible verificar que con LC se presentan los mayores %E: $31.54 \pm 7.83\%$ para Zn – 10.0Ag – 1.0Mg en DL1 y $46.88 \pm 5.80\%$ para Zn – 5.0Ag – 0.5Mg en 45° .

En cambio, en LUD, se logran los “UTS” más elevados: 296.15 ± 31.74 MPa para Zn – 5.0Ag – 0.5Mg en 45° y 389.28 ± 19.99 MPa para Zn – 10.0Ag – 1.0Mg en 45° . Adicionalmente se alcanzan los “YS” más altos: 324.75 ± 37.87 MPa para Zn – 5.0Ag – 0.5Mg en DL2 y 388.23 ± 49.39 MPa para Zn – 10.0Ag – 1.0Mg en 45° . Simultáneamente en LUD, se exhiben los menores %E: $8.53 \pm 8.16\%$ para Zn – 5.0Ag – 0.5Mg en 45° y $9.19 \pm 4.5\%$ para Zn – 10.0Ag – 1.0Mg en 45° . Una tendencia más es referente al “YS” y al “UTS”, los valores más bajos se obtienen en dirección del último paso de laminación, es decir DL1, tal comportamiento se ha observado también en [73].

Para estudiar la isotropía se calculó la variación las propiedades a las distintas orientaciones dicho valor se presenta en las Tablas 15, 16 y 17. Se observó que los valores de mayor variación se obtienen mediante LUD, para “UTS” es de 31.74MPa en Zn – 5.0Ag – 0.5Mg y para “YS” es de 49.39MPa en Zn – 10.0Ag – 1.0Mg, para el %E es de 8.16% en Zn – 5.0Ag – 0.5Mg.

En contraste, mediante LC se tienen los menores valores de variación, para “UTS” es de 6.75MPa y para “YS” es de 12.03MPa, ambos para el sistema Zn – 5.0Ag – 0.5Mg y respecto al %E, esta tendencia no se presenta. Por lo tanto, es posible decir que con LC se logran valores de “YS” y “UTS” más uniformes.

Los valores menos uniformes de las propiedades mecánicas en LUD se atribuyen a que la deformación genera un bandeo orientado hacia la única dirección de laminación, esto implica que cada probeta de tensión presenta bandas de deformación orientadas a diferente dirección de tensión en el ensayo de tracción, por lo tanto, un comportamiento mecánico heterogéneo.

En cambio, los valores más uniformes de las propiedades mecánicas en LC se atribuyen al distinto modo por el que recristaliza la aleación, pues los granos se forman alineándose en bandas de corte que se cruzan entre sí.

8.3.4. Fractografía

La Fig. 35 ilustra las morfologías en la zona central de fractura en las probetas de de tensión de las distintas condiciones.

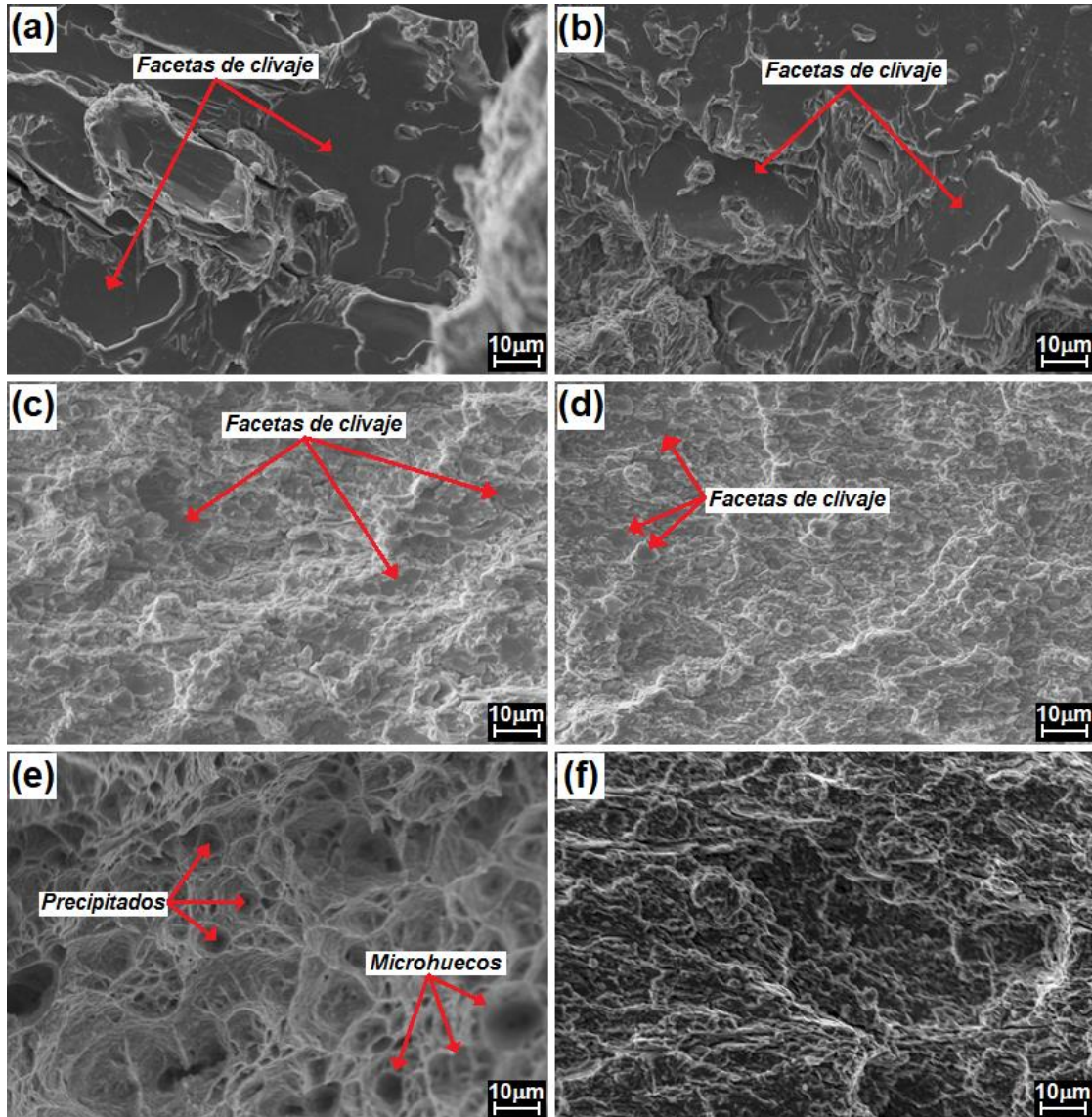


Figura 35. Fractografías de las probetas de tensión, en condición de colada:

(a) Zn – 5.0Ag – 0.5Mg y (b) Zn – 10.0Ag – 0.5Mg;
bajo LUD: (c) Zn – 5.0Ag – 0.5Mg y (d) Zn – 10.0Ag – 1.0Mg;
bajo LC: (e) Zn – 5.0Ag – 0.5Mg y (f) Zn – 10.0Ag – 1.0Mg.

En condición de colada las aleaciones exhibió una fractura por clivaje, es decir, facetas planas en la superficie de fractura indicadas en las Figs. 35a y b, típicas de los metales y aleaciones con estructura HCP [74], debidas también a la microestructura con dendritas y mezclas eutécticas distribuidas, pues las zonas de concentración de esfuerzos se generan en la superficie del eutéctico ternario y en la interfase de la fase dendrítica AgZn con la fase AgZn_3 . Las características anteriores corresponden de una fractura frágil, y espontánea. Para $\text{Zn} - 5.0\text{Ag} - 0.5\text{Mg}$ (Fig. 35a) se observan facetas de mayor extensión mientras en $\text{Zn} - 10.0\text{Ag} - 1.0\text{Mg}$ (Fig. 35b) las facetas se presentan de menor extensión, lo cual evidencia la disminución del tamaño de grano.

Después de LUD hay una disminución notable en el tamaño de las facetas de clivaje indicadas en las Figs. 35c y d. A diferencia de la condición de colada, la superficie de fractura si presenta deformación plástica, pues se percibe un relieve con distintas profundidades (Fig. 35c y d). Cuando incrementan los contenidos de Ag y Mg el efecto es más marcado, las facetas se disminuyen aún más de tamaño.

Posterior a LC de la muestra $\text{Zn} - 5.0\text{Ag} - 0.5\text{Mg}$ presenta microhuecos en toda la superficie de fractura, como se señala en la Fig. 35e. Tal tendencia se ha reportado previamente [17,74], donde la LC favorece la formación de microhuecos, los cuales se forman alrededor de las partículas de la fase secundaria, tal y como se puede apreciar en la Fig. 35e, los precipitados oscuros están en el interior de los microhuecos. Por lo tanto, de todas las muestras, $\text{Zn} - 5.0\text{Ag} - 0.5\text{Mg}$ con LC es la que posee mejor plasticidad, pues $\text{Zn} - 10.0\text{Ag} - 1.0\text{Mg}$ bajo LC (Fig. 35f) exhibe una fractura más parecida a las que presentan en LUD, pero con facetas de mayor tamaño y con mayor deformación. Las características descritas para $\text{Zn} - 5.0\text{Ag} - 0.5\text{Mg}$ LC corresponden a una fractura dúctil y para $\text{Zn} - 10.0\text{Ag} - 1.0\text{Mg}$ a una transición entre dúctil – frágil.

Por lo tanto, las fractografías permiten observar claramente el efecto del procesamiento termomecánico, al laminar en dos direcciones el material tiene

mayor deformación plástica, en cambio al laminar en una sola dirección la ductilidad se ve limitada. Además, el aumento en el porcentaje de Ag y Mg, en LUD ocasiona que las facetas presenten menor tamaño, es decir, una disminución del tamaño de grano. En el caso de LC, ocasiona una pasar de una fractura totalmente dúctil a una fractura mixta dúctil – frágil.

9. Conclusiones

Resulta complicado estudiar la recristalización generada por un proceso termomecánico cuando en la microestructura ocurren de manera simultánea fenómenos de precipitación y de recristalización. Sin embargo, las características microestructurales y propiedades mecánicas (“UTS”, “YS” y %E) de las aleaciones Zn-5.0Ag-0.5Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg laminadas en caliente de forma unidireccional o cruzada permiten realizar algunas inferencias:

- La difracción de rayos-X y microanálisis confirman la presencia de las fases η -Zn, AgZn, ϵ -AgZn₃, y fases ternarias por primera vez reportadas: Zn₉₅Ag₃Mg₂ y Zn₄₃Ag₅₅Mg₂ en condición de colada, Zn_{95.15}Ag_{3.7}Mg_{1.15} y Zn_{85.95}Ag_{9.65}Mg_{4.4} con LC, Zn₈₂Ag₁₇Mg y Zn_{88.5}Ag₉Mg_{2.5}/Zn₈₅Ag₁₁Mg₄ con LU.
- Ambos tipos de laminación están gobernados por recristalización dinámica continua pero el deformar en una o dos direcciones modifica el mecanismo, en LU ocurre mediante recristalización dinámica geométrica y en LC implica un modo de recristalización progresiva de la red.
- El tipo de laminación tiene una fuerte influencia en los mecanismos de deformación y recristalización, modificando las propiedades mecánicas y microestructurales.
- Los valores de microdureza exhibidos por las aleaciones bajo ambos procesos de laminación son equiparables, pero los valores máximos de dureza se obtienen en el sistema Zn-10.0Ag-1.0Mg en LU (125.8±6.05HV) y LC (124.8±3.19HV). La mejora es atribuida al refinamiento de grano y una mejor dispersión de los precipitados en la matriz η -Zn.
- Los valores más altos de “YS” y “UTS” correspondientes a un mismo proceso de laminación (LUD o LC) se logran con la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg.

- Mediante LU se obtienen los valores más elevados de “YS” y “UTS”, sin embargo, la mejor combinación en propiedades de resistencia – ductilidad e isotropía se obtiene mediante LC.
- El mejor candidato como material metálico biodegradable según las propiedades mecánicas (“UTS”: $330.43 \pm 7.64 \text{MPa}$, “YS”: $252.80 \pm 22.09 \text{MPa}$ y %E: $31.51 \pm 7.82\%$) es Zn-10.0Ag-1.0Mg con un proceso de laminación cruzada en caliente.

10. Referencias.

- [1] IMSS, “Reduce IMSS 86% la mortalidad en especies con enfermedad cardíaca a través de implante de válvulas percutáneas,” 2017.
<http://www.imss.gob.mx/prensa/archivo/201701/004>.
- [2] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, J. W. Drelich, and M. Vedani, “Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications,” *Acta Biomater.*, vol. 71, pp. 1–23, 2018, doi: 10.1016/j.actbio.2018.03.005.
- [3] P. K. Bowen, J. Drelich, and J. Goldman, “Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 18, pp. 2577–2582, May 2013, doi: 10.1002/adma.201300226.
- [4] M. Rout, S. K. Pal, and S. B. Singh, “Cross Rolling: A Metal Forming Process,” pp. 41–64, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-20152-8_2.
- [5] Y. F. Zheng, X. N. Gu, and F. Witte, “Biodegradable metals,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 77, pp. 1–34, 2014, doi: 10.1016/j.mser.2014.01.001.
- [6] H. Hermawan, D. Dubé, and D. Mantovani, “Developments in metallic biodegradable stents,” *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1693–1697, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.10.006.
- [7] L. Tan, X. Yu, P. Wan, and K. Yang, “Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 6, pp. 503–513, 2013, doi: 10.1016/j.jmst.2013.03.002.
- [8] Y. Liu *et al.*, “Fundamental Theory of Biodegradable Metals—Definition, Criteria, and Design,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 18, pp. 1–21, 2019, doi: 10.1002/adfm.201805402.
- [9] M. Carboneras-Chamorro *et al.*, “Materiales metálicos biodegradables en el campo biomédico,” *Acta Científica y Tecnológica*, vol. 19, pp. 30–34, 2011, [Online]. Available: <https://core.ac.uk/download/pdf/36133460.pdf>.
- [10] E. C. Huse, “A new ligature?,” *Chicago Med. J. Exam.*, pp. 171–172, 1878.

- [11] M. Sikora-Jasinska, E. Mostaed, A. Mostaed, R. Beanland, D. Mantovani, and M. Vedani, "Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed Zn[sbnd]Ag alloys for degradable implant applications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 77, pp. 1170–1181, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.04.023.
- [12] P. K. Bowen *et al.*, "Metallic zinc exhibits optimal biocompatibility for bioabsorbable endovascular stents," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 56, pp. 467–472, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.07.022.
- [13] H. Hermawan, "Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications," *Prog. Biomater.*, vol. 7, no. 2, pp. 93–110, 2018, doi: 10.1007/s40204-018-0091-4.
- [14] R. Erbel *et al.*, "Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial," *Lancet*, vol. 369, no. 9576, pp. 1869–1875, 2007, doi: 10.1016/S0140-6736(07)60853-8.
- [15] M. Peuster, C. Hesse, T. Schloo, C. Fink, P. Beerbaum, and C. von Schnakenburg, "Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta," *Biomaterials*, vol. 27, no. 28, pp. 4955–4962, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.05.029.
- [16] G. K. Levy, J. Goldman, and E. Aghion, "The prospects of zinc as a structural material for biodegradable implants—a review paper," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 10, pp. 1–18, 2017, doi: 10.3390/met7100402.
- [17] X. Liu *et al.*, "Micro-alloying with Mn in Zn-Mg alloy for future biodegradable metals application," *Mater. Des.*, vol. 94, pp. 95–104, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.12.128.
- [18] C. Wang *et al.*, "Processing of a Novel Zn Alloy Micro-Tube for Biodegradable Vascular Stent Application," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 9, pp. 925–929, 2016, doi: 10.1016/j.jmst.2016.08.008.

- [19] A. Bolz and T. Popp, "Implantable, bioresorbable vessel wall support, coronary stent," 2001.
- [20] X. Wang, H. M. Lu, X. L. Li, L. Li, and Y. F. Zheng, "Effects of cooling rate and composition on microstructures and properties of Zn – Mg alloys," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, pp. 122–125, 2007.
- [21] J. Venezuela and M. S. Dargusch, "The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review," *Acta Biomater.*, vol. 87, pp. 1–40, 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.01.035.
- [22] H. F. Li *et al.*, "Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1038/srep10719.
- [23] M. Luo, W. Shen, Y. Wang, and M. G. Allen, "In vitro degradation of biodegradable metal Zn and Zn/Fe-couples and their application as conductors in biodegradable sensors," pp. 1370–1373, 2015.
- [24] Z. Tang *et al.*, *Design and characterizations of novel biodegradable Zn-Cu-Mg alloys for potential biodegradable implants*, vol. 117. Elsevier Ltd, 2017.
- [25] J. Niu *et al.*, "Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 69, pp. 407–413, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.06.082.
- [26] Z. Tang *et al.*, "Potential biodegradable Zn-Cu binary alloys developed for cardiovascular implant applications," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 72, no. March, pp. 182–191, 2017, doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.05.013.
- [27] S. Zhao *et al.*, "Zn-Li alloy after extrusion and drawing: Structural, mechanical characterization, and biodegradation in abdominal aorta of rat," vol. 76, pp. 301–312, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.02.167.

- [28] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Šerák, and P. Novák, "Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation," *Acta Biomater.*, vol. 7, pp. 3515–3522, 2011.
- [29] H. Li, H. Yang, Y. Zheng, F. Zhou, K. Qiu, and X. Wang, "Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr," *J. Mater.*, vol. 83, pp. 95–102, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.05.089.
- [30] J. Kubásek, I. Pospíšilová, D. Vojtěch, E. Jablonská, and T. Ruml, "Structural, mechanical and cytotoxicity characterization of as-cast biodegradable Zn-xMg (x=0.8-8.3%) alloys," *Mater. Technol.*, vol. 48, no. 5, pp. 623–629, 2014.
- [31] C. Yao, Z. Wang, S. Leng, T. Zhu, and W. Gao, "Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn – Mg alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 602, pp. 101–107, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.025.
- [32] H. Gong, K. Wang, R. Strich, and J. G. Zhou, "In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn – Mg alloy," pp. 1632–1640, 2015, doi: 10.1002/jbm.b.33341.
- [33] N. S. Murni, M. S. Dambatta, S. K. Yeap, G. R. A. Froemming, and H. Hermawan, "Cytotoxicity evaluation of biodegradable Zn – 3Mg alloy toward normal human osteoblast cells," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 49, pp. 560–566, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.01.056.
- [34] C. Shen, X. Liu, B. Fan, P. Lan, F. Zhou, and X. Li, "Mechanical properties, in vitro degradation behavior, hemocompatibility and cytotoxicity," pp. 86410–86419, 2016, doi: 10.1039/c6ra14300h.
- [35] R. H. Galib, S. Diego, and A. Sharif, "Development of Zn-Mg Alloys as a Degradable Biomaterial," vol. 1, no. July, pp. 1–7, 2016, doi: 10.7726/aac.2016.1001.

- [36] E. Mostaed, M. Sikora-jasinska, A. Mostaed, S. Loffredo, and A. G. Demir, “Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 60, pp. 581–602, 2016, doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.03.018.
- [37] E. Jablonská, D. Vojt, M. Fousová, J. Lipov, and J. Fojt, “Influence of surface pre-treatment on the cytocompatibility of a novel biodegradable ZnMg alloy,” vol. 68, pp. 198–204, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.05.114.
- [38] M. Sule, S. Izman, D. Kurniawan, and H. Hermawan, “Journal of King Saud University – Science Processing of Zn-3Mg alloy by equal channel angular pressing for biodegradable metal implants,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 455–461, 2017, doi: 10.1016/j.jksus.2017.07.008.
- [39] M. S. Dambatta, S. Izman, D. Kurniawan, S. Farahany, B. Yahaya, and H. Hermawan, “Influence of thermal treatment on microstructure, mechanical and degradation properties of Zn – 3Mg alloy as potential biodegradable implant material,” *JMADE*, vol. 85, pp. 431–437, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.181.
- [40] T. A. Vida *et al.*, “Directionally solidified dilute Zn-Mg alloys : Correlation between microstructure and corrosion properties,” vol. 723, pp. 536–547, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.228.
- [41] A. Jarzębska *et al.*, “A new approach to plastic deformation of biodegradable zinc alloy with magnesium and its effect on microstructure and mechanical properties,” *Mater. Lett.*, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.09.090.
- [42] H. Jin *et al.*, “Novel high-strength, low-alloys Zn-Mg (<0.1 wt% Mg) and their arterial biodegradation,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 84, pp. 67–82, 2018.
- [43] C. Xiao *et al.*, “Indirectly extruded biodegradable Zn-0 . 05wt % Mg alloy with improved strength and ductility : In vitro and in vivo studies,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 9, pp. 1618–1627, 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2018.01.006.

- [44] M. M. Alves, "Evolution of the in vitro degradation of Zn – Mg alloys under simulated physiological conditions," pp. 28224–28233, 2017, doi: 10.1039/C6RA28542B.
- [45] L. Wang, Y. He, H. Zhao, H. Xie, and S. Li, "Effect of cumulative strain on the microstructural and mechanical properties of Zn-0.02 wt % Mg alloy wires during room-temperature drawing process," *J. Alloys Compd.*, vol. 740, pp. 949–957, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.059.
- [46] Y. Yang, F. Yuan, C. Gao, P. Feng, L. Xue, and S. He, "A combined strategy to enhance the properties of Zn by laser rapid solidification and laser alloying," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 82, pp. 51–60, 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.03.018.
- [47] S. Zhao *et al.*, "Structural Characteristics and In Vitro Biodegradation of a Novel Zn-Li Alloy Prepared by Induction Melting and Hot Rolling," *Metall. Mater. Trans. A*, 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3901-0.
- [48] R. John *et al.*, "Corrosion characteristics dictate the long-term inflammatory profile of degradable zinc arterial implants," 2016, doi: 10.1021/acsbiomaterials.6b00591.
- [49] P. K. Bowen *et al.*, "Evaluation of wrought Zn – Al alloys (1, 3, and 5wt%Al) through mechanical and in vivo testing for stent applications," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 106, no. 1, pp. 245–258, 2017.
- [50] P. Li *et al.*, "Mechanical Characteristics, In Vitro Degradation, Cytotoxicity, and Antibacterial Evaluation of Zn-4.0Ag Alloy as a Biodegradable Material," 2018, doi: 10.3390/ijms19030755.
- [51] S. Sun, Y. Ren, L. Wang, B. Yang, H. Li, and G. Qin, "Abnormal effect of Mn addition on the mechanical properties of as-extruded Zn alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 701, pp. 129–133, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.06.037.

- [52] P. S. Bagha, S. Khaleghpanah, S. Sheibani, M. Khakbiz, and A. Zakeri, "Characterization of nanostructured biodegradable Zn-Mn alloy synthesized by mechanical alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 735, pp. 1319–1327, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.155.
- [53] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, Ninth. Wiley, 2014.
- [54] W. F. Gale, S. B. Newcomb, T. C. Totemeier, and G. F. Vander Voort, *Smithells Metals Reference Book*, Eighth. Elsevier, 2004.
- [55] Z. Liu, D. Qiu, F. Wang, J. A. Taylor, and M. Zhang, "The grain refining mechanism of cast zinc through silver inoculation," *Acta Mater.*, vol. 79, pp. 315–326, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.07.026.
- [56] X. Liu, J. Sun, Y. Yang, F. Zhou, Z. Pu, and L. Li, "Microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and hemocompatibility of novel Zn – Mg – Sr alloys as biodegradable metals," vol. 162, pp. 242–245, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.07.151.
- [57] H. R. Bakhsheshi-rad *et al.*, "Fabrication of biodegradable Zn-Al-Mg alloy : Mechanical properties , corrosion behavior , cytotoxicity and antibacterial activities," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 73, pp. 215–219, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.11.138.
- [58] Z. Shi, J. Yu, X. Liu, and L. Wang, "Fabrication and characterization of novel biodegradable Zn-Mn-Cu alloys," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 6, pp. 1008–1015, 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.11.026.
- [59] R. Yue *et al.*, "Microstructure, mechanical properties and in vitro degradation behavior of novel Zn-Cu-Fe alloys," *Mater. Charact.*, vol. 134, no. October, pp. 114–122, 2017, doi: 10.1016/j.matchar.2017.10.015.
- [60] Y. Liu *et al.*, "Study on the in Vitro Degradation Behavior of Commercial Zn – 4 % Al – Sr Alloy for Biomedical Applications," vol. 13, pp. 1640–1655, 2018, doi: 10.20964/2018.02.43.

- [61] X. Liu *et al.*, “Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn-1.5Mg alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 664, pp. 444–452, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.116.
- [62] H. R. Bakhsheshi-Rad *et al.*, “Thermal Characteristics , Mechanical Properties , In Vitro Degradation and Cytotoxicity of Novel Biodegradable Zn – Al – Mg and Zn – Al – Mg – x Bi Alloys,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.*, vol. 30, no. 3, pp. 201–211, 2017, doi: 10.1007/s40195-017-0534-2.
- [63] P. K. Bowen *et al.*, “Biodegradable Metals for Cardiovascular Stents: From Clinical Concerns to Recent Zn-Alloys,” *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 5, no. 10, pp. 1121–1140, 2016, doi: 10.1002/adhm.201501019.
- [64] J. R. Freeman Jr, F. Sillers Jr, and P. F. Brandt, “Pure Zinc at normal and elevated temperatures,” *Sci. Pap. Bur. Stand.*, vol. 20, pp. 661–695, 1926.
- [65] E. A. Brandes, *Brook GD Smithells Metals Reference book*, Seventh. 1999.
- [66] ASTM, “ASTM E8/E8M-16a,” in *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, West Conshohocken, 2016.
- [67] G. Katarivas *et al.*, “Evaluation of biodegradable Zn-1 % Mg and Zn-1 % Mg-0 . 5 % Ca alloys for biomedical applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1007/s10856-017-5973-9.
- [68] B. Metals *et al.*, “In Vitro Evaluation of the Feasibility of Commercial Zn Alloys as Biodegradable Metals,” vol. 32, no. 9, pp. 909–918, 2016, doi: 10.1016/j.jmst.2016.06.003.
- [69] J. Kubásek, D. Vojt, E. Jablonská, I. Pospí, J. Lipov, and T. Ruml, “Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn – Mg alloys,” vol. 58, pp. 24–35, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.08.015.
- [70] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, Third. Oxford: Elsevier Ltd, 2017.

- [71] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, and J. J. Jonas, "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot , cold and severe plastic deformation conditions," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, pp. 130–207, 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.002.
- [72] J. Wang, Y. Zhang, P. Hudon, I. Jung, M. Medraj, and P. Chartrand, "Experimental study of the phase equilibria in the Mg – Zn – Ag ternary system at 300 ° C," *J. Alloys Compd.*, vol. 639, pp. 593–601, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.195.
- [73] L. Wang and H. Zhang, "Formability and anisotropy of the mechanical properties in commercially pure titanium after various routes normal and different speed rolling," *J. Mater. Res.*, vol. 31, no. 21, pp. 3372–3380, 2016, doi: 10.1557/jmr.2016.352.
- [74] W. T. Becker and R. J. Hipley, "Volume 11: Failure Analysis and Prevention," in *ASM Handbook*, ASM Intern., 2002.

11. Anexo.

Free Session

Biomaterial synthesis and characterisation

WBC2020-2385

Influence of cross – rolling on the microstructure evolution and mechanical properties of a novel Zn – Ag – Mg absorbable alloy.

Ana Ramirez-Ledesma¹, Luis Dominguez - Contreras¹, Carlo Patemoster², Diego Mantovani²

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, ²Dept. Min – Met – Materials Engineering , Laval University, Quebec, Canada

Please select your preferred method of presentation: Special Symposium - Oral ONLY

Symposium: Advances in Biodegradable Metals

Introduction: Zn-based alloys are a significant promise as bioabsorbable materials. Recent *in vivo* investigations demonstrated that zinc avoid restenotic response and it can suppress the uncontrolled proliferation and the inflammation of smooth muscle cells [1 – 3]. Zn has a vital role for human beings, in the regulation of several body functions and, in general, Zn alloys present a corrosion rate lower than that of Mg alloys and higher than Fe alloys [4, 5]. However, in general the major concern is their low mechanical properties. Particularly for stent devices, it is desirable to achieve mechanical properties close to those reported for SS316L (YS=190 MPa, UTS=490 MPa and, E (%)=40) [6]. In this work, the study of the microstructure and mechanical properties of 2 novel Zn ternary alloys, aimed at potential cardiovascular applications and processed by hot unidirectional rolling (UR) or cross rolling (CR), is presented.

Experimental methods: High purity Zn, Mg and Ag were used for the fabrication of Zn–10.0Ag–1.0Mg and Zn–5.0Ag–0.5Mg. The elements were melted in a vacuum induction furnace, to produce plates that were subjected to UR or CR, then they were rolled at 370°C, to obtain sheets with a final thickness of 700 µm. Microstructural characterization was carried out by scanning electron microscope (SEM – JSM JEOL7600F) coupled with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) device. Phase identification was performed by X-ray diffraction using a SIEMENS D5000 diffractometer, equipped with a Cu tube ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$). Crystallographic and microstructural details were revealed by transmission electron microscopy (JEOL-TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM-JEM ARM200F). Mechanical properties, that is yielding strength (YS, MPa), ultimate tensile strength (UTS, MPa) and deformation at rupture (E,%) were evaluated according to ASTM E8–04 specifications. The rolled samples were pulled to fracture at room temperature at a strain rate of $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ using an Instron 1125 machine.

Image:

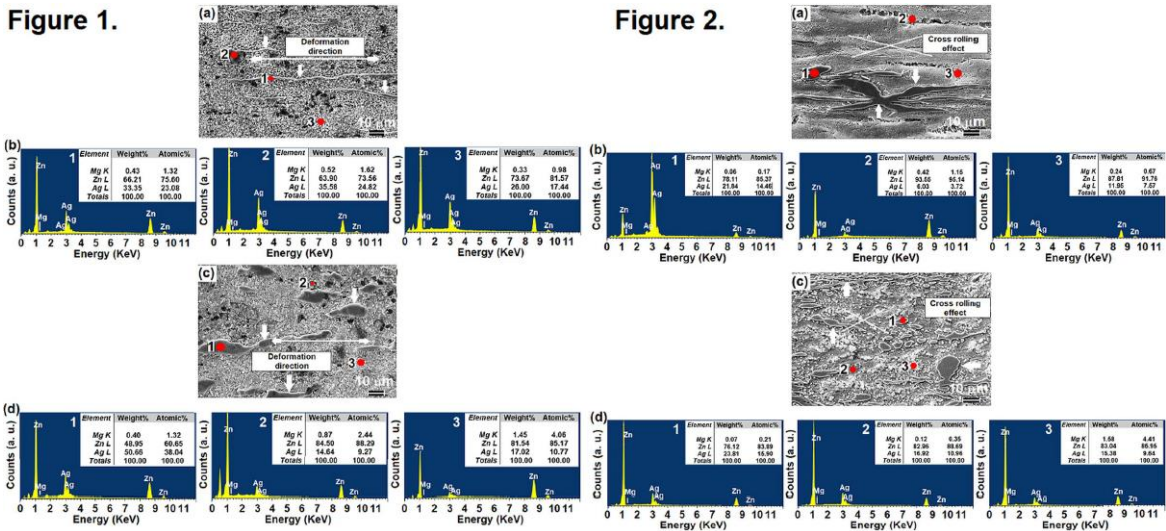


Figure 3.

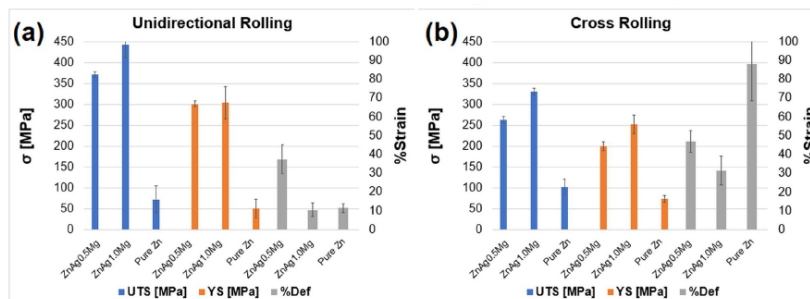


Table 1. Nominal compositions (weight %) of the investigated alloys.

| Material | Composition (wt. %) | | |
|----------------------|---------------------|------|-----|
| | Zn | Ag | Mg |
| Zn | 100 | --- | --- |
| Zn – 5.0Ag – 0.5Mg | 94.5 | 5.0 | 0.5 |
| Zn – 10.0 Ag – 1.0Mg | 89.0 | 10.0 | 1.0 |

Results and discussions: Fig. 1 (a) and Fig. 1 (c) show respectively the microstructure of Zn–5.0Ag–0.5Mg and Zn–10.0Ag–1.0Mg after UR. Fig. 1 (b) and Fig. 1 (d) shows EDS analysis performed on three different areas marked in Fig. 1 (a) and (c). For both alloys the bands formed during deformation are aligned along the rolling direction (ref. white arrows).

In a similar way, Fig. 2 (a) and (c) present the microstructure of Zn–5.0Ag–0.5Mg Zn–10.0Ag–1.0Mg after CR, while Fig. 2 (b) and (d) shows EDS analysis of specific zones already evidenced in Fig. 2 (a) and (c). It is noticeable the effect of CR on the microstructure for both the studied alloys. SEM micrographs (Fig. 2 (a) and (c)) revealed bands with a cross shape, which are oriented in a preferential direction (see white arrows).

A summary of the tensile properties of the investigated conditions and alloys is presented in Fig. 3. The alloys were subjected to UR and CR and compared with pure Zn, processed in the same way; the effect of CR on the mechanical properties of the considered alloys is evident mainly on the ductility of the studied alloys.

Conclusions: CR increases the mechanical properties of the studied alloys in terms of ductility, at the expenses of UTS and YS. The present work highlights the excellent properties of the Zn – Ag – Mg system, especially for the two considered chemical compositions: as their mechanical properties are comparable to those reported for SS316L, they are suitable candidate for cardiovascular absorbable applications.

- References/Acknowledgements:** [1] H. Hamawan, Prog. Biomater. 7 (2018) 93 – 110.
 [2] E. Mostaed et al., Acta Biomater. 71 (2018) 1 – 23.
 [3] Sh. Zhao et al, Mater. Sci. Eng. C 76 (2017) 301 – 312.
 [4] X. Wang et al., Acta Biomater. 92 (2019) 351 – 361.
 [5] X. Tong et al., Acta Biomater. 82 (2018) 197 – 204.
 [6] H. Hermawan et al., Acta Biomater. 6 (2010) 1693 – 1697.

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

Disclosure of Interest: None Declared

Keywords: Biodegradable metals, Mechanical characterisation, Metallic biomaterials/implants