



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

“Efecto de rolado a alta temperatura sobre la velocidad de corrosión,
la microestructura y las propiedades mecánicas de las aleaciones

Mg-1Mn y Mg-0.2Mn-0.8Ga”

Tesis que presenta:

Ing. Juan Antonio Limón Gámez

Para obtener el Grado de:

Maestría en Ciencias

En la especialidad de:

Ingeniería Metalúrgica

Director de tesis:

Dr. José Concepción Escobedo Bocardó

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN primero por permitirme ser parte de esta gran institución y segundo y lo más importante, por darme las herramientas y las habilidades necesarias para poder concluir el presente trabajo de investigación. A todos los docentes y técnicos de laboratorio con los que tuve la dicha de coincidir y aprender, muchas gracias.

Agradezco a CONACYT por su apoyo a lo largo de estos dos años de proyecto.

Agradezco al personal de los laboratorios que con su vasta experiencia me orientaron en cada una de las técnicas a realizar en el presente trabajo.

Agradezco a mi director de tesis el Dr. José Concepción Escobedo Bocardo por brindarme su apoyo constante a lo largo de este último año, por aclarar mis dudas y nutrirme con su conocimiento a través de consejos y las aclaraciones que fueron necesarias para la culminación de este proyecto.

Agradezco a mi familia quién si su apoyo y el cariño que me han brindado nada de esto sería posible, gracias por siempre apoyarme en cada paso.

Agradezco principalmente a mi madre, pues sin su apoyo y su amor incondicional mostrado en cada decisión que he tomado en mi vida nada de esto hubiese sido posible. Gracias por ser mi motivación.

Agradezco a todas esas personas que han sido parte de esta travesía. Muchísimas gracias.

DEDICATORIA

El presente trabajo quiero dedicárselo a la memoria de mi padre, quien a pesar de haber partido de una manera muy temprana de este mundo sigue tan cerca de mí.

Cada paso que doy en mi vida y cada logro conseguido lo he hecho pensando en ti e imaginándome lo orgulloso que seguramente estás por el hombre en el que se ha convertido tu hijo.

Muchas gracias por siempre ser mi motivación para alcanzar mis metas y un abrazo hasta el cielo de parte de tu hijo.

NOMENCLATURA

M1: Aleación binaria Mg-1Mn

M2: Aleación ternaria Mg-0.8Ga-0.2Mn

TD: Dirección transversal

RD: Dirección de rolado

ND: Dirección normal

FP: Figura de polos

FFS: Fluido fisiológico simulado

VC: Velocidad de corrosión

DRX: Difracción de rayos X

MEB: Microscopía electrónica de barrido

MO: Microscopía óptica

TT: Tratamiento térmico

ICP: Emisión atómica por plasma

AA: Espectrometría de absorción atómica

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo general	18
2.2 Objetivos específicos	18
3. JUSTIFICACIÓN.....	19
4. HIPÓTESIS.....	19
5. ANTECEDENTES	20
5.1 Metales y su uso como materiales biomédicos	20
5.2 Magnesio y su uso médico como biomaterial.....	21
5.3 Manganeso y galio y su uso en aleaciones base magnesio.....	22
5.3.1 Manganeso y su uso como aleante en aleaciones base magnesio.....	22
5.3.2 Galio y su uso como aleante en aleaciones base magnesio.....	24
5.4 Aleaciones binarias y ternarias	24
5.5 Corrosión del magnesio	26
5.5.1 Corrosión del magnesio en presencia de cloruros	28
5.5.2 Tipos de corrosión comunes en aleaciones base magnesio	28
5.5.3 Efectos del Ga y Mn en la velocidad de corrosión en aleaciones base Mg	29
5.6 Solubilizado y envejecido.....	29
5.7 Rolado en caliente.....	30
5.8 Biocompatibilidad	33
6. Procedimiento experimental.....	34
6.1 Caracterización de la materia prima.....	35
6.2 Obtención de las aleaciones	35
6.2.1. Diseño y composición de las aleaciones	35

6.2.2 Obtención de las aleaciones binarias y ternarias.....	36
6.2.3 Corte de lingotes de magnesio y aleaciones.....	37
6.3 Metalografía.....	37
6.4 Tratamientos térmicos	39
6.5 Tratamiento termo-mecánico (rolado)	41
6.6 Pruebas de tensión uniaxial.....	42
6.7 Caracterización de textura	43
6.8 Caracterización microestructural.....	44
6.9 Bioactividad	45
6.9.1 Fluido fisiológico simulado.....	45
6.10 Corrosión.....	46
7. Resultados y discusiones	47
7.1 Caracterización de la materia prima.....	47
7.2 Caracterización del tamaño de grano.....	49
7.3 Análisis factorial del tamaño de grano.....	51
7.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	52
7.4.1 Segundas fases y composición química elemental de M1	52
7.4.2 Mapeo elemental de las aleaciones antes y después del TT.....	54
7.5 Análisis y caracterización de la textura.....	55
7.6 Caracterización de las propiedades mecánicas	58
7.7 Análisis factorial de las propiedades mecánicas.....	60
7.8 Evaluación de bioactividad del magnesio y sus aleaciones.....	62
7.9 Evolución del pH en el FFS.	70
7.10 Velocidad de corrosión del magnesio y sus aleaciones.....	72
7.11 Análisis factorial de la velocidad de corrosión	77

8. Conclusiones.....	80
9. Recomendaciones a futuro.....	82
10. Bibliografia.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de corrosión en aleaciones base Mg en una solución SBF (Xu, Liu, Sun, & Fu, 2022).	27
Figura 2. Esquema general del rolado en caliente (Chaudhari, 2016).....	32
Figura 3. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.	34
Figura 4. Espectrómetro PERKIN ELMER y equipo THERMO SCIENTIFIC.	35
Figura 5. Proceso de obtención de las aleaciones binarias y ternarias.....	39
Figura 6. Crisol, horno y molde utilizados en el proceso de fusión.....	37
Figura 7. Diagrama general de preparación metalográfica.	38
Figura 8. Mufla NABERTHERM® L40/11 B180.	39
Figura 9. Ciclo de tratamiento térmico de la aleación binaria M1.	40
Figura 10. Ciclo de tratamiento térmico de la aleación ternaria M2.....	40
Figura 11. Equipos utilizados para el proceso de rolado.	41
Figura 12. Equipo de ensayos universales QTEST/100 y extensómetro 632.29F-30.	42
Figura 13. Dimensiones finales en mm para las probetas de tensión.....	42
Figura 14. Dimensiones finales para las probetas de textura (DRX).	43
Figura 15. Difractómetro de rayos X modelo Bruker D8 Advance.....	43
Figura 16. Microscopio óptico KEYENCE.	44
Figura 17. Medidor de pH Orion Star A211.	45
Figura 18. Diagrama general del método de pérdida de peso.....	47
Figura 19. Micrografías de magnesio puro antes (a) y después del rolado (b).	49
Figura 20. Micrografías de M1 en estado de colada (a) y después del rolado (b).	50
Figura 21. Micrografías de M2 en estado de colada (a) y después del rolado (b).	50
Figura 22. Gráficas de efectos principales (a) y de interacción (b) del magnesio puro y las aleaciones M1 y M2 antes y después del proceso de rolado.	52
Figura 23. Micrografías de M1 antes(a) y después(b) de los tratamientos térmicos T4 y T6.	53
Figura 24. Micrografías de M2 antes(a) y después(b) de los tratamientos térmicos T4 y T6.	54

Figura 25. Mapeo elemental de las aleaciones M1 (a) y M2 (b) después de los TT.	55
Figura 26. Figuras de polos del magnesio puro.	55
Figura 27. Figuras de polos del magnesio puro rodado a alta temperatura.	56
Figura 28. Figuras de polos de M1 en estado de colada.	56
Figura 29. Figuras de polos de M1 sometido a TT y rodado a alta temperatura.	56
Figura 30. Figuras de polos de M2 en estado de colada.	56
Figura 31. Figuras de polos de M2 sometido a TT y rodado a alta temperatura.	56
Figura 32. Diagrama esfuerzo-deformación del magnesio puro antes y después del proceso de rodado unidireccional al 50%.	58
Figura 33. Diagrama esfuerzo-deformación de M1 antes y después del proceso de rodado unidireccional al 50%.	59
Figura 34. Diagrama esfuerzo-deformación de M2 antes y después del proceso de rodado unidireccional al 50%.	59
Figura 35. Gráficas de esfuerzos principales del magnesio puro, M1 y M2 en estado de colada y rodado a) máxima resistencia a la tensión, b) límite elástico, c) módulo elástico.	61
Figura 36. Gráficas de interacción del magnesio puro, M1 y M2 a) máxima resistencia a la tensión, b) límite elástico y c) módulo elástico.	62
Figura 37. Imágenes de MEB del magnesio puro sumergido en FFS después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) tiempo cero, b) 3 días, c)7 días y d)21 días.	63
Figura 38. Imágenes de MEB de la aleación M1 (tratada térmicamente y rodada) después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) 0 tiempo cero, b) 3 días, c)7 días y d)21 días.	64
Figura 39. Imágenes de MEB de la aleación M2 (tratada térmicamente y rodada) después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) tiempo cero, b) 3 días, c)7 días y d)21 días.	65
Figura 40. Imágenes de MEB a 1000X del magnesio puro y rodado después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) 3 días, b)7 días y c)21 días.	66
Figura 41. Imágenes de MEB a 1000X de la aleación M1 (tratada térmicamente y rodada) después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) 3 días, b)7 días y c)21 días.	67
Figura 42. Imágenes de MEB a 1000X de la aleación M2 (tratada térmicamente y rodada) después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) 3 días, b)7 días y c)21 días.	68
Figura 43. Imágenes de MEB y análisis químico puntual de los productos ricos en C y P formados en la superficie de las aleaciones M1 y M2.	69
Figura 44. Evolución del pH en el FFS.	71

Figura 45. Imágenes de MEB del magnesio puro después de ser sumergido en FFS y lavado a diferentes tiempos de inmersión a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días).	72
Figura 46. Imágenes de MEB del magnesio puro rolado después de ser sumergido en FFS y lavado a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.	72
Figura 47. Imágenes de MEB de la aleación M1 en estado de colada después de ser sumergida en FFS y lavada a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.	72
Figura 48. Imágenes de MEB de la aleación M1 tratada térmicamente y rolada después de ser sumergida en FFS y lavada a diferentes tiempos de inmersión a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.	73
Figura 49. Imágenes de MEB de la aleación M2 en estado de colada después de ser sumergida en FFS y lavada a diferentes tiempos de inmersión a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.	73
Figura 50. Imágenes de MEB de la aleación M2 tratada térmicamente y rolada después de ser sumergida en FFS y lavada a diferentes tiempos de inmersión (a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.	73
Figura 51. Gráfica de efectos principales e interacción de la velocidad de corrosión a 3 días de inmersión.	77
Figura 52. Gráfica de efectos principales e interacción de la velocidad de corrosión a 7 días de inmersión.	77
Figura 53. Gráfica de efectos principales e interacción de la velocidad de corrosión a 14 días de inmersión.	78
Figura 54. Gráfica de efectos principales e interacción de la velocidad de corrosión a 21 días de inmersión.	78
Figura 55. Velocidad de corrosión del magnesio y las aleaciones antes y después del rolado después de 3, 7, 14 y 21 días de inmersión en FFS.	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de metales utilizados en diversas divisiones de implantes (H. Hermawan, 2011).	21
Tabla 2. Propiedades mecánicas de las aleaciones ternarias reportadas por McDonald.....	25
Tabla 3. Composición química para las aleaciones M1 y M2.	36
<i>Tabla 4. Preparación metalográfica.</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 5. Reactivos para el ataque metalográfico.</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 6. Parámetros de tratamiento térmico para M1 y M2.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 7. Parámetros para el proceso de rolado unidireccional.</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 8. Reactivos para la preparación de FFS.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 9. Caracterización por AA e ICP de la composición química de los materiales de llegada.</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 11. Resultados de los ensayos de tensión.</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 12. Relación estequiométrica Ca/P en los materiales.</i>	<i>70</i>
<i>Tabla 13. Velocidad de corrosión del magnesio puro sumergido en FFS a diferentes tiempos de inmersión en mm/año.</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 14. Velocidad de corrosión de la aleación M1 sumergida en FFS a diferentes tiempos de inmersión en mm/año.</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 15. Velocidad de corrosión de la aleación M2 sumergida en FFS a diferentes tiempos de inmersión en mm/año.</i>	<i>75</i>

RESUMEN

En la presente investigación se presenta un estudio del efecto del rolado unidireccional a alta temperatura, de los tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido (T4 y T6 respectivamente), así como de los elementos aleantes como son el Mn y Ga, sobre la microestructura, propiedades mecánicas y velocidad de corrosión de la aleación binaria Mg-1Mn y la ternaria Mg-0.8Ga-0.2Mn.

Las aleaciones se seleccionaron en base a trabajos previos eligiendo aquellas en las que se encontraron los resultados más prometedores. Posteriormente estas aleaciones se obtuvieron en estado de colada con la composición antes descrita. Estas aleaciones fueron sometidas a los tratamientos térmicos de solubilizado (T4) y envejecido (T6), esto con la finalidad de solubilizar las segundas fases y los precipitados que se formaron en las aleaciones después del proceso de solidificación y luego precipitar los intermetálicos como partículas finas homogéneamente distribuidas.

Después de los tratamientos térmicos, las probetas fueron sometidas a un proceso termomecánico como es el rolado unidireccional a alta temperatura asegurándose de alcanzar el rango de temperatura de recristalización del magnesio con la finalidad de obtener mejores resultados, utilizando un porcentaje de reducción del 50% en dos pasos de laminación.

Las probetas se caracterizaron por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) con el fin de apreciar una comparación en la microestructura general de antes y después del proceso de rolado unidireccional en el material.

Se caracterizaron además propiedades como la velocidad de corrosión y la bioactividad del material sumergiendo las probetas, antes y después del proceso de rolado en caliente, en un fluido fisiológico simulado (FFS) a diferentes periodos de tiempo (1, 3, 7, 14, 21 y 28 días) esto en base a la normativa correspondiente.

Para la microestructura en general se encontró que, después del proceso de rolado en caliente tanto del magnesio puro como de las aleaciones binarias y ternarias, el tamaño de grano fue refinado drásticamente. De la misma manera, las propiedades mecánicas del magnesio puro y de las aleaciones, una vez roladas, aumentaron de manera significativa. Se encontró, analizando las figuras de polos de cada material mediante difracción de rayos X, que la

textura basal que se presenta en los materiales en estado de colada disminuyó su intensidad una vez que las probetas de éstos fueron tratadas termo-mecánicamente.

Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido mostraron que la aleación binaria se constituye principalmente por dos fases: α -Mg y α -Mn, sin presentar alguna transformación de fase debida al tratamiento térmico. Para la aleación ternaria M2 se tienen dos principales fases: α -Mg y el intermetálico Mg_5Ga_2 , este último compuesto presenta una posible transformación de fase después de ser tratado térmicamente pasando de Mg_5Ga_2 a Mg_2Ga o $MgGa$.

La morfología de cada una de estas fases, encontradas tanto para las aleaciones binarias como las ternarias, cambió después de ser tratadas térmicamente. Así, se obtuvo una refinación en los precipitados de manganeso para la aleación binaria M1 y lo mismo sucedió para la aleación ternaria M2, de tal manera que los precipitados de galio se refinaron en la muestra concentrándose en morfologías ovaladas o pequeñas barras.

Para los resultados de bioactividad se demostró como tanto para el magnesio puro como para las aleaciones especialmente, se formó una capa de hidróxido de magnesio que actúa parcialmente como capa protectora contra la corrosión. Así mismo se observó la formación de productos ricos en Ca y P, los cuales poseen relaciones Ca/P similares con la HA.

Los resultados de velocidad de corrosión demostraron que el factor más importante para controlar la velocidad de corrosión son los precipitados y segundas fases que se forman durante el proceso de solidificación, pues la aleación ternaria con mayor contenido de galio presenta la velocidad de corrosión más alta, sin embargo, su rango de mejora fue superior al resto una vez tratada térmicamente y rolada. La velocidad de corrosión más baja se registró para la aleación binaria siendo esta muy similar a la del magnesio puro tanto en estado de colada como tratada térmicamente y rolada.

De manera general, los tratamientos térmicos ayudaron a la distribución y homogenización de los precipitados y segundas fases. Todo esto, en conjunto a la refinación del tamaño de grano logrado por el rolado, logró que se obtuvieran aleaciones con tasas de corrosión similares a las del magnesio de alta pureza y resistencias mecánicas muy superiores a las de éste.

ABSTRACT

In the present work, a study of the effect of unidirectional rolling at high temperature, heat treatments of solubilization and aging (T4 and T6 respectively) and amount of the alloying elements Mn and Ga on the microstructure, mechanical properties, and corrosion rate of binary (Mg-1Mn) and ternary (Mg-0.8Ga-0.2Mn) alloys is presented.

The alloys were selected based on previous works, choosing those in which the most promising results were found. Subsequently, these as-cast alloys were obtained with the composition mentioned above.

These alloys were subjected to solubilization (T4) and aging (T6) heat treatments to solubilize and then precipitate the second phases of the alloys obtaining fine and well distributed precipitates.

After heat treatments, the specimens were thermo-mechanically processed (unidirectional rolling at high temperature) in the magnesium recrystallization temperature range, obtaining a reduction percentage of 50% in two lamination steps.

The specimens were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) in order to compare the general microstructure before and after the unidirectional rolling process of the materials.

Corrosion rate and bioactivity of the materials were also measured by immersing the specimens, before and after the hot rolling process, in a simulated physiological fluid (FFS) at different periods of time (1, 3, 7, 14, 21 and 28 days), according to the corresponding standards.

It was found that after the hot rolling process, the grain size of pure magnesium specimens, as well as the binary and ternary alloys, was drastically refined. In the same way, the mechanical properties of all the materials once rolled, increased drastically. It was found by analyzing the pole figures of each material, obtained by X-ray diffraction, that the basal texture that occurs in the as-cast materials decreased its intensity once the specimens were thermo-mechanically treated.

The results obtained by scanning electron microscopy showed that the binary alloy is constituted mainly by two phases, α -Mg and α -Mn, no presenting a phase transformation

after heat treatments. For the ternary alloy M2 two main phases were observed, α -Mg and the intermetallic Mg_5Ga_2 . This last alloy presented a possible phase transformation after heat treatments from Mg_5Ga_2 to Mg_2Ga and/or MgGa .

Morphology of these found phases for both the binary and ternary alloys changed after heat treatments. A refinement was obtained in the manganese precipitates for the M1 binary alloy and in the M2 ternary alloy the gallium precipitates were refined on the sample, mainly in oval morphologies or small bars.

During the immersion in FFS, it was observed that a layer of magnesium hydroxide was formed on pure magnesium and alloys, that acts as a partial protective layer against corrosion. Likewise, the formation of Ca, P rich products was observed, which similar Ca/P ratios to that of HA.

The corrosion rate results showed that the most important factor to control the corrosion rate are the amount and size of precipitates and second phases that are formed during the solidification process, since the ternary alloy with the highest gallium content presented the highest corrosion rate. However, this alloy presented the highest improvement in corrosion resistance, once heat treated and rolled.

The lowest corrosion rate was obtained for the binary alloy, which is very similar to that of pure magnesium.

In general, heat treatments promoted the reduction in size, distribution, and homogenization of the precipitates and second phases, improving the corrosion rate of the materials. These achievements, together with the refinement of grain size and the improvement in the mechanical properties after rolling, led to the obtaining of alloys with corrosion rates similar to those of high purity magnesium and mechanical resistance much higher than that of this pure material.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años se han utilizado implantes ortopédicos metálicos para la sustitución y/o regeneración de tejidos duros dañados (Poinern, Brundavanam, & Fawcett, 2012). Los implantes metálicos son los preferidos por su alta resistencia mecánica y dureza, lo que los hace superiores a los compuestos poliméricos y cerámicos (Stalger, Pletak, & Huadmai, 2006).

Se ha investigado exhaustivamente en la época actual el uso de materiales biodegradables en el área biomédica con el fin de sustituir los implantes metálicos permanentes, estos materiales presentan ventajas claras cuando se utilizan en la fijación de fracturas ortopédicas. Tal es el caso del magnesio, que es un metal biodegradable que no genera productos de corrosión tóxicos y que además presenta propiedades mecánicas como su módulo elástico ($E=41-45$ GPa) y su densidad ($1.74-1.84 \text{ g/cm}^3$) más cercanas a las del hueso que las de las aleaciones base titanio y base cobalto. Sin embargo, su velocidad de corrosión es muy elevada y es necesario modularla. La investigación en esta área se ha enfocado entonces al desarrollo de aleaciones que puedan cumplir con dos requisitos: no liberar productos tóxicos y modular adecuadamente la velocidad de corrosión.

Los materiales se consideran biodegradables cuando se disuelven dentro del organismo luego de cumplir una función específica. Este tipo de materiales además tienen una característica muy importante a la hora de proponerse como serios candidatos al área biomédica, puesto que se degradan gradualmente en el tiempo mientras son reemplazados por tejido nuevo (regeneración de tejido).

Se han realizado estudios en Cinvestav y se han desarrollado exitosamente aleaciones Mg-Ga y Mg-Zn-Ga que cumplen con estos requisitos mencionados. Además, se ha iniciado con el desarrollo aleaciones ternarias Mg-Mn-Ga y binarias Mg-Mn y se ha encontrado que las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.2Mn-0.8Ga tratadas térmicamente presentan resultados prometedores. En base a lo reportado en la literatura y a lo encontrado en los estudios realizados en Cinvestav, se espera que un tratamiento termo mecánico, como el rolado a alta temperatura, mejore aún más las propiedades de estas aleaciones.

Se realizaron simulaciones computacionales con el software VPSC de rolado de la aleación Mg-0.8Ga utilizando como variables de entrada la temperatura de rolado, el tipo de rolado y la textura inicial. Se encontró que los factores más importantes para obtener menor anisotropía mecánica y menor intensidad de textura basal son la temperatura de rolado y la textura inicial. También se encontró que el mecanismo que mejora la formabilidad en caliente de la aleación Mg-0.8Ga es el que involucra una mayor actividad del sistema de deslizamiento piramidal-2. En las simulaciones no se encontró una diferencia significativa entre el rolado unidireccional y el rolado cruzado.

En vista de lo anterior y considerando los resultados encontrados en la simulación, se propone estudiar el efecto de rolado unidireccional a alta temperatura sobre la velocidad de corrosión, la microestructura y las propiedades mecánicas de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.2Mn-0.8Ga utilizando un diseño de experimentos adecuado para tratar de maximizar la resistencia mecánica, modular la velocidad de corrosión y obtener una microestructura adecuada.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Conocer, a través de diversas técnicas y un diseño de experimentos, el efecto del rolado unidireccional en caliente sobre la velocidad de corrosión, microestructura y propiedades mecánicas de aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.2Mn-0.8Ga tratadas térmicamente para su uso como potenciales materiales biomédicos.

2.2 Objetivos específicos

- Obtener las aleaciones base Mg en estado de colada (M1: Mg-1Mn y M2: Mg-0.2Mn-0.8Ga).
- Realizar los tratamientos térmicos (solubilizado y envejecido) y termo-mecánicos (rolado en caliente unidireccional) en las probetas obtenidas.
- Caracterizar microestructuralmente las aleaciones M1 y M2 tanto en estado de colada como después de los tratamientos térmicos y termo-mecánicos.
- Determinar la textura, resistencia y dureza de las aleaciones tanto en estado de colada como después a los tratamientos térmicos y termo-mecánicos.
- Determinar la velocidad de corrosión y la bioactividad de las aleaciones utilizando un fluido fisiológico simulado (FFS) y el método de pérdida en peso.

3. JUSTIFICACIÓN

El requisito de cualquier implante biodegradable es que la tasa de degradación debe coincidir con la tasa de curación del hueso. Por lo general, las aleaciones de magnesio deben mantener su integridad mecánica al menos durante 3 meses para la formación de hueso nuevo.

La presente investigación se enfoca en mitigar esta problemática proponiendo las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.2Mn-0.8Ga, las cuales serán sometidas a tratamientos térmicos y termo-mecánicos en busca de desarrollar en ellas buenas propiedades mecánicas, adecuadas microestructuras y, sobre todo, velocidad de corrosión modulada para su uso potencial en el área de la medicina.

4. HIPÓTESIS

El uso del rolado en caliente como tratamiento termo-mecánico permitirá mejorar la microestructura y resistencia mecánica, además de modular la velocidad de corrosión de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.2Mn-0.8Ga.

El uso de resultados de simulaciones computacionales con el software VPSC del rolado de la aleación Mg-0.8Ga aunado a la utilización de diseños y análisis de experimentos, permitirá escoger las principales variables del proceso de rolado, así como los niveles adecuados de ellas, para lograr obtener la microestructura, resistencia y velocidad de corrosión deseadas.

5. ANTECEDENTES

5.1 Metales y su uso como materiales biomédicos

Los metales se usan ampliamente en muchas aplicaciones biomédicas. Ciertas aplicaciones son específicas para sustituir tejidos dañados o defectuosos a fin de restablecer una función, por ejemplo, las aplicaciones ortopédicas en las que parte o la totalidad de un hueso o articulación es sustituida o reforzada con aleaciones de metal.

Las aleaciones metálicas que sustituyen a los tejidos biológicos dañados restablecen las funciones o están en contacto constante o intermitente con los fluidos corporales, se conocen colectivamente como biomateriales.

Estos materiales tienen características específicas que los hacen apropiados para ser aplicados al cuerpo humano. El ambiente interno del cuerpo es altamente corrosivo y puede degradar al material implantado (ortopédico o dental) lo cual daría lugar a la liberación de moléculas o iones dañinos. Así pues, la principal característica de un biomaterial es su biocompatibilidad, la cual se identifica como estabilidad química, resistencia a la corrosión y la capacidad de no ser carcinogénico ni tóxico cuando se usa en el cuerpo humano.

Una vez que la biocompatibilidad del metal ha sido establecida, la segunda característica importante es que sea capaz de soportar esfuerzos grandes y variables (cíclicos) en el ambiente altamente corrosivo del cuerpo humano. La importancia de la capacidad del metal para soportar cargas puede ser apreciada si se considera que la persona promedio puede experimentar entre 1 y 2.5 millones de ciclos de tensión en su cadera cada año (a causa de sus actividades normales diarias). Esto se traduce en un total de 500 y 100 millones de ciclos de tensión en un periodo de 50 años. Por lo tanto, un biomaterial debe ser fuerte y resistente a la fatiga y al desgaste en un ambiente altamente corrosivo (Smith, 2006).

Los metales se han utilizado como implantes desde hace más de 100 años, cuando Lane introdujo por primera vez una placa de metal para la fijación de fracturas óseas en 1895 (Lane, 1895).

Sin embargo, estos implantes metálicos se veían estrechamente limitados debido a los problemas de corrosión y resistencia insuficiente que presentaban (Lambotte, 1909, Sherman, 1912). Después se utilizó acero inoxidable 18-8 en la década de 1920 el cual obtuvo

una resistencia a la corrosión muy superior en esos tiempos, lo que atrajo el interés de los médicos. A partir de entonces, los implantes metálicos experimentaron un gran desarrollo y uso clínico. El tipo de metal que se usa en la biomedicina depende de las aplicaciones específicas del implante.

En la tabla 1 se presentan las principales aleaciones utilizadas para diversas áreas de implantes médicos.

Tabla 1. Tipos de metales utilizados en diversas divisiones de implantes (H. Hermawan, 2011).

División	Ejemplos de implantes	Tipo de metal
Cardiovascular	Stent, Válvula artificial	316L SS, CoCrMo; Ti Ti6A14V
Ortopédico	Fijación ósea (placa, tornillo, pin)	316L SS; Ti; Ti6A14V CoCrMo; Ti6A14V; Ti6A17Nb
Dental	Alambre de ortodoncia, relleno	316L SS; CoCrMo; TiNi; TiMo AgSn(Cu) amalgama, Au
Craneofacial	Placa y tornillo	316L SS; CoCrMo; Ti; Ti6A14V
Otorrinología	Tímpano artificial	316L SS

5.2 Magnesio y su uso médico como biomaterial

El magnesio y sus aleaciones son considerados potenciales candidatos como biomateriales metálicos degradables y reabsorbibles debido al proceso de corrosión que sufren en contacto con los fluidos fisiológicos por ser materiales altamente reactivos, perfilándose como una alternativa prometedora al uso de las actuales prótesis metálicas bioinertes con función temporal en diversas especialidades clínicas.

En lo que respecta al magnesio desde el punto de vista biológico, el catión Mg^{2+} es el cuarto catión más abundante en el cuerpo humano y su mayor parte se almacena en los huesos y compartimentos intracelulares de los tejidos blandos. Se trata de un elemento esencial para el metabolismo humano, ya que participa en más de 300 reacciones enzimáticas, que van desde la contracción muscular hasta el control neuronal (Jahnen-Dechent & Ketteler, 2012). Por otra parte, desde el punto de vista del material en sí mismo, el magnesio ofrece propiedades altamente atractivas para su aplicación en el campo biomédico, entre las que cabe destacar su baja densidad ($1,74 \text{ g/cm}^3$) y elevada resistencia específica, así como su

valor de módulo elástico (40-45 GPa), mucho más cercano al del hueso (3-30 GPa) que el de los materiales metálicos de uso convencional (Agarwal, Curtin, Duffy, & Jaiswal, 2016).

Escudero Rincón *et al.* observaron que estos valores de módulo elástico similares evitan la aparición de fenómenos de protección frente a la carga (en literatura inglesa “*stress shielding*”) causantes de la resorción patológica de hueso por la ausencia de carga en el mismo. Los materiales de base magnesio satisfacen plenamente los requerimientos mecánicos del hueso cortical, presentando mejores propiedades que otros biomateriales de diversa naturaleza.

Además, la capacidad del magnesio para estimular el crecimiento de nuevo tejido e incorporar el calcio al hueso permitiría acelerar los procesos de reparación ósea. En lo que respecta a la toxicidad tanto el magnesio como los productos de corrosión que genera, éstos son solubles en el medio fisiológico, no son tóxicos y su exceso puede ser fácilmente excretado en la orina.

Como contrapartida, la alta reactividad electroquímica del magnesio le lleva a presentar cinéticas de corrosión en el medio fisiológico que se consideran demasiado rápidas, lo que supone una seria limitación en su uso como implante ya que éste podría perder su integridad mecánica por su reabsorción en el organismo antes de que el tejido dañado se hubiera regenerado. Además, la acelerada cinética de corrosión del magnesio da lugar a una rápida formación de hidrógeno gas, pudiéndose originar una acumulación de burbujas alrededor del implante que perjudicaría la curación del tejido, así como una alcalinización local que podría afectar fuertemente a los procesos biológicos, dependientes del pH, en el entorno del implante (Rincón, Chamorro, & Urraca, 2011).

Como consecuencia, las investigaciones llevadas a cabo sobre la aplicación del magnesio como biomaterial están abordando aún un mismo objetivo: la resolución de esta problemática.

5.3 Manganeso y galio y su uso en aleaciones base magnesio

5.3.1 Manganeso y su uso como aleante en aleaciones base magnesio

El manganeso es un elemento que necesita el organismo para mantenerse sano. El organismo usa el manganeso para producir energía y proteger las células. El organismo también necesita

manganeso para fortalecer los huesos, para la reproducción, la coagulación sanguínea y para mantener un sistema inmunitario sano.

Los estudios no han demostrado que el manganeso que se encuentra en los alimentos sea nocivo. Sin embargo, algunas personas han desarrollado toxicidad por manganeso por consumir agua que contiene altas concentraciones de manganeso. Otra causa de toxicidad por manganeso es por inhalar grandes cantidades de polvo de manganeso de trabajos de soldadura o minería (Health, 2019).

Respecto a su efecto como aleante, aunque el manganeso (Mn) tiene una solubilidad sólida limitada en Mg ($\sim 0.95\%$ *at* a 650°C), mejora la resistencia a la corrosión al disminuir el contenido de Fe libre y promueve la formación de compuestos intermetálicos relativamente inocuos (por ejemplo, $\text{Al}_x(\text{Mn}, \text{Fe})_y$) en aleaciones de Mg-Al (Hu, 2012). El Mn también ha mostrado efectos moderadores sobre el Fe y la cinética catódica en sistemas libres de Al (Simanjuntak, Cavanaugh, Gandel, & Easton, 2015). Por un lado, el comportamiento de activación catódica del Mg puro se inhibe en las aleaciones de Mg-Mn mediante la formación de las fases de MnFe, lo que no solo crea una zona de amortiguamiento con un efecto microgalvánico debilitado, sino que también inhibe la redeposición del elemento Fe a la superficie de magnesio (Lei, Yang, Zhang, & Lu, 2021) (Yang, Shi, Shen, & Zhang, 2021).

Además, se reportó que el elemento Mn contribuye a la formación de la capa de transición en las interfaces de los pares de difusión Fe/Mg a 700°C , que inhibe eficazmente la difusión de átomos de Fe en la masa fundida de Mg-2Mn (Dai, Jiang, Peng, & Pan, 2017).

Sin embargo, Yang *et al.* observaron que la evolución de H_2 aumentó en aleaciones de Mg-3Zn-xMn cuando el contenido de Mn fue superior al 0.5% en peso.

Ávila Mata *et al.* observaron que el efecto del manganeso en las aleaciones binarias después de los tratamientos T4 y T6 fue el de incrementar la resistencia a la tensión y límite elástico. El incremento de la resistencia a la tensión y límite elástico es atribuido a una fina distribución de la fase secundaria α -Mn, la cual durante el ensayo de tensión da lugar a un material con mayor ductilidad. Sin embargo, la velocidad de corrosión aumentó, aunque en menor medida que en las aleaciones con galio; como resultado de una menor diferencia en el potencial de reducción estándar entre el magnesio y manganeso.

Una alta concentración de Mn deteriora la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg e induce citotoxicidad y neurotoxicidad, por lo que debe usarse con precaución en aplicaciones biomédicas. El contenido óptimo parece ser del 1%.

5.3.2 Galio y su uso como aleante en aleaciones base magnesio

El galio es un elemento de aleación que se propone como candidato para mejorar la resistencia a la corrosión del magnesio ya que exhibe un alto sobrepotencial de hidrógeno y actividad electroquímica apropiada; por lo tanto, puede inhibir la reacción catódica (Hernandez & Bocardo, 2019).

Además, el Ga es un elemento que presenta un perfil de toxicidad celular aceptable (Chitambar, 2012), y puede contribuir a la recuperación ósea ya que ha mostrado actividad terapéutica en enfermedades óseas metabólicas, hipercalcemia y cáncer (Bernstein, Tanner, & Godofredo, 2000). El galio también ha demostrado, como compuesto, eficacia en el tratamiento de la osteoporosis; Li *et al.* demostraron que el nitrato de galio (GaN) contrarresta la pérdida ósea en un modelo experimental de osteoporosis establecida.

Kubásek *et al.* observaron que existe un incremento de la resistencia a la tensión y límite de cedencia para las aleaciones con Ga. El tamaño de radio atómico del galio es de 0.135 nm, menor que el del magnesio, por lo tanto, se incrementa el endurecimiento de la aleación después del solubilizado.

Ávila Mata *et al.* observaron que el efecto del galio en las aleaciones binarias tratadas térmicamente fue el incrementar resistencia a la tensión, límite elástico, reducción de área y módulo elástico. El incremento en las propiedades mecánicas es debido a la posible transformación de fase del intermetálico Mg_5Ga_2 . Sin embargo, la velocidad de corrosión aumentó, con referencia al Mg puro a causa de una probable activación anódica.

5.4 Aleaciones binarias y ternarias

Los sustratos biodegradables a base de Mg se pueden dividir en cuatro grupos principales: (a) Mg puro, (b) aleaciones que contienen Al (AZ91, AZ31, LAE422, AM60, etc.), (c) elementos de tierras raras (AE21, WE43, etc.) y, (d) aleaciones libres de Al (WE43, MgCa 0.8, MgZn₆, etc.). Estos elementos de aleación mejoran las propiedades mecánicas y físicas de las aleaciones de Mg para aplicaciones ortopédicas al: (a) optimizar el tamaño del grano,

(b) mejorar la resistencia a la corrosión, (c) proporcionar resistencia mecánica mediante la formación de compuestos intermetálicos y (d) facilitar el proceso de fabricación con aleaciones de magnesio (Agarwal, Curtin, Duffy, & Jaiswal, 2016).

La designación de las aleaciones de magnesio viene determinada por la *American Society for Testing and Materials* y consiste en un código de cuatro dígitos. Las primeras dos letras identifican los dos elementos aleantes presentes en mayor cantidad (ordenados en forma decreciente según porcentajes, o alfabéticamente si los elementos se encuentran en igual proporción). Las letras van seguidas de dos números que indican los respectivos porcentajes de aleantes mayoritarios. En ciertas ocasiones, estos cuatro dígitos van seguidos por una letra final de serie que indica algún aleante minoritario o nivel de impurezas.

McDonald *et al.* desarrollaron en el año 1940 una patente de aleaciones ternarias Mg-Mn-Ga utilizando magnesio de pureza comercial. Los porcentajes utilizados de Ga estuvieron de 0.1-5% y de Mn en los rangos de 0.01-3% (% en peso). Se llegó a la conclusión que los porcentajes óptimos se encuentran en el rango de 0.5-1% de Ga y de 1% a 3% de Mn.

La formulación Mg-2Mn-1Ga resultó en mejores propiedades mecánicas; las propiedades mecánicas reportadas después de un rolado en caliente a 204.4°C y recocido en el rango de 204.4°C a 426.6°C, se presentan en la Tabla 1. Cabe destacar el incremento de elongación, límite elástico y resistencia a la tensión de la aleación ternaria con respecto a las aleaciones binarias (Patente n° 371375, 1940).

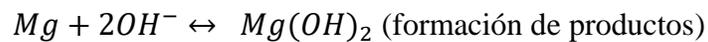
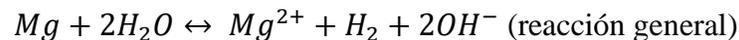
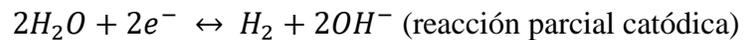
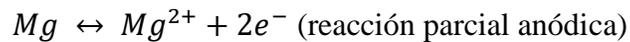
Tabla 2. Propiedades mecánicas de las aleaciones ternarias reportadas por McDonald.

Aleación	% Elongación en 2 pulgadas	Límite elástico (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
Mg-1Ga	21	131	227.53
Mg-2Mn	5	151.68	220.63
Mg-2Mn-1Ga	16	165.47	255.11

En la presente investigación se trabaja con aleaciones libres de aluminio del grupo (d) La primera de ellas es la aleación binaria Mg-1Mn y la segunda es la aleación ternaria Mg-0.2Mn-0.8Ga.

5.5 Corrosión del magnesio

El Mg y sus aleaciones son generalmente conocidos por degradarse en ambientes acuosos, principalmente a través de reacciones electroquímicas (corrosión) que producen hidróxido de Mg e hidrógeno gaseoso. Las reacciones de corrosión específicas se muestran a continuación:



Los aniones de hidróxido de magnesio formados como productos finales de la reacción anterior provocan un incremento de pH en la solución. Así mismo, se resalta que la aparición de este producto genera una capa protectora en la superficie del magnesio la cual podría ofrecer una protección del metal contra la corrosión.

Las reacciones parciales anódicas, con una ligera disminución del pH (Lamaka, Karavai, Bastos, & Zheludkevich, 2008), ocurren típicamente en la matriz de Mg adyacente a las zonas catódicas (p. ej., partículas de impurezas, regiones enriquecidas con elementos nobles, segundas fases). Esta matriz de Mg es propensa a sufrir un ataque galvánico interno debido a un potencial de electrodo muy negativo.

Además, la corrosión selectiva ocurre en las aleaciones a base de Mg y, por lo general, los átomos activos de Mg se disuelven preferentemente, contribuyendo al enriquecimiento de los átomos de elementos nobles en la capa interna.

Zeng *et al.* argumentan que en fluido fisiológico o suero los iones metálicos disueltos y el calcio disociado (Ca^{2+}) pueden reaccionar con otros aniones en el medio y formar productos como carbonatos, fosfatos, cloruros, etc. Estos compuestos con baja constante de producto de solubilidad (Kps) precipitan como insolubles en la capa de corrosión (Rettig & Virtanen, 2009) (Xin, Hu, & Chu, 2011), lo cual es beneficioso para reducir la velocidad de corrosión.

Los procesos de corrosión específicos para aleaciones a base de Mg se analizan en las siguientes secciones (ver Figura 1).

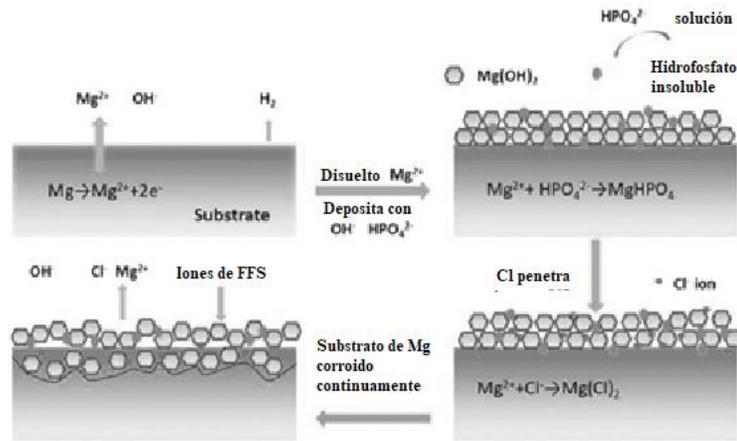


Figura 1. Mecanismos de corrosión en aleaciones base Mg en una solución SBF (Xu, Liu, Sun, & Fu, 2022).

Witte *et al.* informaron que las aleaciones de magnesio para uso clínico fueron exploradas durante los últimos dos siglos principalmente por cirujanos con diversos antecedentes clínicos, como cirugía cardiovascular, musculoesquelética y general. Aunque casi todos los pacientes se beneficiaron del tratamiento con implantes de magnesio, la mayoría experimentaron cavidades de gas subcutáneas causadas por la rápida corrosión del implante. Sin embargo, ninguno de los pacientes tuvo dolor y casi no se observaron infecciones durante el seguimiento postoperatorio.

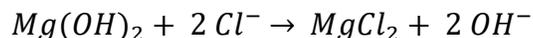
Los tornillos y placas de las aleaciones de magnesio se corroían demasiado rápido debido a las altas impurezas de las aleaciones y, como consecuencia, aparecían cavidades subcutáneas de gas en los pacientes tratados. Sin embargo, se necesitan velocidades de corrosión más lentas para que las aleaciones de magnesio sean adecuadas como biomaterial potencial.

Hasta la fecha, las nuevas técnicas de fundición permiten la producción de aleaciones de magnesio con una cantidad mínima de impurezas. Esto proporciona un enfoque más controlado para la corrosión *in vivo* de biomateriales degradables en cirugía ósea. Sin embargo, el proceso de corrosión depende no solo de la composición del elemento y su procesamiento, sino también del ambiente corrosivo al que están sometidas las aleaciones de magnesio porque el ambiente corrosivo *in vivo* es de diferente naturaleza que *in vitro* (Witte, 2010).

5.5.1 Corrosión del magnesio en presencia de cloruros

El hidróxido de magnesio reacciona con el cloro para formar cloruro de magnesio altamente soluble, el cual se disuelve en el medio dejando expuesto el sustrato metálico al ataque del medio corrosivo.

Los iones cloruro pueden disolver la capa protectora de $Mg(OH)_2$ produciendo la sal de $MgCl_2$ soluble, de acuerdo a la siguiente reacción.



Si la solución corrosiva a la que se expondrá el metal contiene una concentración de cloruros por encima de 30mmol/L, el hidróxido de magnesio se convertirá en cloruro de magnesio altamente soluble, y cuando la concentración de cloro aumenta la velocidad de corrosión aumenta.

En el caso de las soluciones acuosas, empleadas para evaluar velocidades de corrosión en el magnesio, la concentración de cloruros es de aproximadamente 150 mmol/L, por lo que, en las muestras evaluadas en este tipo de soluciones, suele ser típica la corrosión por picaduras.

La capa pasiva de hidróxido de magnesio no es estable en soluciones acuosas con un pH menor a 10 debido a la existencia de altos esfuerzos de tracción lateral dentro de la capa ya que suele provocar agrietamiento o formación de poros. Así, el magnesio está expuesto al medio agresivo y comienza el proceso de corrosión acompañado por la liberación de hidrógeno que produce el desprendimiento de la capa de pasivación.

5.5.2 Tipos de corrosión comunes en aleaciones base magnesio

Corrosión galvánica:

La corrosión galvánica, también llamada corrosión acoplada, ocurre típicamente durante el contacto físico o eléctrico en el que dos tipos de metales con diferentes potenciales electroquímicos interactúan en un medio fluido conductor de iones. Es uno de los principales obstáculos para la aplicación de componentes de magnesio en entornos químicamente activos.

Corrosión por picaduras:

La corrosión localizada ocurre preferentemente en la matriz de Mg adyacente a las fases secundarias más nobles (Li, Zhang, He, & Wang, 2015), ya que las fases secundarias nobles a menudo actúan como regiones catódicas. Esto conduce a la formación de zanjas y picaduras donde las partículas se separan del sustrato, acelerando la tasa de corrosión.

La corrosión por picadura generalmente se agrava en soluciones de cloruro y exhibe una correlación positiva con el aumento de la duración y el contenido de cloruro. Como tal, a menudo se asocia con una ruptura de la pasividad. Además, el crecimiento de las picaduras tiende a extenderse lateralmente en lugar de perpendicularmente, cubriendo toda la superficie. La alcalinización interna estabiliza la película de hidróxido de magnesio local y, a su vez, disminuye la tendencia a la corrosión por picaduras perpendiculares.

5.5.3 Efectos del Ga y Mn en la velocidad de corrosión en aleaciones base Mg

Mohedano *et al.* evaluaron el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones binarias de Mg-Ga en estado de colada (*as-cast*) (adiciones de Ga del 1 al 4% en peso) en una solución acuosa de NaCl 0.5% en peso. Descubrieron que a medida que aumentaba el contenido del elemento de aleación, aumentaba la velocidad de corrosión, lo que se hizo más evidente para tiempos de inmersión más prolongados y concentraciones de Ga superiores a 2% e.p.

El manganeso mejora la resistencia a la corrosión en las aleaciones de magnesio que contienen aluminio al transformar el hierro (Fe) y otras impurezas en compuestos intermetálicos inofensivos. Sin embargo, la adición excesiva de Mn reduce la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg-Al debido a la formación de una gran cantidad de fases intermetálicas de Mg-Al que contienen Mn que pueden ser propensas a los efectos galvánicos (Agarwal, Curtin, Duffy, & Jaiswal, 2016).

5.6 Solubilizado y envejecido

El envejecido es un proceso que se utiliza para aumentar la resistencia mediante la producción de precipitados del material de aleación dentro de la estructura de metal. El tratamiento en solución consiste en el calentamiento de una aleación a una temperatura adecuada, manteniéndolo a esta temperatura el tiempo suficiente para provocar que uno o

más constituyentes entren en una solución sólida, y a continuación enfriarlo suficientemente rápido para mantener estos constituyentes en solución. Los tratamientos térmicos de precipitación posteriores permiten la liberación controlada de estos constituyentes, ya sea en forma natural (a temperatura ambiente) o artificialmente (a temperaturas más elevadas).

Una patente reportada en 1933 por Gann *et al.* menciona que un tratamiento térmico de envejecido a 300°C por 24 horas a una aleación Mg-1.2Mn permite obtener valores de microdureza de 44 HB (41.8 HV). Así mismo, en la misma patente ya antes mencionada, se reporta que la aleación binaria en estado de colada presenta valores de 34 HB.

Liu *et al.* realizaron tratamientos térmicos de solubilizado a 375°C por 12 horas y envejecido a 225°C por 1024 horas en aleaciones de magnesio con 5.53% de Ga (% en peso) y, para un tiempo de 17 horas de envejecido, registraron un valor de dureza 73.56 HV, el cual es superior al de la aleación estudiada en la patente de Gann.

Janborzorgi *et al.* trabajaron con aleaciones base Mg para evaluar la microestructura, propiedades mecánicas y velocidad de corrosión de aleaciones base Mg y encontraron que el aumento de la temperatura de tratamiento térmico conduce a la disminución de la dureza Vickers de las muestras. Por lo tanto, en referencia al hallazgo, el tratamiento de la solución a 500°C durante 5 h y el tratamiento de envejecimiento a 150°C por 25 h fueron seleccionadas como las condiciones óptimas de solubilización y envejecimiento, respectivamente.

En general, en comparación con la muestra recién colada, la reducción máxima de la velocidad de corrosión para las muestras tratadas con solución y envejecidas es del 56% y el 40%, respectivamente. La baja resistencia a la corrosión de la aleación *as-cast* se debe a la presencia de una microestructura dendrítica y segregación, que se eliminan durante el tratamiento térmico. En otras palabras, la fuerte corrosión galvánica de la matriz de α -Mg debida a la microestructura dendrítica y la segregación de aleación son las razones principales de la baja resistencia a la corrosión en la aleación de fundición (Feng, Wang, & Peng, 2013).

5.7 Rolado en caliente

La laminación o rolado es un proceso de conformación plástica en el que el metal fluye de modo continuo y en una dirección preferente, mediante fuerzas de compresión.

Es un proceso de deformación volumétrica en el que se reduce el espesor inicial del material trabajado, mediante las fuerzas de compresión que ejercen dos rodillos sobre el material. Los rodillos giran en sentidos opuestos para que fluya el material entre ellos, ejerciendo fuerzas de compresión y de cizallamiento, originadas por el rozamiento que se produce entre los rodillos y el metal.

El laminado se utiliza en los procesos de fabricación de los aceros, aluminio, cobre, magnesio, plomo, estaño, zinc y sus aleaciones. Casi todos los metales utilizados en la industria han sufrido una laminación en alguna etapa de su conformación, aunque la principal aplicación del laminado es la laminación del acero (Boiler, 2008).

El objetivo principal del laminado es convertir secciones más gruesas, como lingotes, en secciones más delgadas que se pueden usar directamente en estado laminado o como material para trabajar en otros procesos. La estructura gruesa del lingote fundido se convierte en una estructura de grano fino mediante el proceso de laminación como se muestra en la Figura 2. Se logra una mejora significativa en las piezas laminadas en sus diversas propiedades mecánicas, como tenacidad, ductilidad y resistencia mecánica (Chaudhari, 2016).

La mayoría de los productos de acero se convierten de la forma de lingotes mediante el proceso de laminación. El tratamiento preliminar impartido al acero suministrado en forma de lingote es la reducción de su sección por laminación como se muestra en la Figura 2. Los cristales se alargan en la dirección de la laminación y comienzan a reformarse después de salir de la zona de estrés. El proceso de laminación en caliente se usa ampliamente en la producción de una gran cantidad de productos útiles, como rieles, láminas, secciones estructurales, placas, etc.

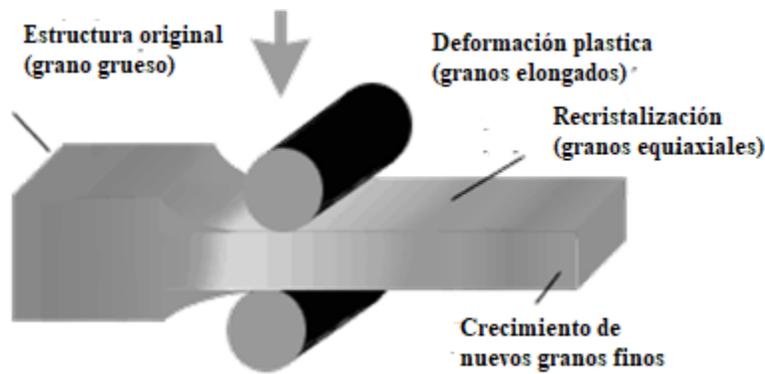


Figura 2. Esquema general del rolado en caliente (Chaudhari, 2016).

Prado *et al.* estudiaron la evolución de la microestructura y la textura durante la laminación en caliente de una aleación AM60 con una textura aleatoria inicial mediante microscopía óptica y difracción de rayos X.

El laminado en caliente de alta deformación permite un refinamiento de grano significativo en la aleación AM60 y, por lo tanto, constituye un método de procesamiento alternativo simple para mejorar sus propiedades mecánicas.

Feng *et al.* demostraron que a medida que aumentan los pases de laminación, el tamaño de grano se reduce debido a la recristalización dinámica continua que juega un papel importante en la formación de granos equiaxiales (Feng & Han, 2011).

Los resultados mostraron que la alta tendencia a la corrosión de la aleación Mg–1Ca recién colada se redujo notablemente mediante el proceso de laminación en caliente debido al refinamiento de la microestructura. Se encontró que la velocidad de corrosión de las muestras que experimentaron mayores porcentajes de reducción disminuyó en cierta medida. Sin embargo, los resultados de pérdida de peso indicaron que el proceso de laminado a temperaturas más altas provocó que emergieran más productos de corrosión en la superficie de las muestras (Koleini, 2011).

Koleini *et al.* sugirieron que la aleación Mg–1Ca laminada a 330 °C hasta un nivel de reducción del 60% es un material apropiado para usar en aplicaciones de implantes óseos. En otras palabras, se requiere una mayor reducción combinada con una menor temperatura de laminación para lograr una mayor resistencia a la corrosión.

5.8 Biocompatibilidad

La biocompatibilidad se define como “la capacidad de un material para desempeñarse en una aplicación específica con una respuesta apropiada del huésped” (Williams, 1999). Esto significa que el material implantado y cualquier otro producto de desecho de éste, como partículas y iones que se forman durante la corrosión y desgaste, no deben causar la muerte de células, inflamación aguda o crónica u otros deterioros de las funciones celulares o tisulares durante su implantación e incorporación al huésped. La biocompatibilidad no debe considerarse una propiedad intrínseca del material, sino el resultado de la interacción de las propiedades de éste con el tejido huésped y su entorno biológico. Es decir, este requisito está estrechamente ligado a la respuesta superficial y electroquímica del material en el cuerpo humano, por lo que es importante prestar mucha atención a la superficie del material dado que es la que está directamente expuesta y en contacto con el sistema biológico y, por lo tanto, su reacción con el tejido huésped a menudo es decisiva para el éxito o el fracaso de la implantación.

El magnesio posee una buena biocompatibilidad y el cuerpo tolera cantidades relativamente grandes de magnesio sin efectos nocivos. El exceso de iones de magnesio se excreta fácilmente a través de los riñones y la capacidad del cuerpo para tolerar el magnesio ha llevado a los investigadores a considerar la posibilidad de implantes biodegradables (Seal, Vince, & Hodgson, 2011).

6. Procedimiento experimental

En el siguiente apartado se presentan las etapas que se llevaron a cabo en la presente investigación, iniciando con el planteamiento de un diseño de experimentos factorial. El objetivo de evaluar la influencia de la composición química de la aleación y los parámetros de tratamiento térmico y rolado sobre la velocidad de corrosión, microestructura y propiedades mecánicas en las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.2Mn-0.8Ga.

Así mismo, se describen las técnicas, los tratamientos y los equipos a utilizar en busca de cumplir con cada uno de los objetivos ya antes mencionados.

En el siguiente diagrama (Figura 3) se describe, desde un punto de vista general, la metodología utilizada para llevar a cabo la presente investigación, empezando por la obtención de las aleaciones a partir de elementos en estado puro y los diferentes ensayos que se utilizaron para evaluar su potencial uso en el área biomédica, como son los tratamientos térmicos y los tratamientos termomecánicos, además de los ensayos de resistencia mecánica, caracterización microestructural y velocidad de corrosión.

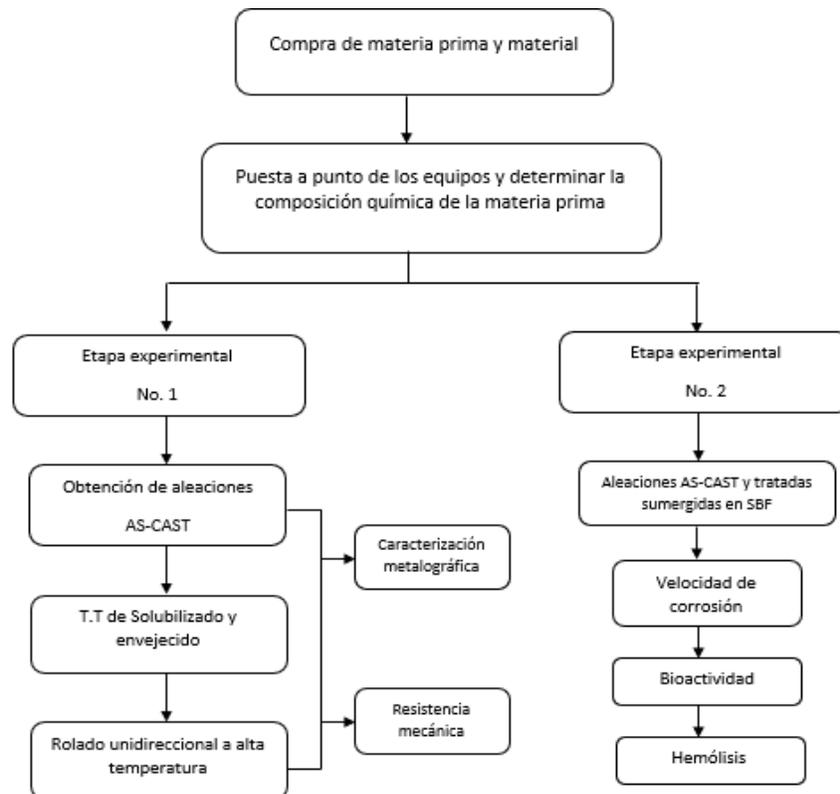


Figura 3. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

6.1 Caracterización de la materia prima

Se realizó un análisis químico del material de llegada (magnesio y cloruro de manganeso) con el fin de buscar impurezas que pudieran influir en la corrosión del material. La caracterización se llevó a cabo por emisión atómica por plasma (ICP) y espectrometría de absorción (AA) utilizando un espectrómetro de emisión por plasma marca PERKIN ELMER Modelo OPTIMA 83000 y un equipo de absorción atómica marca THERMO SCIENTIFIC Modelo ICE 3300.



Figura 4. Espectrómetro PERKIN ELMER y equipo THERMO SCIENTIFIC.

6.2 Obtención de las aleaciones

6.2.1. Diseño y composición de las aleaciones

Para el diseño de las aleaciones binarias y ternarias con las que se trabaja se realizaron cálculos de adición en peso (%) de los componentes aleantes a utilizar buscando obtener la adición necesaria de éstos para cumplir con la composición química deseada. Para esto, se utilizaron las siguientes fórmulas y se calculó el peso requerido.

La ecuación 1 describe el cálculo utilizado para la adición en peso de los elementos aleantes:

$$\text{Material de adición en peso} = \frac{(CD-CE)(PM)}{CMA} \quad (1)$$

Ecuación 1. Fórmula para calcular pesos necesarios de adición.

Donde:

CD: Concentración deseada en la aleación (% de peso)

CE: Concentración existente en el material base (% de peso)

PM: Peso a fundir del material base (Gramos)

CMA: Concentración del material de adición (% de peso)

Por último, se debe resaltar que los cálculos anteriores se realizan sin considerar la cantidad de aleante que se pierde durante el proceso de fundición, por lo que se utilizaron adiciones en exceso de cada material aleante, determinadas en experimentos llevados a cabo previamente, las cuales fueron de 10% y 75% para el galio y el manganeso, respectivamente.

Las composiciones químicas finales para las aleaciones binarias y ternarias se muestran en la tabla número 3.

Tabla 3. Composición química para las aleaciones M1 y M2.

ALEACIÓN	CLAVE	Mg (%)	Mn (%)	Ga (%)
Mg-1Mn	M1	99	1	-
Mg-0.8Ga-0.2Mn	M2	99	0.2	0.8

6.2.2 Obtención de las aleaciones binarias y ternarias

Una vez calculada la cantidad de masa necesaria de aleantes (% en peso) para cumplir con las concentraciones finales deseadas, lo siguiente fue realizar las fusiones para fabricar las aleaciones.

El proceso de obtención de las aleaciones se puede observar en la Figura 5.

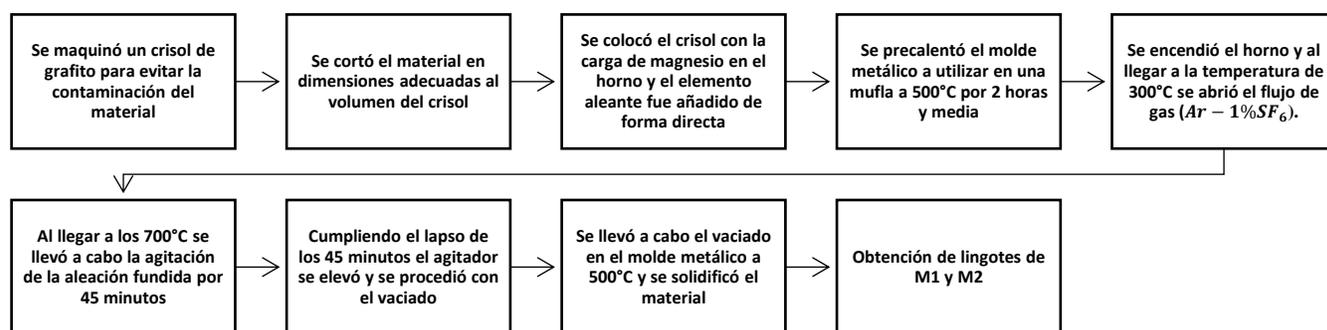


Figura 5. Proceso de obtención de las aleaciones binarias y ternarias.

En la Figura 6 se pueden observar los materiales y los equipos que se utilizaron para el proceso de fusión empezando por un crisol (4A) fabricado en material de grafito para evitar la contaminación del material, un horno (4B) de inducción en el que se llevó a cabo la fusión del material y un molde metálico (4C) donde se realizó el proceso de vaciado de la aleación fundida para obtener los lingotes de las aleaciones M1 y M2.

El crisol de grafito poseó una tapa con dos aberturas, una para el agitador de grafito con el que se distribuyó uniformemente la aleación fundida y otra para la inyección de gas $Ar - 1\%SF_6$, el cual se usó para evitar la oxidación del material al ser el magnesio altamente reactivo a temperaturas tan elevadas.



Figura 6. Crisol, horno y molde utilizados en el proceso de fusión.

Al finalizar con el proceso de fusión y la obtención de los lingotes, se obtuvieron muestras de M1 y M2 para efectuar un análisis químico mediante espectrometría de absorción (AA) y emisión atómica por plasma (ICP), esto con el fin de comparar las composiciones químicas finales con las composiciones químicas propuestas.

Cabe resaltar que la adición de los aleantes se realizó con un porcentaje (%) de exceso en peso por efecto de pérdidas en el proceso siendo para el galio un exceso del 10% y para el manganeso un 75%.

6.2.3 Corte de lingotes de magnesio y aleaciones

Al terminar con el proceso de fusión se procedió a cortar los lingotes de magnesio puro y sus aleaciones en secciones más pequeñas para poder maquinar las probetas necesarias para las pruebas mecánicas, microestructurales, textura, bioactividad y corrosión que son las pruebas principales del presente trabajo.

Para esto se utilizó una cortadora abrasiva marca BULUCUT equipada con discos de carburo de silicio con la finalidad de no alterar la microestructura de colada del material.

6.3 Metalografía

El proceso de preparación metalográfica se realizó con el fin de conocer la microestructura general y la textura inicial del material (M, M1 y M2), antes y después de los tratamientos a

los que será sometido (TT y rolado unidireccional). El procedimiento que se siguió se muestra en la Figura 7.

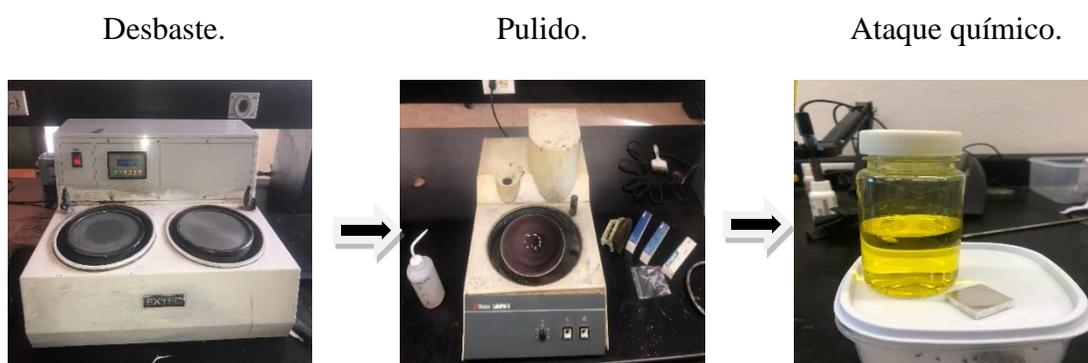


Figura 7. Diagrama general de preparación metalográfica.

En la tabla 4 se detalla de manera más específica el procedimiento a seguir para las etapas de desbaste y pulido.

Tabla 4. Preparación metalográfica.

	Abrasivo/tamaño (ASTM)	Lubricante	Tiempo (minutos)
Desbaste	SiC/320	Alcohol etílico	3
	SiC/500	Alcohol etílico	3
	SiC/800	Alcohol etílico	3
	SiC/1200	Alcohol etílico	3
	SiC/2400	Alcohol etílico	3
Pulido	Pasta de diamante/3 μm	Alcohol etílico	5
	Pasta de diamante/1 μm	Alcohol etílico	5
	Pasta de diamante 1/4 μm	Alcohol etílico	5

Cabe resaltar que entre cada paso de la etapa de pulido las probetas fueron sometidas a un baño ultrasónico para evitar cualquier contaminación en el material.

Una vez que las probetas fueron sometidas al proceso de desbaste y pulido, éstas fueron atacadas utilizando las siguientes soluciones ácidas mostradas en la tabla 5.

Tabla 5. Reactivos para el ataque metalográfico.

Reactivo	Componentes	Tiempo (minutos)
Picral	95% alcohol etílico y 5% ácido pícrico	5

Cabe destacar que el tiempo (minutos) se dio de manera intercalada de 10 a 15 segundos como margen de inmersión.

6.4 Tratamientos térmicos

Las aleaciones binarias y ternarias se tratan térmicamente antes de ser roladas por los tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido. Estos tratamientos se realizaron en una mufla modelo NABERTHERM® L40/11 B180.



Figura 8. Mufla NABERTHERM® L40/11 B180.

Los parámetros para los tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido se determinaron en base a investigaciones previas hechas en Cinvestav, tomando los parámetros más eficientes para las aleaciones binarias y ternarias estudiadas en este trabajo. Los parámetros elegidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de tratamiento térmico para M1 y M2.

	TT	Temperatura	Tiempo (horas)
Mg-1Mn (M1)	Solubilizado	420°C	5
	Envejecido	350°C	4
Mg-0.2Mn-0.8Ga (M2)	Solubilizado	370°C	10
	Envejecido	225°C	17

En las figuras 9 y 10 se presentan, de manera gráfica, los ciclos de tratamiento térmico para ambas aleaciones con los parámetros utilizados mencionados anteriormente.

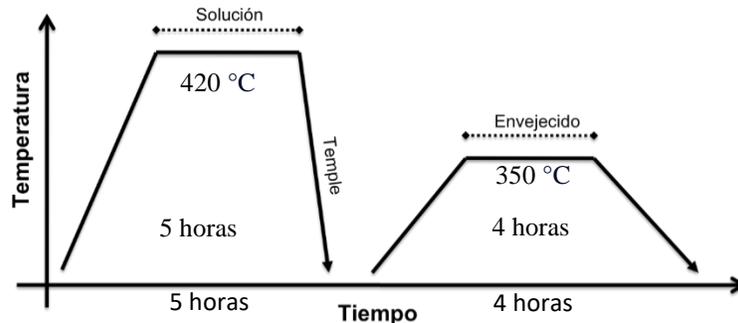


Figura 9. Ciclo de tratamiento térmico de la aleación binaria M1.

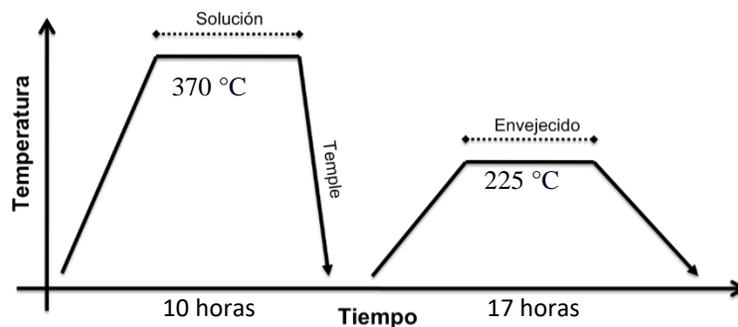


Figura 10. Ciclo de tratamiento térmico de la aleación ternaria M2.

Al terminar cada tratamiento térmico (TT) las probetas se extraen de la mufla y se enfrían rápidamente en agua destilada con el objetivo de mantener la microestructura obtenida después de aplicar el correspondiente tratamiento térmico.

Como dato indispensable se recalca que las probetas son recubiertas con pintura de grafito antes de ser sometidas a los tratamientos térmicos y además se utiliza flujo de gas argón en la mufla cuando la temperatura llega a los 300°C, esto para evitar la oxidación del material.

6.5 Tratamiento termo-mecánico (rolado)

El rolado a alta temperatura se llevó a cabo con el objetivo de obtener una refinación en el tamaño de grano para cada probeta laminada con el fin de cambiar la textura y microestructura del material para obtener mejores propiedades mecánicas.

Para llevar a cabo el proceso de rolado se utilizó un molino IRM MODEL #4060 (Figura 11A), el tipo de rolado elegido fue el rolado unidireccional (UR) en donde los rodillos giran a una dirección preferencial sin cambios en el proceso. Cabe resaltar que las probetas se precalentaron en un horno de resistencia eléctrica antes de cada paso con ayuda de un crisol a 350-400°C, esto último para garantizar la recristalización del magnesio, la cual ocurre en ese rango de temperaturas. Asimismo, se inyectó gas argón en el horno de resistencia eléctrica (Figura 11B) con el fin de controlar la atmósfera y expulsar el oxígeno evitando así la oxidación del material.



Figura 11. Equipos utilizados para el proceso de rolado.

Los parámetros más importantes del proceso de rolados se muestran en la tabla 6.

Tabla 7. Parámetros para el proceso de rolado unidireccional.

Parámetro	Unidad
Temperatura de rolado	400°C
Número de pasos	2
Reducción del espesor por paso	25%
Rapidez del rolado	0.06m/s
Reducción total	50%

6.6 Pruebas de tensión uniaxial

Las propiedades mecánicas como el límite elástico, módulo elástico, UTS y deformación (%) fueron evaluadas mediante tensión uniaxial, para esto se utilizó una máquina de ensayos universales marca MTS modelo QTEST/100 y un extensómetro MTS modelo 632.29F-30 como se muestra en la Figura 12.



Figura 12. Equipo de ensayos universales QTEST/100 y extensómetro 632.29F-30.

Para realizar estas pruebas de tensión se requirió maquinar las probetas en base al manual ASM volumen 8 “Mechanical testing and evaluation”. Las dimensiones finales son proporcionales a la probeta estándar y se muestran en la Figura 13.

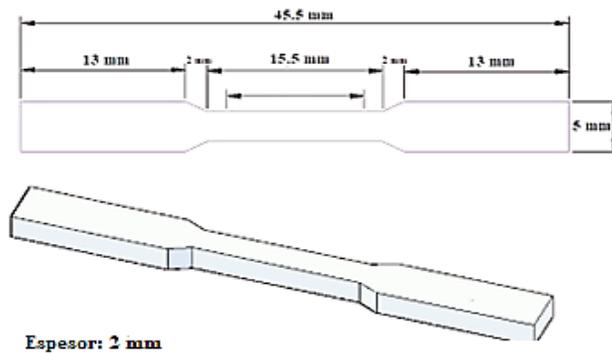


Figura 13. Dimensiones finales en mm para las probetas de tensión.

Se maquinaron probetas tanto para magnesio puro como para cada una de sus aleaciones antes y después del proceso de rolado con el fin de llevar a cabo un análisis y observar de esta manera el cambio en sus propiedades mecánicas, y ver las diferencias entre unas y otras.

Las pruebas se realizaron por triplicado para el metal base y cada una de sus aleaciones tanto en estado de colada como después de un proceso termo-mecánico como el rolado a alta

temperatura, esto con el fin de poder corroborar los datos y tener un margen de error mínimo en los resultados.

6.7 Caracterización de textura

Para realizar la caracterización de textura por difracción de rayos X se maquinaron probetas cuadradas de 20mm x 20mm x 5 mm como se muestran en la figura 14.

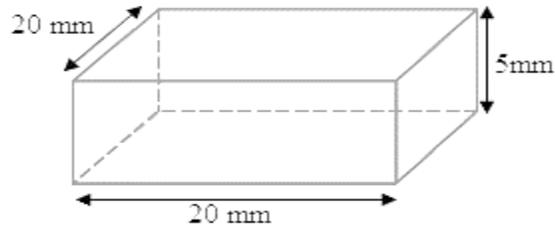


Figura 14. Dimensiones finales para las probetas de textura (DRX).

Para realizar las pruebas de textura se utilizó un difractor de rayos X modelo Bruker D8 Advance equipado con un goniómetro de texturas (figura 15).



Figura 15. Difractor de rayos X modelo Bruker D8 Advance

Cada una de las mediciones se realizaron obteniendo las figuras de polos en los planos (1010) <1120>, (0001) <1120> y (1120) <1123>.

Las figuras de polos (FP) y las figuras de polos inversas (IFP) fueron procesadas por el Software de MATLAB R2022 y MTEX.

6.8 Caracterización microestructural

Para realizar una adecuada caracterización microestructural del metal base y las aleaciones (M1 y M2) se utilizaron de forma complementaria (de acuerdo con el fin) varios equipos. Se utilizó el microscopio óptico modelo KEYENCE con el fin de observar la microestructura a aumentos desde 30X hasta 5000X, esto último para obtener micrografías óptimas antes y después de los tratamientos a los que se sometió el material para realizar el cálculo de conteo de tamaño de grano tomando como referencia la norma ASTM 340 (figura 16).



Figura 16. Microscopio óptico KEYENCE.

Se utilizó también un microscopio electrónico de barrido (MEB) a mayores aumentos con el fin de observar especies no encontradas por microscopía óptica, como equipo complementario al MEB se utilizó un detector de rayos X acoplado al MEB con el fin de caracterizar los precipitados y segundas fases que se presentaron en las aleaciones después del proceso de solidificación.

Cabe destacar que el reactivo utilizado para revelar la microestructura del magnesio y sus aleaciones fue el alcohol etílico-picral cuya finalidad es el de revelar límites de grano, maclas y la estructura en general. La solución está compuesta por 6 gramos de ácido pícrico, 5 ml de ácido acético, 100 ml de etanol y 10 ml de agua destilada.

Asimismo, el procedimiento que se utilizó para cuantificar el tamaño de grano fue por el método de intersección de grano promedio, el cual implica el conteo de un número de granos interceptados por una línea de prueba o el número de intersecciones del límite del grano con una línea de prueba.

Para la utilización de este método se tomó como base el procedimiento descrito en la norma ASTM E112-13.

Cabe destacar que, una vez seleccionadas las mejores micrografías a utilizar para llevar a cabo el conteo del tamaño de grano, el procedimiento antes mencionado se llevó a cabo haciendo uso del software de IMAGEJ, el cual se calibró ajustando las magnitudes y las escalas correspondientes para tener una buena precisión en el método que ya viene estandarizado en el software ya antes mencionado.

6.9 Bioactividad

6.9.1 Fluido fisiológico simulado

Se preparó un fluido fisiológico simulado (FFS) (SBF, simulated body fluid, por sus siglas en inglés) con el objetivo de llevar a cabo las pruebas de bioactividad y velocidad de corrosión. Para la correcta preparación del fluido se sigue con detalle el procedimiento descrito en la norma ISO/FDIS 23317 (23317, 2007).

El material que se utilizó para la preparación del FFS se sometió de forma previa a un proceso de lavado y limpieza con el fin de evitar algún tipo de contaminación en la solución. Inicialmente se utilizaron 1400 ml de agua destilada, la cual se calienta hasta una temperatura de 36.5°C, midiendo constantemente la temperatura y el pH en un medidor de pH THERMO Scientific marca OrionStar A211 (figura 17).

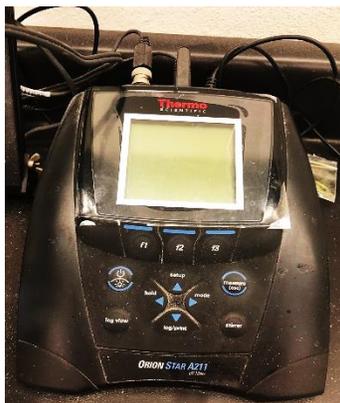


Figura 17. Medidor de pH Orion Star A211.

De la misma manera, se continua con la preparación del fluido con la adición de los reactivos descritos por la norma, uno a uno hasta llegar a su disolución total.

El orden de la adición de los reactivos y la cantidad de éstos para 2 litros de solución (FFS) se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Reactivos para la preparación de FFS.

Orden	Reactivo	Cantidad (gr)
1	$NaCl$	16.07
2	$NaHCO_3$	0.71
3	KCl	0.45
4	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	0.462
5	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.622
6	HCl	70
7	$CaCl_2$	0.584
8	Na_2SO_4	0.144
9	$TRIS$	12.236

Para realizar las pruebas de bioactividad y corrosión se maquinan probetas cuadradas de 10mm x 10mm x 3mm y de 10mm x 10 mm x 6 mm tal, éstas últimas medidas con el fin de que las probetas cumplan las dimensiones finales específicas (ISO 23317) una vez sometidas al proceso de rolado.

6.10 Corrosión

La velocidad de corrosión en el presente trabajo se determina por el método de pérdida de peso, el cual, como su mismo nombre lo indica, consiste en pesar las probetas a tratar antes y después de su inmersión en un ambiente corrosivo como el fluido fisiológico simulado a distintos tiempos de inmersión. Estos tiempos se determinaron en base a las normas G1 y G31 eligiendo 3, 7, 14 y 21 días.

En la figura 18 se muestra el diagrama general del proceso que se empleó para las pruebas de velocidad de corrosión descritas por las normas correspondientes.

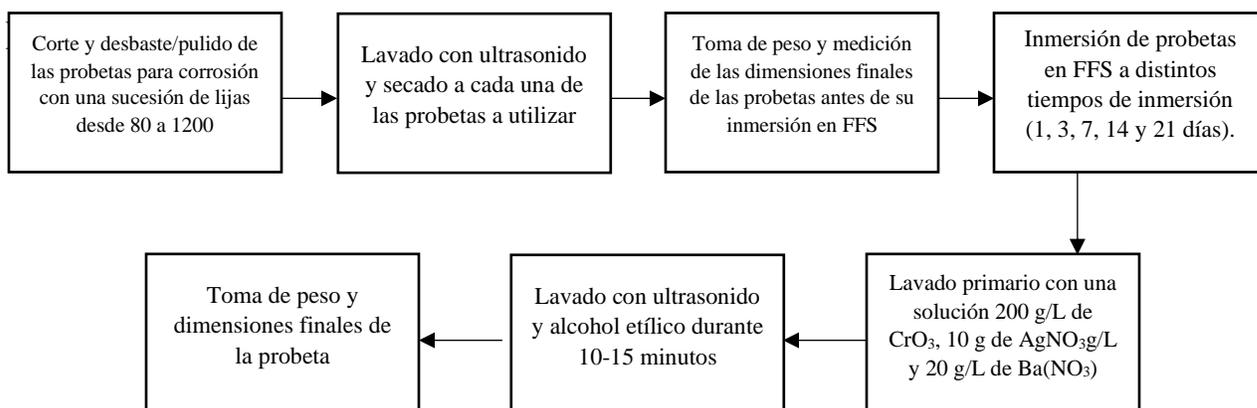


Figura 18. Diagrama general del método de pérdida de peso.

Para poder cuantificar los resultados de la velocidad de corrosión por el método de pérdida de peso se sigue el procedimiento descrito por las normas G1 y G31, para esto se utiliza la siguiente ecuación para determinar la velocidad de corrosión del magnesio puro y sus aleaciones (M1 y M2).

$$\text{Velocidad de corrosión} \frac{\text{mm}}{\text{año}} = \frac{(8.75 \times 10^4)(W)}{(A)(T)(D)}$$

Ecuación 3. Velocidad de corrosión (mm/año).

Donde:

W= Pérdida de peso en gramos

A= Área de la superficie expuesta

T= Tiempo de inmersión en horas

D= Densidad del material

7. Resultados y discusiones

7.1 Caracterización de la materia prima

El magnesio es un material altamente reactivo, el problema con este material y sus aleaciones radica en que, comparados con otros materiales metálicos, presentan un potencial electroquímico negativo que en consecuencia los hace mucho más vulnerables a los

fenómenos de corrosión. El magnesio tiene una buena resistencia a la oxidación en ambientes secos a temperatura ambiente. Sin embargo, la vulnerabilidad al fenómeno de corrosión incrementa conforme aumenta la humedad y la temperatura ambiente.

La razón de la deficiente resistencia a la corrosión de aleaciones de magnesio se debe principalmente a dos mecanismos:

- i) Las películas de óxido que se forman sobre la superficie no son homogéneas ni protectoras a los fenómenos de corrosión.
- ii) La corrosión galvánica o por picaduras puede ser causada por la presencia de impurezas y fases secundarias en el metal base o la aleación.

Es así como su combinación con cualquier otro elemento metálico que actúe como impureza influye en la velocidad de corrosión del magnesio, incluso la formación de segundas fases después de alearlo con otros componentes puede provocar cambios significativos en la tasa de corrosión como ya se mencionó anteriormente.

Robinson *et al.* investigaron y encontraron que las principales impurezas que pueden influir negativamente sobre la velocidad de corrosión y que se encuentran la mayoría de las veces presentes en las aleaciones de magnesio son el hierro, el níquel y el cobre, donde el porcentaje de tolerancia es de 0.02-0.035%e.p. para el hierro, 0.05%e.p. para el cobre y de 0.002%e.p. para el níquel.

Por lo tanto, se realizó un análisis químico de los materiales de llegada (magnesio y cloruro de manganeso) con el fin de buscar impurezas que pudieran influir en la corrosión del material. La caracterización se llevó a cabo por emisión atómica por plasma (ICP) y espectrometría de absorción (AA) utilizando un espectrómetro de emisión por plasma marca PERKIN ELMER Modelo OPTIMA 83000 y un equipo de absorción atómica marca THERMO SCIENTIFIC Modelo ICE 3300.

Los resultados del análisis químico se presentan en la siguiente tabla 9.

Tabla 9. Caracterización por AA e ICP de la composición química de los materiales de llegada.

MATERIAL	Mg	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn	Al	MnCl ₂
Magnesio	99.7*	0.11	0.026	0.051	0.006	0.002	0.039	<0.003	<0.0025	0.055	0.004	0.014	-
MnCl ₂	<0.010	0.025	2E-04	0.004	0.176	34.05	0.188	<0.003	<0.0025	0.011	0.001	0.006	99.57

Una vez analizados los datos obtenidos por AA e ICP se puede concluir que la cantidad de impurezas encontradas en los materiales de llegada son mínimas, indicando que su efecto sobre la velocidad de corrosión no será significativo.

7.2 Caracterización del tamaño de grano

El tamaño de grano del magnesio puro (99.7%) antes y después del proceso de rolado a alta temperatura fue evaluado mediante microscopía óptica utilizando micrografías con aumentos desde los 30X hasta los 5000X respectivamente (figura 19).

Las aleaciones M1 y M2 en estado de colada y sometidas a proceso de rolado fueron analizadas mediante microscopía óptica utilizando micrografías con aumentos desde los 30x hasta los 5000x aumentos (figuras 20-21).

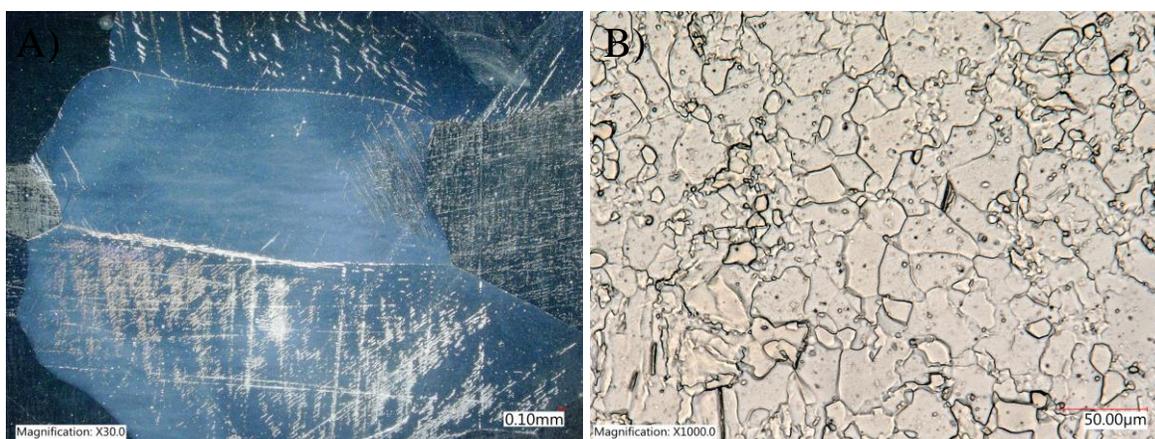


Figura 19. Micrografías de magnesio puro antes (a) y después del rolado (b).

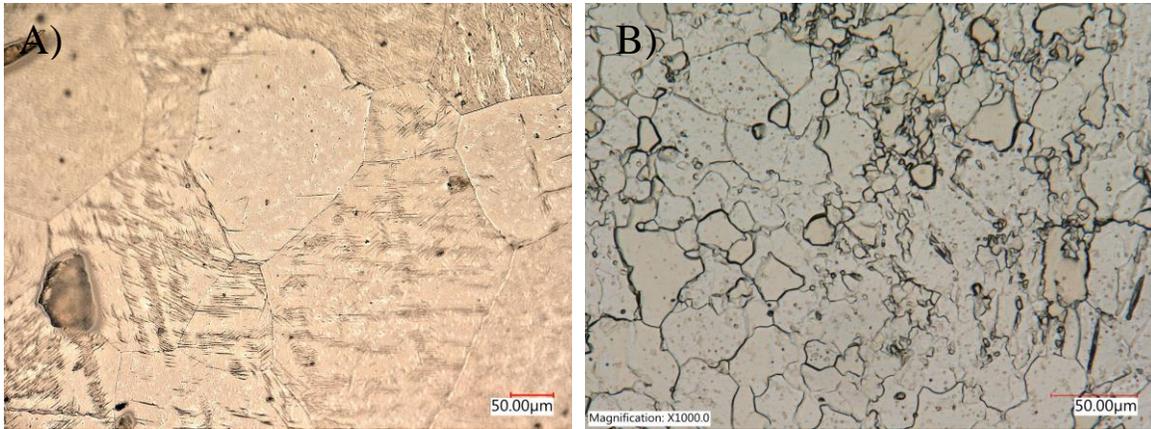


Figura 20. Micrografías de M1 en estado de colada (a) y después del rolado (b).

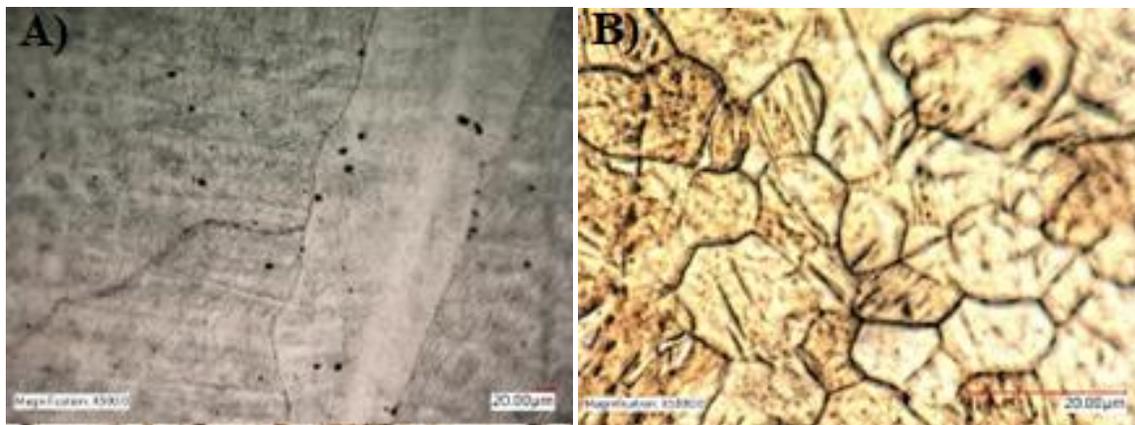


Figura 21. Micrografías de M2 en estado de colada (a) y después del rolado (b).

Analizando las figuras se puede observar una clara diferencia en el tamaño de grano: para las probetas de Mg puro (base) se presenta un tamaño grande de granos equiaxiales, caso totalmente contrario a las probetas del magnesio puro rolado que presenta una muy significativa refinación de grano.

El mismo caso puede se puede observar para las aleaciones M1 y M2, ya que analizando las micrografías se puede apreciar una refinación en el tamaño de grano después de ser sometidas a un proceso de deformación como es el rolado a alta temperatura.

Además, se puede apreciar una disminución en el tamaño de grano promedio en M1 y M2 en estado de colada respecto al magnesio puro en estado base, esto puede asociarse a la presencia de galio y manganeso, estos aleantes, con base en trabajos previos y en la literatura, son conocidos por ser refinadores de grano.

Los resultados de la caracterización y cuantificación del tamaño de grano se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Tamaño de grano del Mg puro y de las aleaciones antes y después del rolado.

Material	Tamaño de grano ASTM
Mg (99.7%)	377.1 μm
Mg (99.7%) rolado	11.31 μm
M1 (as-cast)	266 μm
M1 (rolado)	37 μm
M2 (as-cast)	316 μm
M2 (rolado)	14.68 μm

El mecanismo más importante para refinar el grano en el Mg y sus aleaciones es la recrystalización, que se logra mediante procesos termo-mecánicos. Bettles *et al.* han demostrado que un grano más fino se ha logrado por recrystalización dinámica.

Se sabe que hay varios factores que influyen en la recrystalización de la microestructura del magnesio tales como el porcentaje de reducción, la dirección de rolado, temperatura de rolado y la composición del material, entre otros.

Analizando los resultados se puede asociar la refinación del grano a la ocurrencia de una recrystalización en la microestructura del magnesio después del proceso de rolado a temperaturas de recrystalización.

7.3 Análisis factorial del tamaño de grano

Se realizó un análisis factorial completo de 2 factores (estado y aleación) y 3 niveles (magnesio puro, M1 y M2) obteniendo las gráficas de efectos principales y de interacción que se muestran en la figura 22.

Tal y como se aprecia en la figura anterior, las gráficas de efectos principales (20A) demuestran que en estado de colada para cada uno de los tres materiales con los que se trabajó se tiene un tamaño de grano de grandes proporciones, mientras que en las probetas con tratamiento térmico y rolado se mejoraron de manera muy considerable estos valores, refinando mucho más el tamaño de grano de cada material.

En la figura (22B) se muestra la gráfica de interacción del magnesio puro, M1 y M2. Se observa que en estado de colada el magnesio puro presenta el tamaño de grano mayor mientras que después del rolado es la que presenta el tamaño más pequeño.

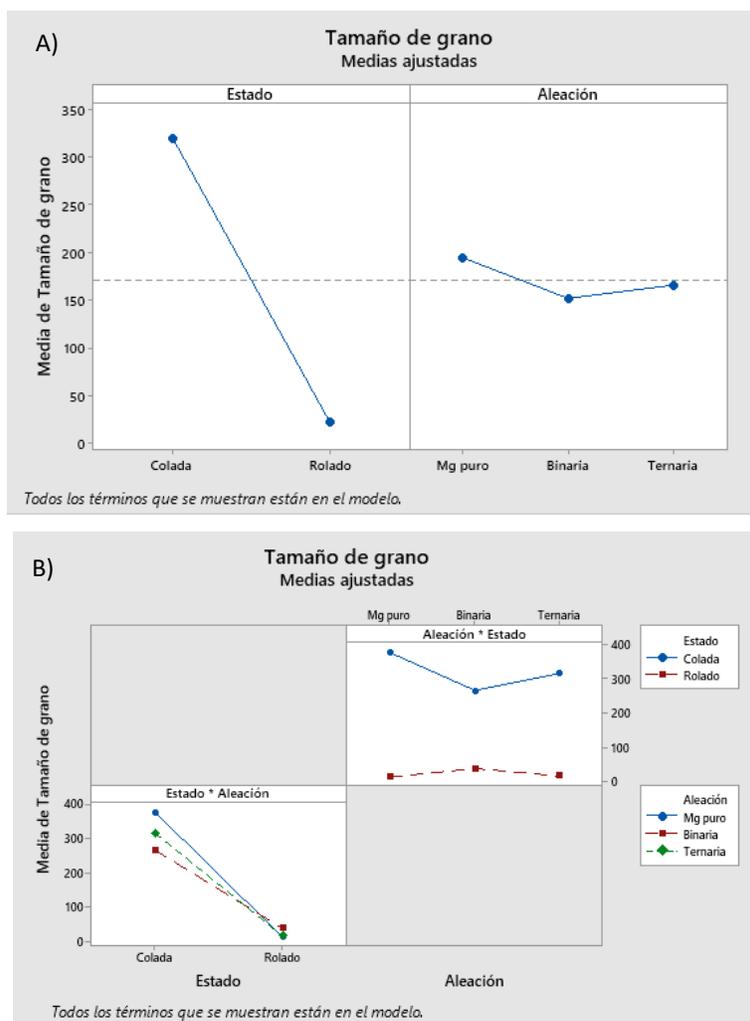


Figura 22. Gráficas de efectos principales (a) y de interacción (b) del magnesio puro y las aleaciones M1 y M2 antes y después del proceso de rolado.

7.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

7.4.1 Segundas fases y composición química elemental de M1

Para obtener las micrografías de las aleaciones M1 y M2 se requirió de la ayuda de un microscopio electrónico de barrido de emisión termoiónica marca PHILIPS XL30 a grandes

aumentos con el fin de encontrar aquellas fases que no se pueden observar mediante microscopía óptica convencional.

Las probetas de M1 y M2 se observaron mediante MEB antes y después de llevar a cabo los tratamientos térmicos, antes para poder observar los precipitados y segundas fases que se formaron durante el proceso de solidificación y después para poder comprobar la eficacia de los tratamientos térmicos en cada una de las aleaciones.

Se llevó a cabo la preparación metalográfica para cada una de las probetas de M1 y M2 y se utilizó como ataque químico el reactivo acético glicol pues se ha comprobado que revela segundas fases y el límite de grano (Voort, 2015).

En la figura 23A se pueden observar dos fases principales para esta aleación (M1) en estado de colada, fases que corresponden a α -Mg (matriz, fase continua) y α -Mn (fase redondeada, mas clara), esta última se presenta en precipitados y segregados presentes principalmente en los límites de grano y dentro del mismo.

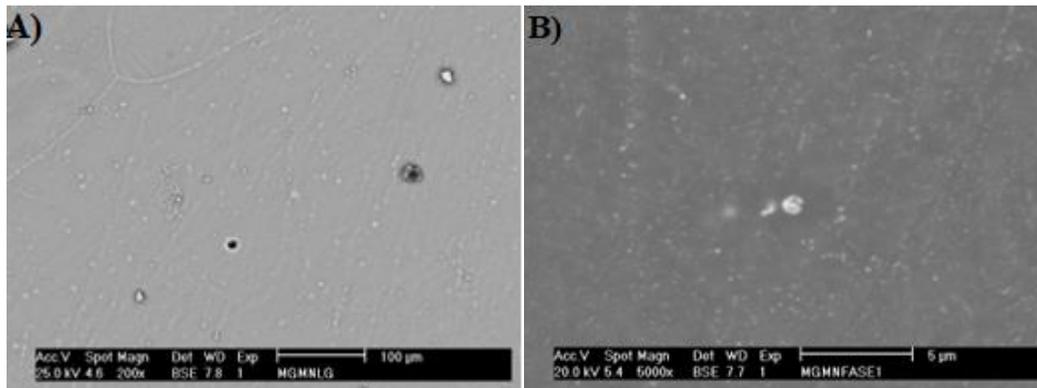


Figura 23. Micrografías de M1 antes(a) y después(b) de los tratamientos térmicos T4 y T6.

Una vez tratada térmicamente con los tratamientos de solubilizado y envejecido la aleación M1 presentó una disminución en la densidad, segregación y tamaño de los precipitados de α -Mn. Sin embargo, estos aún pueden ser visibles en los límites de grano tal como se muestra en la figura 23B.

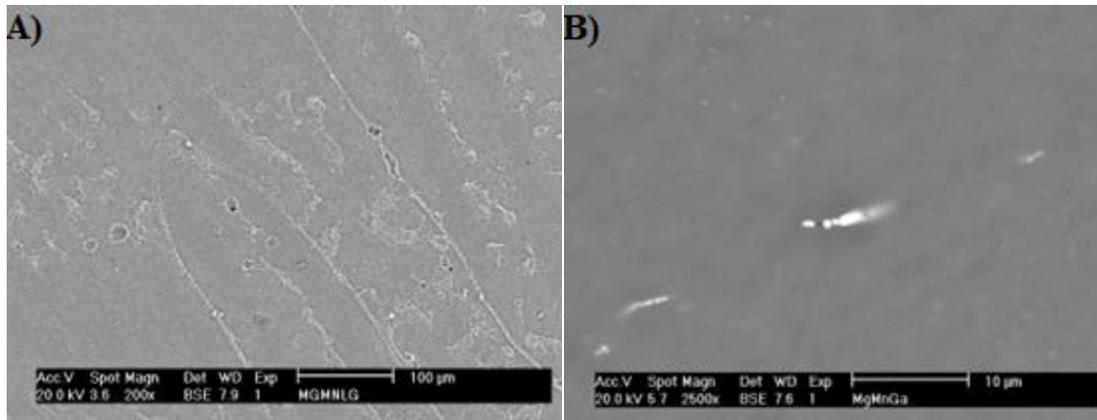


Figura 24. Micrografías de M2 antes(a) y después(b) de los tratamientos térmicos T4 y T6.

La figura 24A muestra las fases principales que se encontraron para la aleación M2.

Como se observa en la figura 24A existe la predominancia de dos fases principales que corresponden a la fase α -Mg (matriz) representada en una tonalidad más clara y algunas zonas con una tonalidad más oscura de gris con cierta cantidad de galio incorporado y al intermetálico Mg_5Ga_2 representado por precipitados circulares u óvalos.

La figura 24B nos muestra esta misma aleación (M2) después de los tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido y analizando la micrografía se puede observar una clara disminución de las partículas de galio incorporadas en la fase α -Mg (matriz). Así mismo se observa una disminución considerable en la cantidad de intermetálicos presentes en la aleación M2.

7.4.2 Mapeo elemental de las aleaciones antes y después del TT

Se realizaron también, con ayuda del microscopio electrónico de barrido, mapeos elementales en las probetas de M1 y M2 con el fin de observar la distribución de las especies aleantes en el material y su composición química después de los tratamientos térmicos y termo-mecánicos.

En la figura 25A se puede observar el mapeo elemental de la aleación M1 después del tratamiento térmico de solubilizado y envejecido (T4 y T6) donde se aprecia que el elemento aleante (Mn para este caso) se encuentra disperso por toda la superficie en una tonalidad azul.

En la figura 25B se observa el mapeo elemental de la aleación M2 después del tratamiento térmico de solubilizado y envejecido presentándose el mismo caso que se obtuvo en la aleación M1.

Los elementos aleantes en M2 (galio y manganeso) en coloración amarillo y azul, respectivamente, se encuentran uniformemente dispersos por toda la superficie de la muestra.

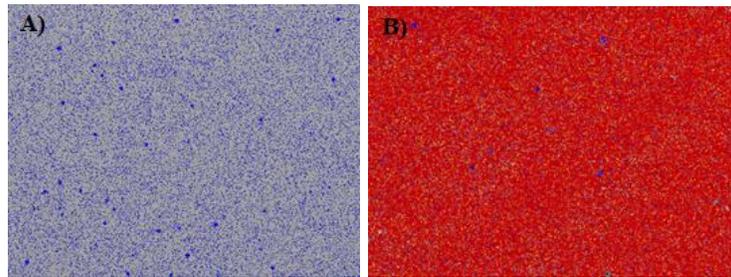


Figura 25. Mapeo elemental de las aleaciones M1 (a) y M2 (b) después de los TT.

7.5 Análisis y caracterización de la textura

Las figuras de polos (FP) y las figuras de polos inversas (IFP) del magnesio puro y sus aleaciones (M1y M2) fueron procesadas a través del software de programación MATLAB en los planos (0001), ($\bar{1}0\bar{1}0$), ($10\bar{1}1$), ($11\bar{2}2$) y ($10\bar{1}2$) para realizar el análisis y la caracterización de la textura antes y después del proceso de rolado unidireccional.

En las figuras (26-31) se pueden observar las figuras de polos correspondientes del metal base (magnesio puro 99.7%) y de M1 y M2 antes y después de los tratamientos térmicos y termo-mecánicos.

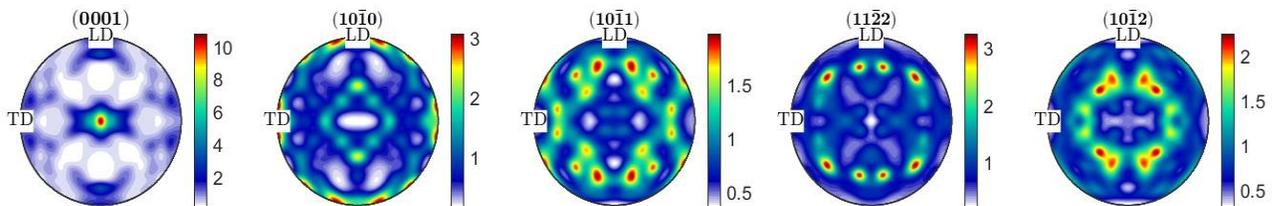


Figura 26. Figuras de polos del magnesio puro.

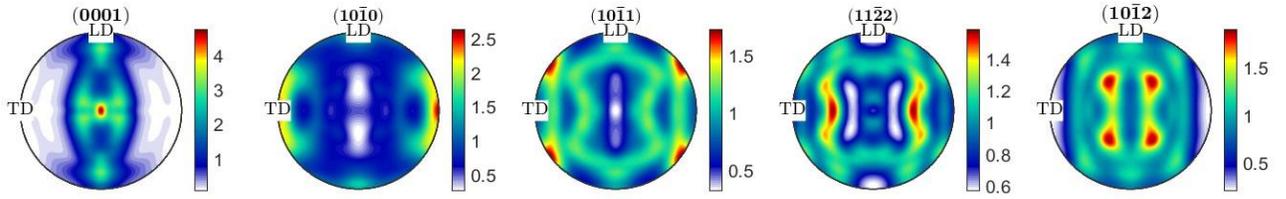


Figura 27. Figuras de polos del magnesio puro rolando a alta temperatura.

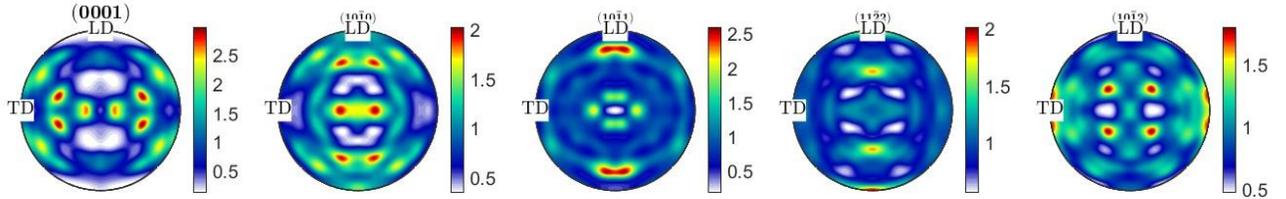


Figura 28. Figuras de polos de M1 en estado de colada.

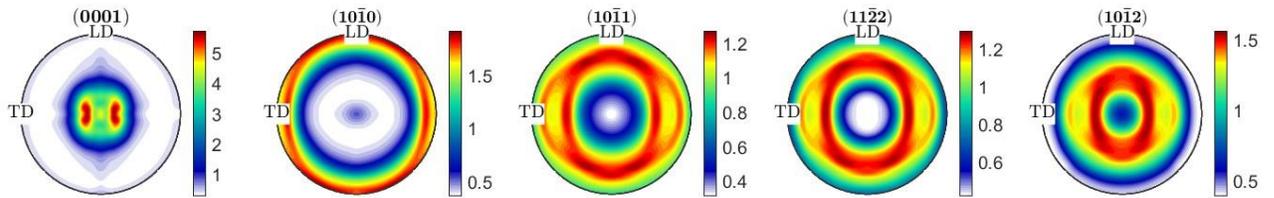


Figura 29. Figuras de polos de M1 sometido a TT y rolando a alta temperatura.

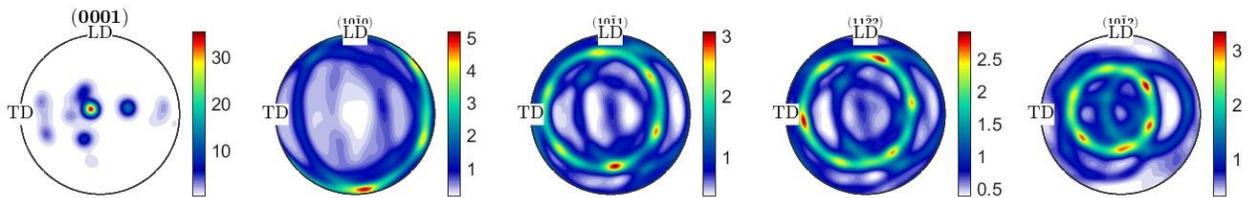


Figura 30. Figuras de polos de M2 en estado de colada.

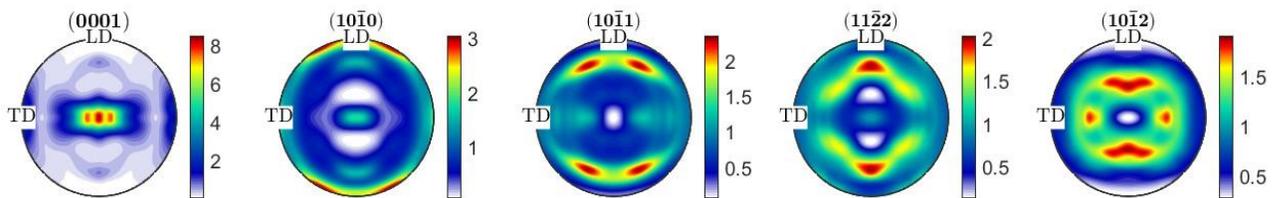


Figura 31. Figuras de polos de M2 sometido a TT y rolando a alta temperatura.

Se puede apreciar a través de las figuras de polos (FP) que el magnesio en estado puro presenta una mayor intensidad en la dirección normal en los planos basales, lo cual es lo esperado de acuerdo a la bibliografía. Para el caso de M1 se muestra una predominancia de planos basales en las dirección normal y transversal. En el caso de M2 se tiene una predominancia de planos basales en la dirección normal.

Asi mismo se observa que en las direcciones longitudinales y transversales existe una predominancia de planos prismáticos y piramidales tipo I y II tanto para el magnesio puro como para las aleaciones M1 y M2.

Para el magnesio sometido a rolado unidireccional a alta temperatura (400°C) se observa que en la dirección normal existe una predominancia de planos basales pero con menor intensidad respecto al magnesio puro sin ningún tipo de tratamiento.

Se observa que este mismo comportamiento ocurre con las aleaciones de magnesio (M1 y M2) ya que se puede interpretar a través de las figuras de polos una clara disminución de intensidad en los planos basales.

En las direcciones transversales y longitudinales se puede apreciar que existe una combinación de planos prismáticos, piramidales tipo I y piramidales tipo II. Asi mismo, se puede apreciar en las figuras de polos un aumento considerable de intensidad en la dirección normal del plano de maclado tanto para el magnesio puro como para cada una de sus aleaciones después del proceso termo-mecánico.

Esto último se puede asociar a la ocurrencia de una deformación en el material como es el rolado a alta temperatura, lo cual favorece la aparición de maclas en el material.

El magnesio cuenta con una estructura hexagonal compacta (HCP) y estos materiales a diferencia de los materiales con estructura cúbica, presentan muy pocos sistemas de deslizamiento, lo cual provoca con frecuencia deformación por maclado.

En el magnesio, los granos cristalinos alinean sus planos basales $\{0001\}$ de manera paralela a la dirección del esfuerzo aplicado durante el proceso de rolado, esto quiere decir que el eje c de los granos está alineado paralelamente a la dirección normal (ND), esto nos dice que se ha desarrollado una textura basal.

Esta textura basal representa un obstáculo en la activación de los sistemas de deslizamiento, por lo que es recomendable minimizar la textura basal para mejorar las propiedades mecánicas del material.

En simulaciones hechas en investigaciones anteriores se ha descrito que no se encontró una diferencia significativa entre el rolado unidireccional y el rolado cruzado. Con el rolado cruzado se obtuvo una menor intensidad de textura y una ligera menor anisotropía, sin embargo, estos beneficios deben contrastarse con las dificultades operativas que representa el rolado cruzado (Montes Peralta, 2021).

7.6 Caracterización de las propiedades mecánicas

La gran importancia de las pruebas de tensión radica en ver la diferencia del comportamiento mecánico entre el magnesio puro y sus aleaciones (M1 y M2) antes y después de un proceso termo-mecánico como el rolado a alta temperatura que promueve la recristalización del magnesio, provocando la formación de nuevos granos y por ende una refinación del tamaño de grano.

En las siguientes figuras 32-34 se pueden observar las gráficas de esfuerzo-deformación del material de referencia (magnesio puro) y de las aleaciones binarias y ternarias de magnesio, haciendo una comparativa en sus propiedades mecánicas del material de referencia y una vez que fueron tratadas a través de tratamiento térmico y tratamiento termo-mecánico.



Figura 32. Diagrama esfuerzo-deformación del magnesio puro antes y después del proceso de rolado unidireccional al 50%.



Figura 33. Diagrama esfuerzo-deformación de M1 antes y después del proceso de rolado unidireccional al 50%.



Figura 34. Diagrama esfuerzo-deformación de M2 antes y después del proceso de rolado unidireccional al 50%.

Los resultados correspondientes a los ensayos de tensión se presentan a continuación en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados de los ensayos de tensión.

Material	Tratamiento	Límite elástico (MPa)	Módulo elástico (GPa)	UTS (MPa)	Deformación (%)
Mg puro	Sin rolado	35	80	114.9	6.06

Mg puro	Con rolado	98.746	160	162.55	8.407
M1 as cast	Sin rolado	38	96	106	7.14
M1 TT	Con rolado	140	200	171	9.7
M2 as cast	Sin rolado	37.5	140	123	9.2
M2 TT	Con rolado	150	214	223	8.5

Analizando las figuras correspondientes para cada material y la tabla con los resultados que se obtuvieron se puede concluir que el proceso termo-mecánico mejoró las propiedades mecánicas de los materiales tales como la resistencia máxima a la tensión, módulo elástico y límite elástico, esto debido principalmente a la ocurrencia de una refinación del tamaño de grano en el material cuando el material fue sometido a un proceso de deformación como es el conformado en caliente (rolado a alta temperatura).

Asi mismo, la presencia de aleantes como el galio y el manganeso que son refinadores de grano ayudaron drásticamente en la obtención de mejores propiedades tensiles.

7.7 Análisis factorial de las propiedades mecánicas

En la figura 35 se presentan los resultados obtenidos por medio del software de Minitab19 con las gráficas de efectos principales medidos para propiedades como la máxima resistencia a la tensión (UTS), límite elástico y módulo elástico.

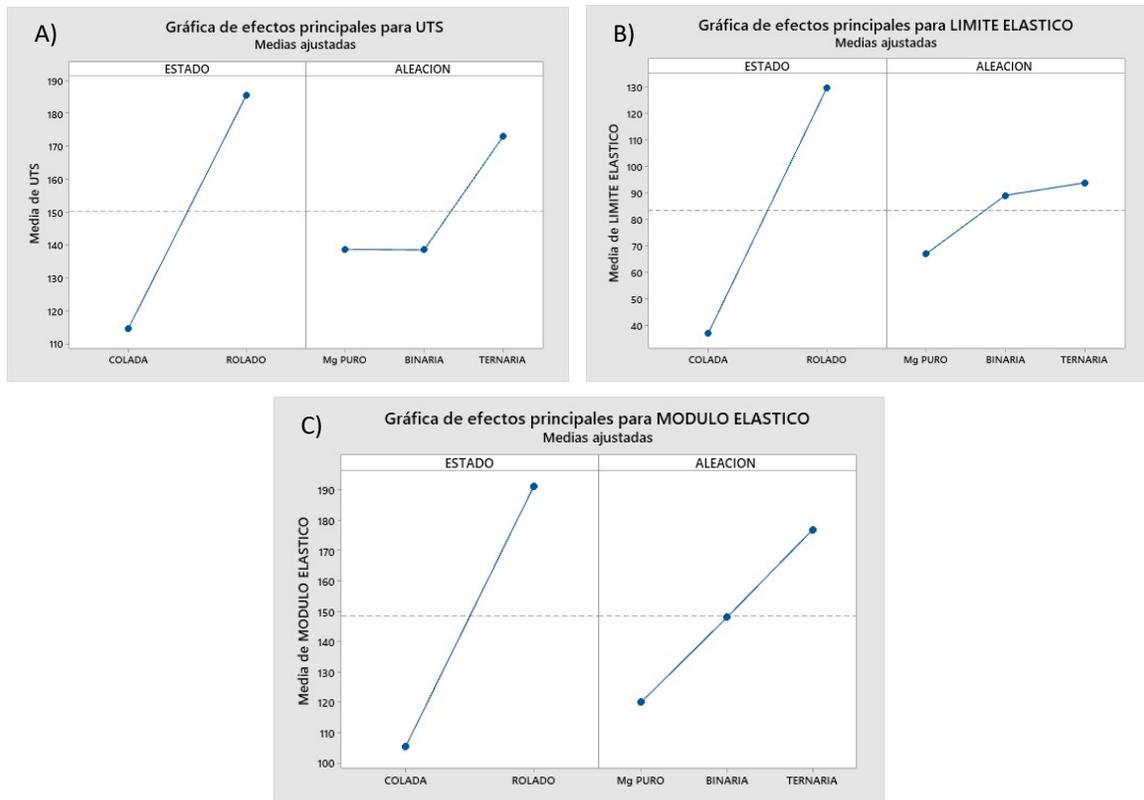


Figura 35. Gráficas de esfuerzos principales del magnesio puro, M1 y M2 en estado de colada y rolado a) máxima resistencia a la tensión, b) límite elástico, c) módulo elástico.

Analizando las gráficas se tiene que una vez que el material se trató térmica y termomecánicamente los valores en propiedades como la máxima resistencia a la tensión, el límite elástico y el módulo elástico aumentaron, pues tal y como se observa las probetas de cada material en estado de colada presentaron propiedades muy bajas en comparación a las ya roladas.

Los valores más altos que se registraron en estas propiedades como ya se mencionó en líneas anteriores corresponden a la aleación ternaria (M2) siendo esta aleación la que presentó mejores resultados en cada una de las propiedades mecánicas medidas, mientras que para el magnesio puro y la aleación binaria (M1) los resultados para máxima resistencia a la tensión fueron muy similares, sin embargo, la aleación binaria saca ventaja en propiedades como el límite y el módulo elástico.

En la figura 36 se presentan las gráficas de interacción para cada uno de los materiales.

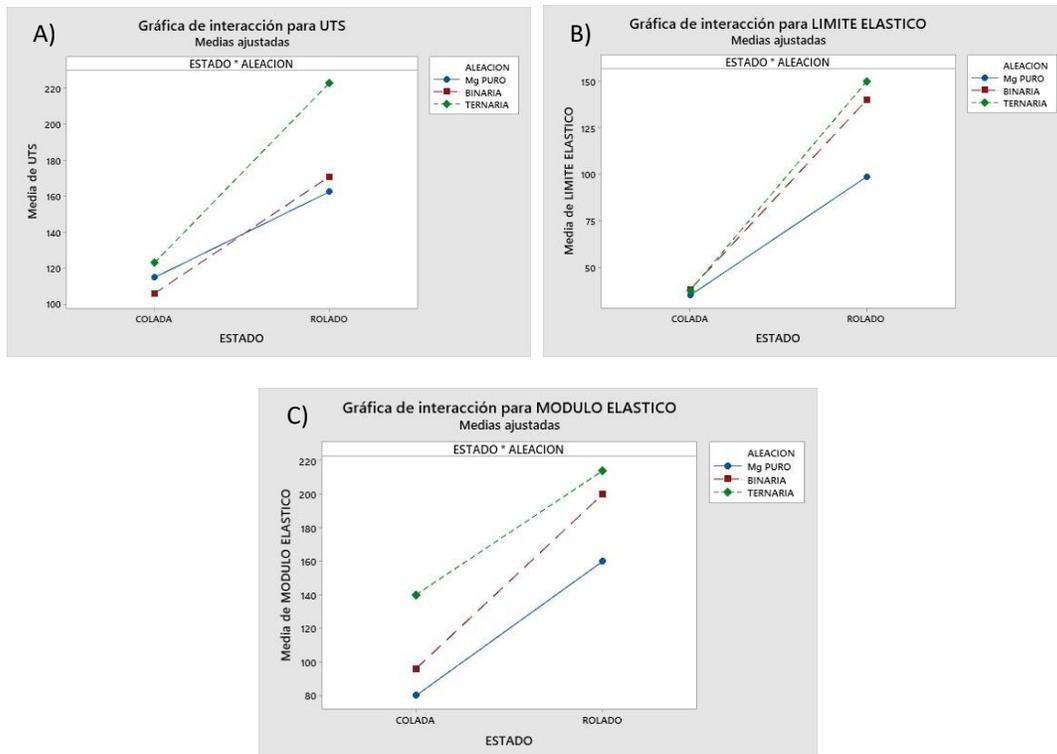


Figura 36. Gráficas de interacción del magnesio puro, M1 y M2 a) máxima resistencia a la tensión, b) límite elástico y c) módulo elástico

7.8 Evaluación de bioactividad del magnesio y sus aleaciones

La bioactividad de un material es, en pocas palabras, la capacidad del material para que se formen compuestos ricos en Ca y P en su superficie, por lo que, para tener un material que presente buena bioactividad, éste deberá formar la capa de apatita rápidamente.

Las pruebas de bioactividad se realizaron sumergiendo probetas tratadas térmicamente (únicamente para las aleaciones M1 y M2) y roladas de cada material en FFS a distintos tiempos de inmersión (3, 7 y 21 días), probetas que después se lavaron en un baño ultrasónico con agua destilada sin remover los productos de corrosión formados en la superficie de la muestra. Las probetas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, realizando un análisis químico puntual en la superficie de las mismas (Mg puro, M1 y M2).

Cabe destacar que las figuras mostradas en la siguiente sección son figuras representativas ya que al caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido se obtuvieron resultados similares en cada una de las probetas a caracterizar.

En la figura 37 se presentan las micrografías del magnesio puro y rolando después de diferentes tiempos de inmersión en FFS (0, 3, 7 y 21 días).

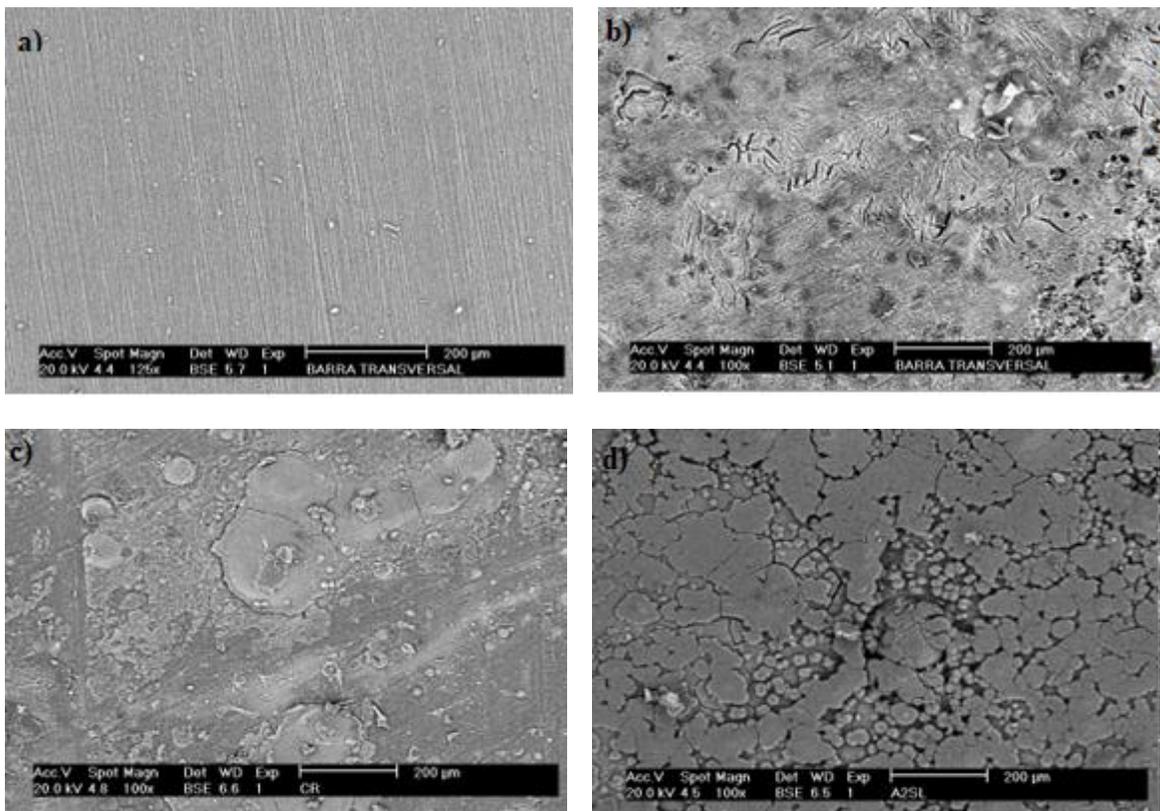


Figura 37. Imágenes de MEB del magnesio puro sumergido en FFS después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) tiempo cero, b) 3 días, c) 7 días y d) 21 días.

En la figura 38 se presentan las micrografías de la aleación M1 tratada térmicamente y rolando, después de ser sumergida en FFS a diferentes tiempos de inmersión (0, 3, 7 y 21 días).

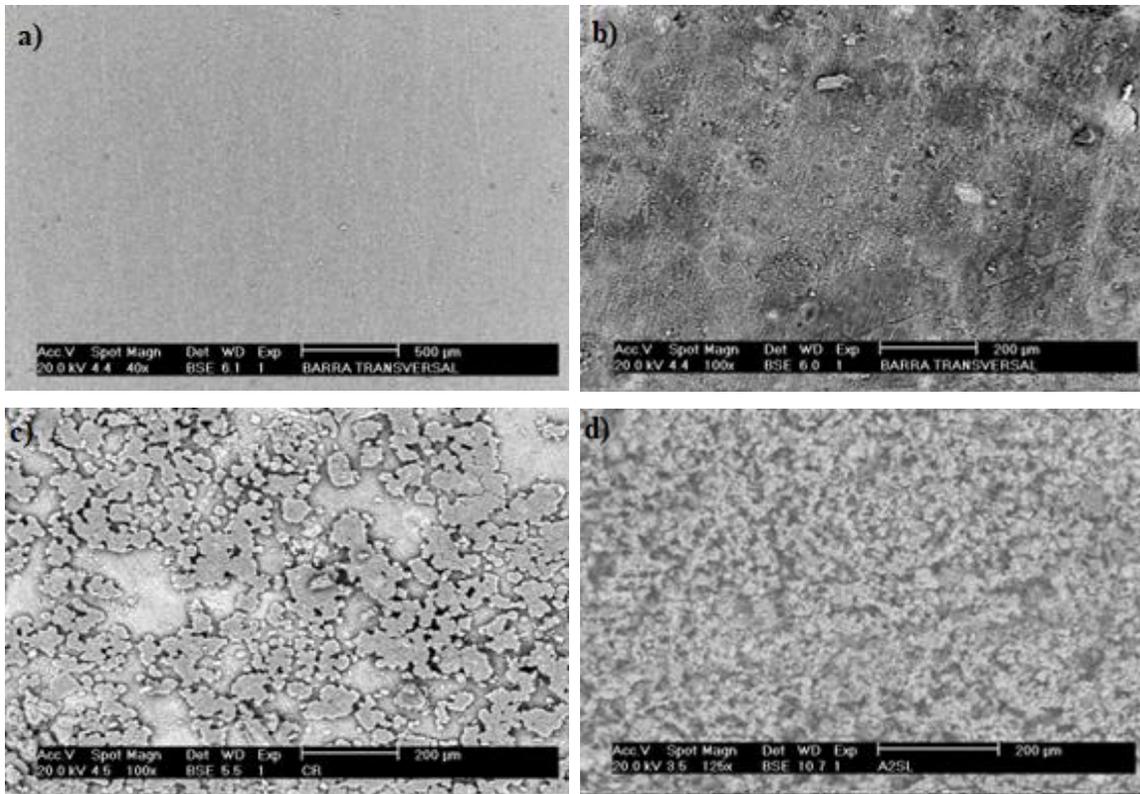


Figura 38. Imágenes de MEB de la aleación M1 (tratada térmicamente y rolada) después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) 0 tiempo cero, b) 3 días, c) 7 días y d) 21 días.

En la figura 39 se presentan las micrografías de la aleación M2 tratada térmicamente y rolada después de diferentes tiempos de inmersión en FFS (0, 3, 7 y 21 días).

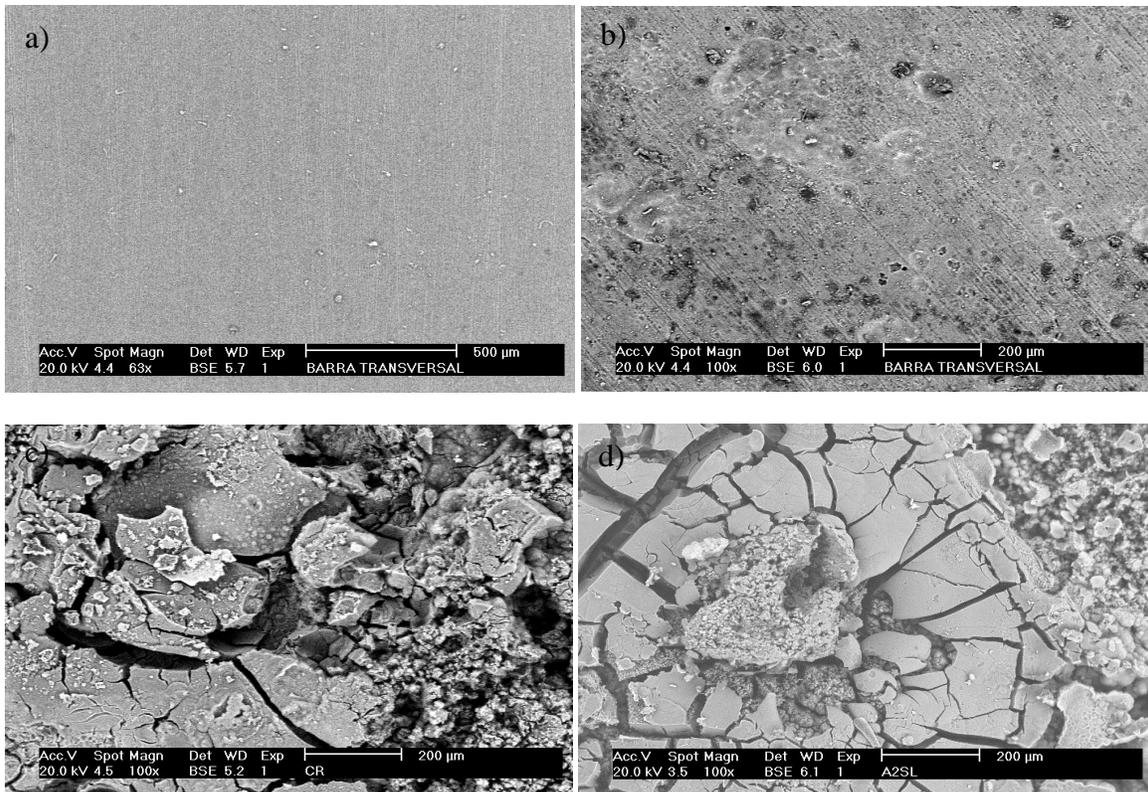


Figura 39. Imágenes de MEB de la aleación M2 (tratada térmicamente y rolada) después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) tiempo cero, b) 3 días, c) 7 días y d) 21 días.

Analizando las figuras (40-42) se puede observar a través de la caracterización por microscopía electrónica de barrido que para cada uno de los materiales se observó la formación de una capa de tonalidad clara sobre la superficie de las probetas.

Realizando el análisis químico puntual se determinó que esta capa blancuzca formada sobre la superficie de las muestras es, principalmente, de hidróxido de magnesio. Cuando este óxido metálico cubre toda la superficie, actúa como una capa pasiva o barrera cinética que evita la migración adicional de iones o reacciones químicas a través de la superficie metálica (Zhang, 2010).

Además, se resalta que esta capa protectora va aumentando en cantidad y en grosor conforme el tiempo de contacto entre probeta y ambiente corrosivo (FFS) aumenta.

En las siguientes figuras (38-40) se presentan imágenes representativas de microscopía electrónica de barrido a 1000X.

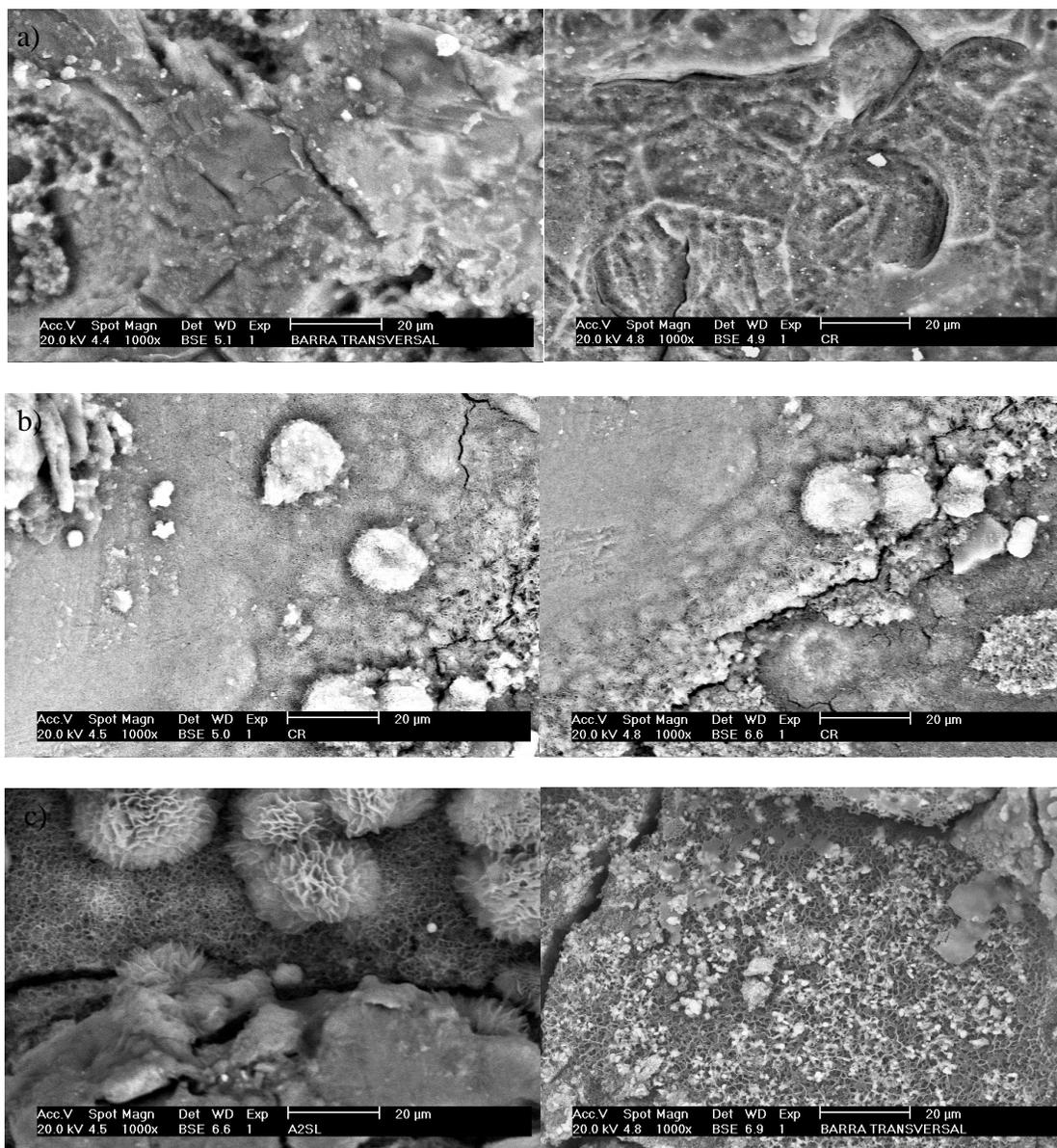


Figura 40. Imágenes de MEB a 1000X del magnesio puro y rolado después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) 3 días, b)7 días y c)21 días.

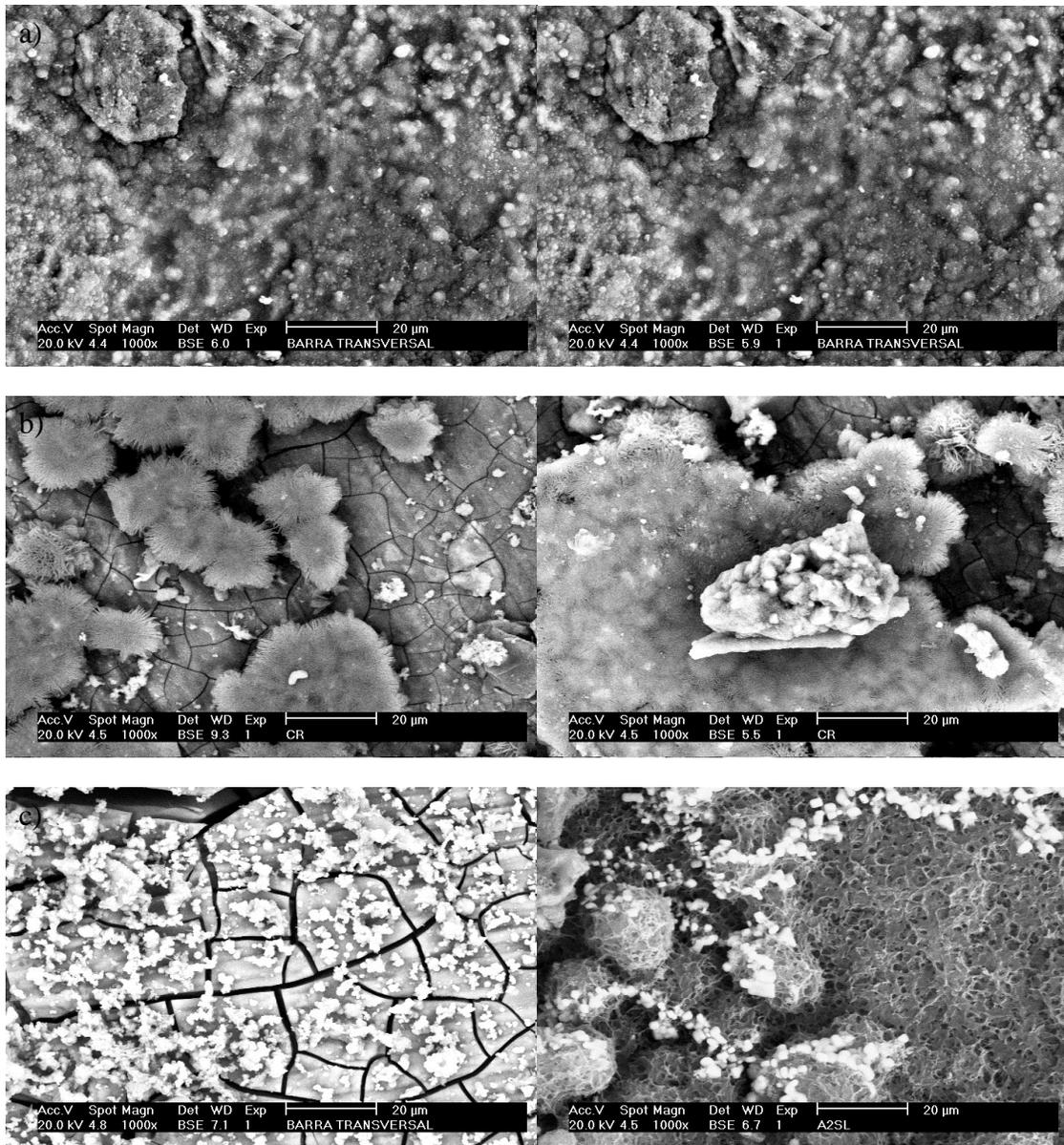


Figura 41. Imágenes de MEB a 1000X de la aleación M1 (tratada térmicamente y rolada) después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) 3 días, b) 7 días y c) 21 días.

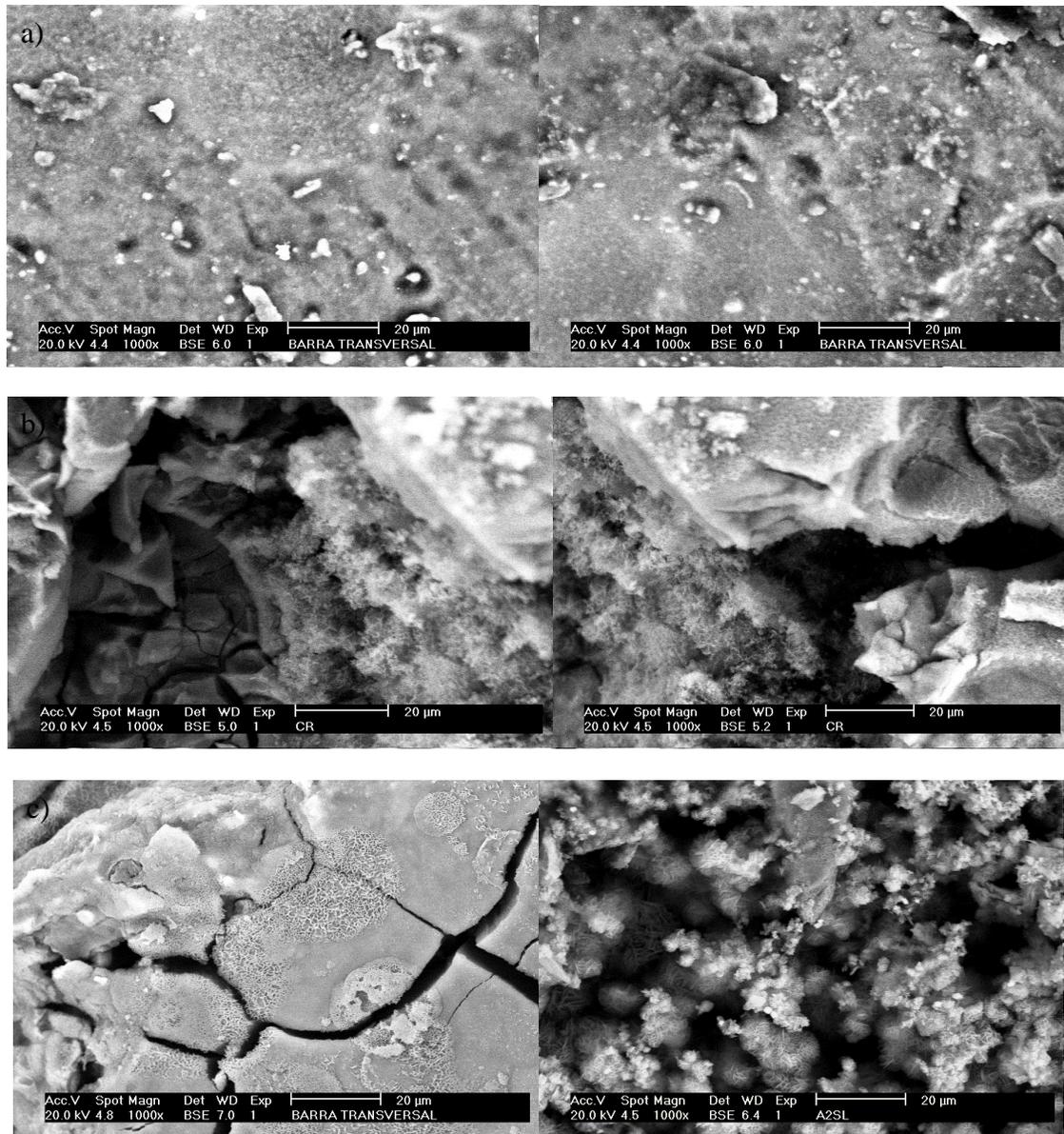


Figura 42. Imágenes de MEB a 1000X de la aleación M2 (tratada térmicamente y rolada) después de diferentes tiempos de inmersión en FFS; a) 3 días, b)7 días y c)21 días.

Analizando con profundidad las figuras anteriores se observa con más detalle la evolución y formación a lo largo de los diferentes tiempos de inmersión entre probeta/FFS de los productos que corresponden a la capa agrietada de hidróxido de magnesio, de igual manera, se observa la formación de productos ricos en Ca y P que se presentan de forma esférica y tono blancuzco (tono mas claro que el $MgOH_2$) dispersos sobre la superficie de las muestras.

En la figura 43 se muestra un par de imágenes representativas (se observaron los mismos productos en todos los materiales) de microscopía electrónica de barrido de estas formas esféricas irregulares más a detalle.

Tal y como se observa en la figura 43, esta fase con morfología esférica irregular rica en Ca y P podría corresponder a la hidroxiapatita formada sobre la superficie de la muestra, pues es la morfología típica de este producto, cuya función es ser el principal cristal presente en los huesos y dientes del cuerpo humano, confiriéndoles su dureza característica (M.V Garcia-Garduño).

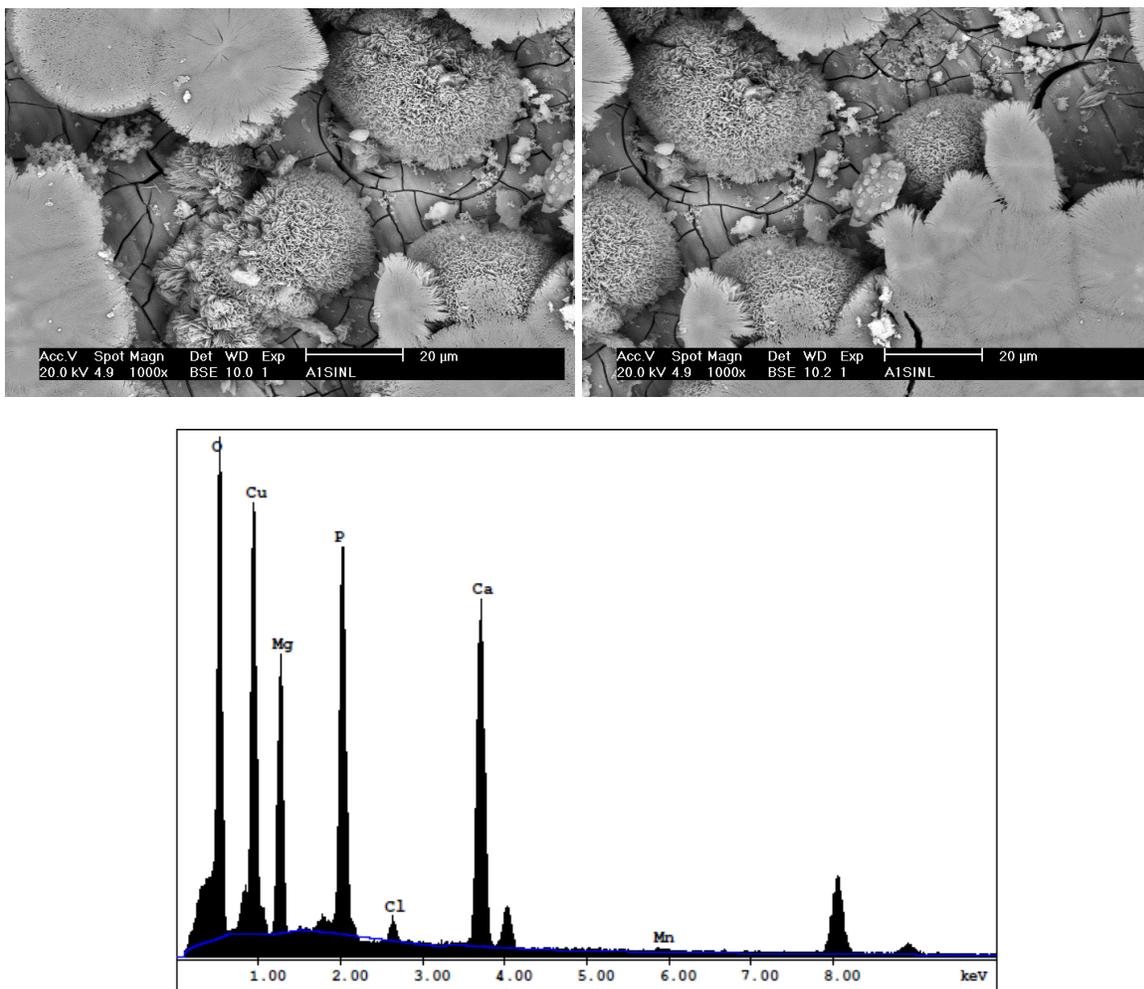


Figura 43. Imágenes de MEB y análisis químico puntual de los productos ricos en C y P formados en la superficie de las aleaciones M1 y M2.

Se realizó un análisis químico puntual localizado en puntos estratégicos a través de la superficie de la muestra con la finalidad de conocer la composición química de estos productos y, tal y como se esperaba, se tiene un gran porcentaje atómico de hidróxido de magnesio en el material, además de compuestos ricos en Ca y P que corresponden a la HA.

En la tabla 12 se muestran los resultados de las relaciones estequiométricas de Ca/P

Tabla 12. Relación estequiométrica Ca/P en los materiales.

Material	Ca/P (Colada)	Ca/P (Rolado)
Mg puro	0.93	1.18
M1	1.16	1.34
M2	0.97	1.07

Los resultados obtenidos indican que la relación estequiométrica es similar a la de la HA, tanto para el magnesio puro como para las aleaciones binaria y ternaria tratadas térmicamente y no tratadas. Sin embargo, esta relación atómica (Ca/P) es menor a la HA teórica que es de 1.67 (P. Fernigrini, 2008).

Este comportamiento se atribuye a que, si bien el magnesio formenta la precipitación de productos de Ca y P en un entorno *in vitro* (98), inhibe la formación de HA debido a la reducción de la relación molar de Ca/P ya que un átomo de Ca es sustituido por un átomo de Mg en la estructura de HA (M. Tomozawa, 2010).

7.9 Evolución del pH en el FFS.

La evolución del pH en el FFS originado por la corrosión del magnesio tiene una gran relevancia a la hora de querer controlar la tasa de corrosión del material y bioactividad del material, pues se sabe que el cambio del pH puede ser perjudicial para el cuerpo humano.

Se realizó la medición del pH en la solución de FFS en el remanente que quedó una vez que las probetas fueron retiradas de la solución con la finalidad de saber la evolución del pH en la solución.

En la figura 44 se muestra una gráfica de las medias que se obtuvieron de cada una de las mediciones que se realizarán para evaluar la evolución del pH en la solución FFS.

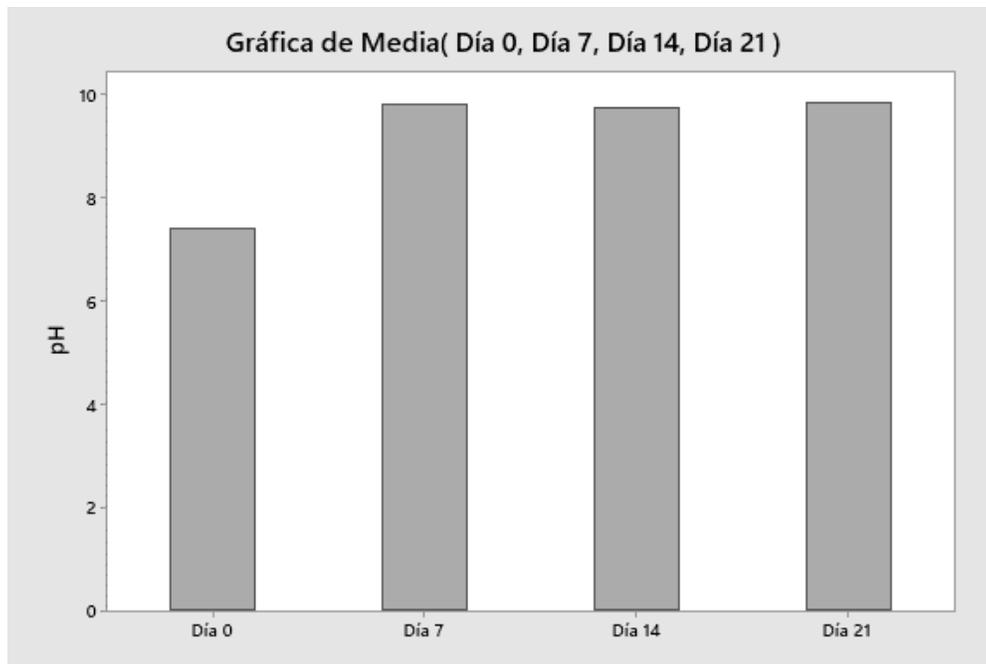


Figura 44. Evolución del pH en el FFS.

Analizando la figura 44 se puede observar el comportamiento del pH en el FFS después del contacto entre fluido y probeta, para los tres materiales (magnesio puro, M1 y M2). Se observó un comportamiento en común: el pH inicio con un valor de 7.4 que es el especificado por la norma ISO correspondiente, luego durante los primeros 7 días de contacto el pH incrementó debido a la evolución de iones OH^- para después estabilizarse durante los periodos de 7-21 días.

Se resalta, además, que los iones cloruro son agresivos para el magnesio, ya que la absorción de iones de cloruro en las películas de óxido de la superficie del magnesio transforma la capa protectora de hidróxido de magnesio en MgCl_2 fácilmente soluble. Se ha informado que la concentración crítica de estos iones cloruro para promover la picadura en el magnesio en NaCl es de aproximadamente 0.002-0.02 M NaCl. Este valor aumenta con el aumento del pH en la solución (Li L. , 2004)

Esto último puede confirmarse con las figuras 38-40 que muestran la evolución de la capa protectora de hidróxido de magnesio que se formó en la superficie de los materiales, pues se puede apreciar como conforme pasa el tiempo de inmersión esta capa se va agrietando a la par que el pH va aumentando en el FFS.

7.10 Velocidad de corrosión del magnesio y sus aleaciones

En el siguiente apartado se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las probetas después de estar en contacto con el FFS y haber sido previamente limpiadas con una solución de cromo para remover los productos de corrosión.

En las figuras (45-50) se puede observar una comparativa en el avance y ataque corrosivo de las probetas en estado de colada y después de ser roladas.

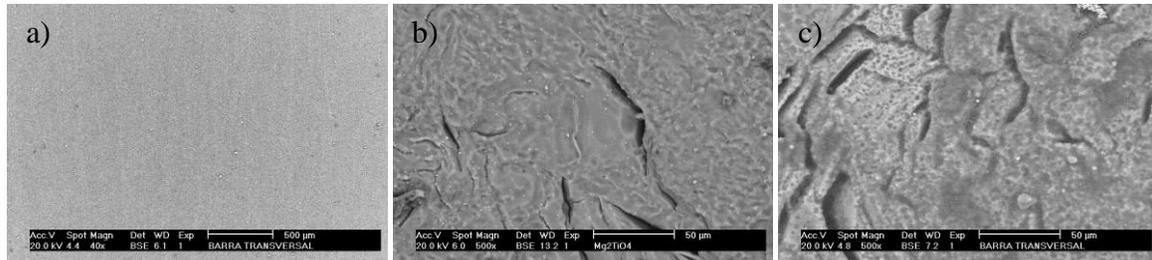


Figura 45. Imágenes de MEB del magnesio puro después de ser sumergido en FFS y lavado a diferentes tiempos de inmersión a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días).

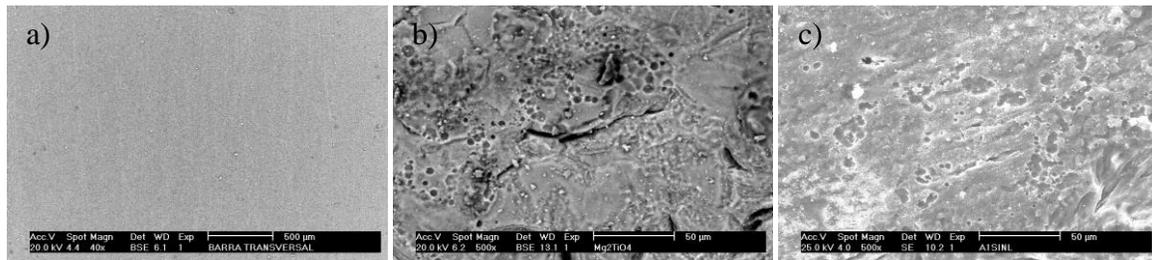


Figura 46. Imágenes de MEB del magnesio puro rolado después de ser sumergido en FFS y lavado a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.

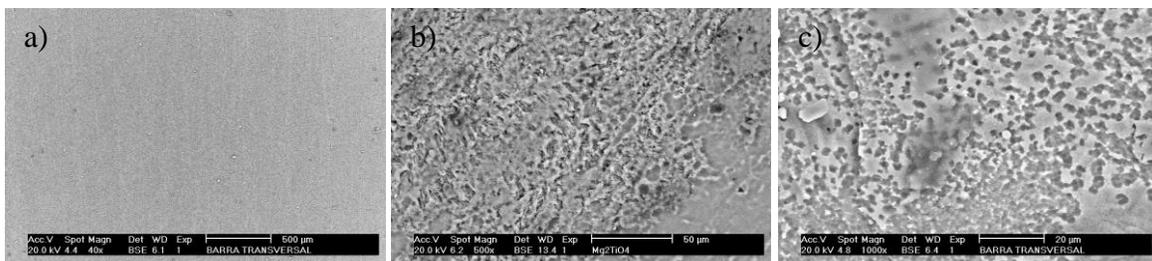


Figura 47. Imágenes de MEB de la aleación M1 en estado de colada después de ser sumergida en FFS y lavada a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.

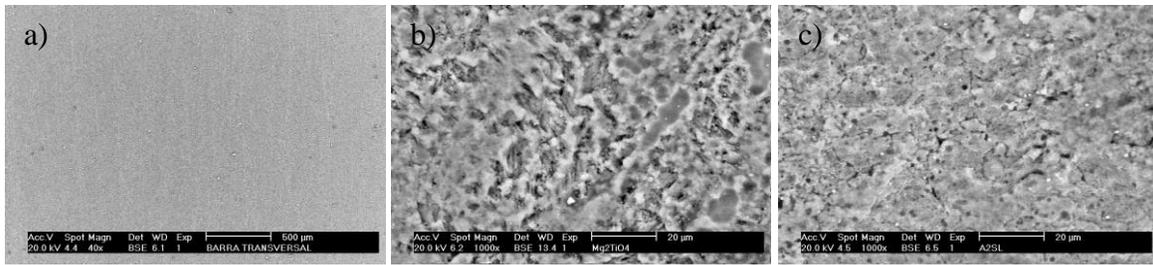


Figura 48. Imágenes de MEB de la aleación M1 tratada térmicamente y rolada después de ser sumergida en FFS y lavada a diferentes tiempos de inmersión a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.

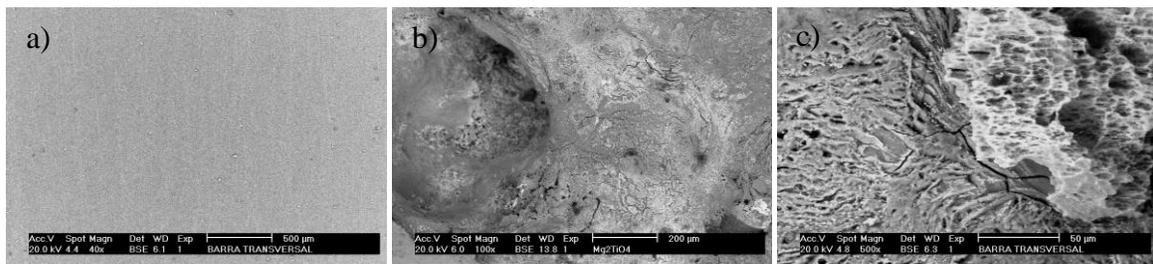


Figura 49. Imágenes de MEB de la aleación M2 en estado de colada después de ser sumergida en FFS y lavada a diferentes tiempos de inmersión a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.

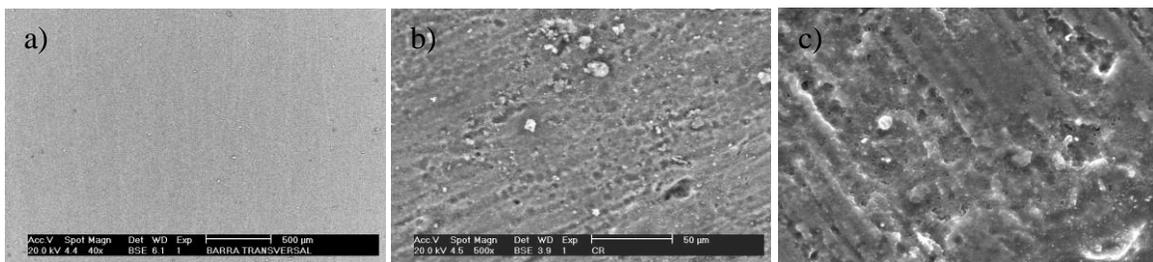


Figura 50. Imágenes de MEB de la aleación M2 tratada térmicamente y rolada después de ser sumergida en FFS y lavada a diferentes tiempos de inmersión (a) tiempo cero, b) 7 días y c) 21 días.

Analizando las figuras anteriores se observa un comportamiento general en los materiales puesto que se registró un ataque más intenso en los materiales sin tratamiento térmico ni rolado, mientras que los materiales rolados presentaron un ataque de menor intensidad. Asimismo, se puede decir que el tipo de ataque que predomina en las probetas es el de corrosión por picaduras.

Se observa además que los ataques se intensificaron durante los primeros días de inmersión (1-7 días) tanto en las probetas en estado de colada como en las tratadas térmicamente y roladas, ya que a medida que transcurre el tiempo de inmersión la capa protectora de hidróxido de magnesio pasiva el ataque corrosivo.

Los tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido, así como el rolado en caliente unidireccional mejoraron la resistencia a la corrosión del material, ya que se puede observar como las probetas roladas presentaron un ataque corrosivo mucho más homogéneo y disperso a través de la superficie de la muestra, caso contrario a las probetas en estado de colada donde los ataques corrosivos se concentraron en zonas localizadas.

Los resultados calculados de la velocidad de corrosión (VC) del magnesio puro y sus aleaciones binarias y ternarias (M1 y M2) en FFS a diferentes tiempos de inmersión (1, 3, 7, 14 y 21 días) se presentan en las tablas 23-25.

Tabla 13. Velocidad de corrosión del magnesio puro sumergido en FFS a diferentes tiempos de inmersión en mm/año.

<i>Mg puro</i>	<i>Colada (mm/año)</i>	<i>TT y rolado mm(año)</i>
Día 1	8.84324994	6.35667015
Día 3	5.08403419	2.2850775
Día 7	2.05371737	1.33002649
Día 14	2.28190819	1.01137431
Día 21	1.07942455	0.77234947

Tabla 14. Velocidad de corrosión de la aleación M1 sumergida en FFS a diferentes tiempos de inmersión en mm/año.

<i>M1</i>	<i>Colada (mm/año)</i>	<i>TT y rolado (mm/año)</i>
Día 1	10.678343	9.5390644
Día 3	4.7255	3.0344
Día 7	1.7970027	1.52673214
Día 14	2.30810636	0.70657657
Día 21	1.12833777	0.60957607

Tabla 15. Velocidad de corrosión de la aleación M2 sumergida en FFS a diferentes tiempos de inmersión en mm/año.

<i>M2</i>	<i>Colada (mm/año)</i>	<i>TT y rolado (mm/año)</i>
Día 3	5.23922176	3.562439
Día 7	29.3901217	1.96984127
Día 14	10.6949196	3.05302677
Día 21	10.0509096	2.8400249

Haciendo un análisis a partir de las tablas con los resultados de VC se puede decir que los tratamientos térmicos y el rolado unidireccional a alta temperatura influyeron positivamente en la velocidad de corrosión de los materiales.

Como se puede observar, las segundas fases juegan un papel muy importante en la velocidad de corrosión de las aleaciones puesto que influyen drásticamente en ésta misma, por lo que una vez que las probetas fueron tratadas térmicamente estas segundas fases experimentaron una refinación y se distribuyeron de una manera mucho más homogénea ayudando a controlar de forma más positiva la tasa de corrosión del material.

Así mismo cabe resaltar la importancia del rolado en caliente ya que, una vez que el material fue procesado por laminación, éste experimentó una refinación en el tamaño de grano lo que ayudó a mejorar la tasa de corrosión del material al tener un tamaño de grano más fino, un mayor número de granos y, por ende, muchos más límites de grano que ayudan a controlar la velocidad de corrosión actuando como una especie de barrera.

Esto antes mencionado puede corroborarse analizando con detalle cada una de las tablas, puesto que los materiales en estado de colada experimentaron una mayor velocidad de corrosión en comparación a los materiales tratados térmicamente y por rolado.

Así mismo, se puede observar que las velocidades de corrosión más altas se presentan en los primeros días de inmersión de las probetas (1-7 días) y luego disminuyen a los 14-21 días.

Esto último puede asociarse a la formación de una capa protectora de $Mg(OH)_2$ y al cambio de pH. Como se observó a través de microscopía electrónica de barrido, la capa protectora tiende a volverse mucho más gruesa conforme avanzan los tiempos de inmersión y el efecto que tiene esta misma ante el contacto de los iones magnesio con el SBF.

De manera general, se puede concluir, a partir de los resultados obtenidos, que la velocidad de corrosión más alta se presentó para la aleación M2, por lo que el papel que juegan las segundas fases formadas durante el proceso de solidificación es más influyente en la tasa de corrosión del material que el rolado unidireccional, puesto que M2 presentó los mejores resultados en cuanto a tamaño de grano. Sin embargo, M2 al tener una cantidad elevada de galio favoreció la aparición de más precipitados, lo que aumenta la probabilidad de que ocurra corrosión galvánica de la matriz. Aun así, se podría resaltar que después de los tratamientos térmicos y de rolado la aleación que presentó mejor margen de mejora en su tasa de corrosión fue la aleación M2.

La velocidad de corrosión más baja se presentó en la aleación binaria M1 a pesar de que fue la aleación que presentó un tamaño de grano más grande, sin embargo, fue la aleación en la que los tratamientos térmicos fueron más eficaces al obtener una distribución más

homogénea y refinada de las segundas fases que se formaron durante el proceso de solidificación. Así mismo, la aleación binaria M1 presenta resultados muy similares entre sí con el magnesio puro.

7.11 Análisis factorial de la velocidad de corrosión

En las siguientes figuras se presentan los resultados obtenidos del diseño factorial completo hecho en el software de Minitab, presentando las gráficas de efectos principales y de interacción de cada material tanto en estado de colada como una vez rolado con la finalidad de apreciar de una manera más clara la diferencia que existe antes y después del proceso termo-mecánico.

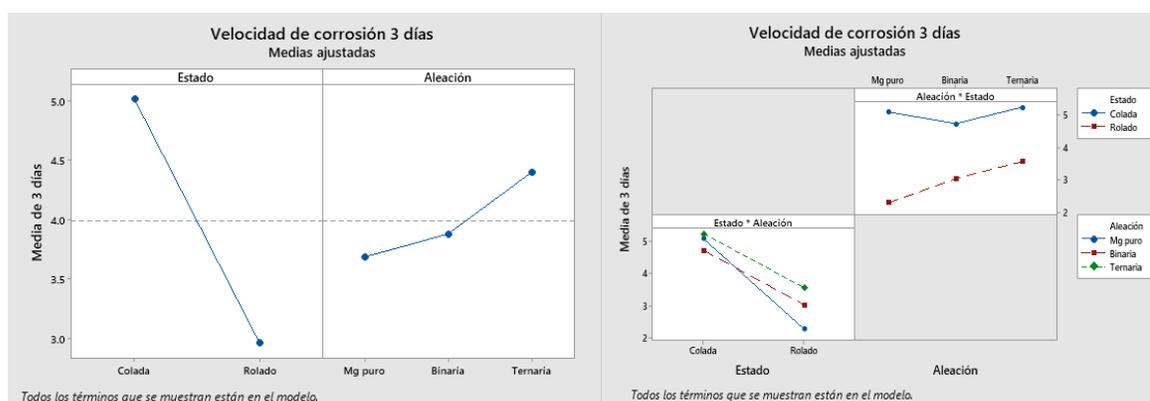


Figura 51. Gráfica de efectos principales e interacción de la velocidad de corrosión a 3 días de inmersión.

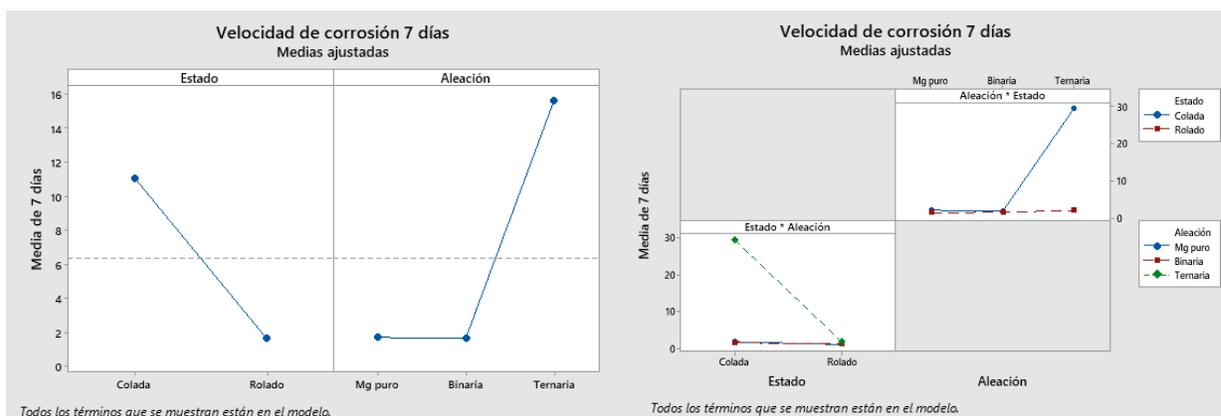


Figura 52. Gráfica de efectos principales e interacción de la velocidad de corrosión a 7 días de inmersión.

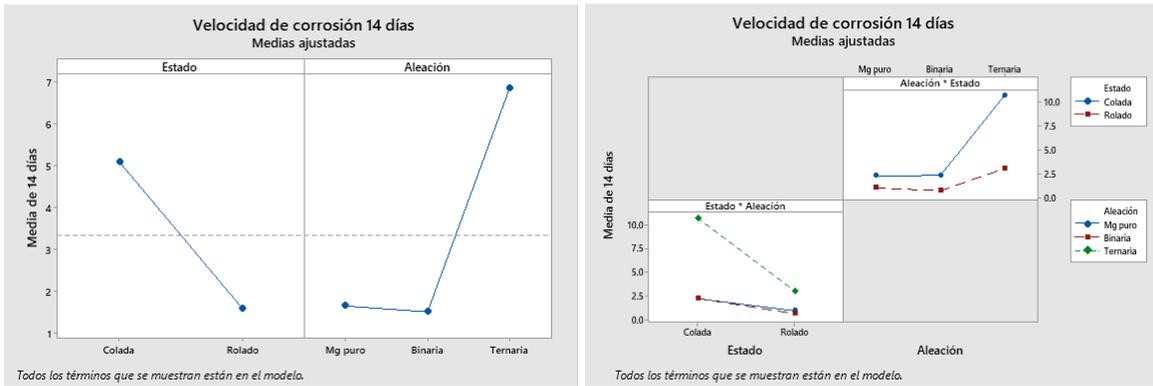


Figura 53. Gráfica de efectos principales e interacción de la velocidad de corrosión a 14 días de inmersión.

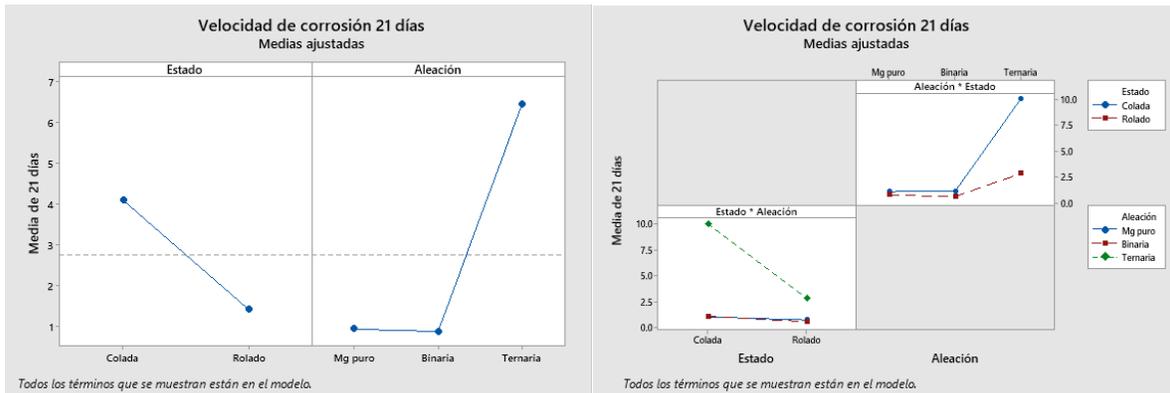


Figura 54. Gráfica de efectos principales e interacción de la velocidad de corrosión a 21 días de inmersión.

Analizando las figuras anteriores (51-54) se puede resaltar que las probetas en estado de colada presentaron velocidades de corrosión muy altas durante los primeros 7 días de inmersión en el medio corrosivo. El mismo comportamiento se observó para las probetas ya roladas, pero hubo una clara disminución en la velocidad de corrosión, puesto que, aunque para todas las probetas (colada y roladas) los valores más altos que se registraron fueron durante los primeros 7 días, las probetas roladas presentaron valores más bajos.

De manera general (tomando en cuenta cada uno de los tiempos de inmersión) se aprecia que las probetas tratadas térmica y termo-mecánicamente tienen una mejor resistencia a la corrosión registrando valores mucho más bajos.

Existe también interacción entre las probetas de magnesio puro y la aleación binaria desde los 3-21 días, esto debido a que presentaron resultados muy similares.

En la figura 55 se presenta una gráfica de barras en la que se pueden apreciar de manera conjunta y general los resultados obtenidos.

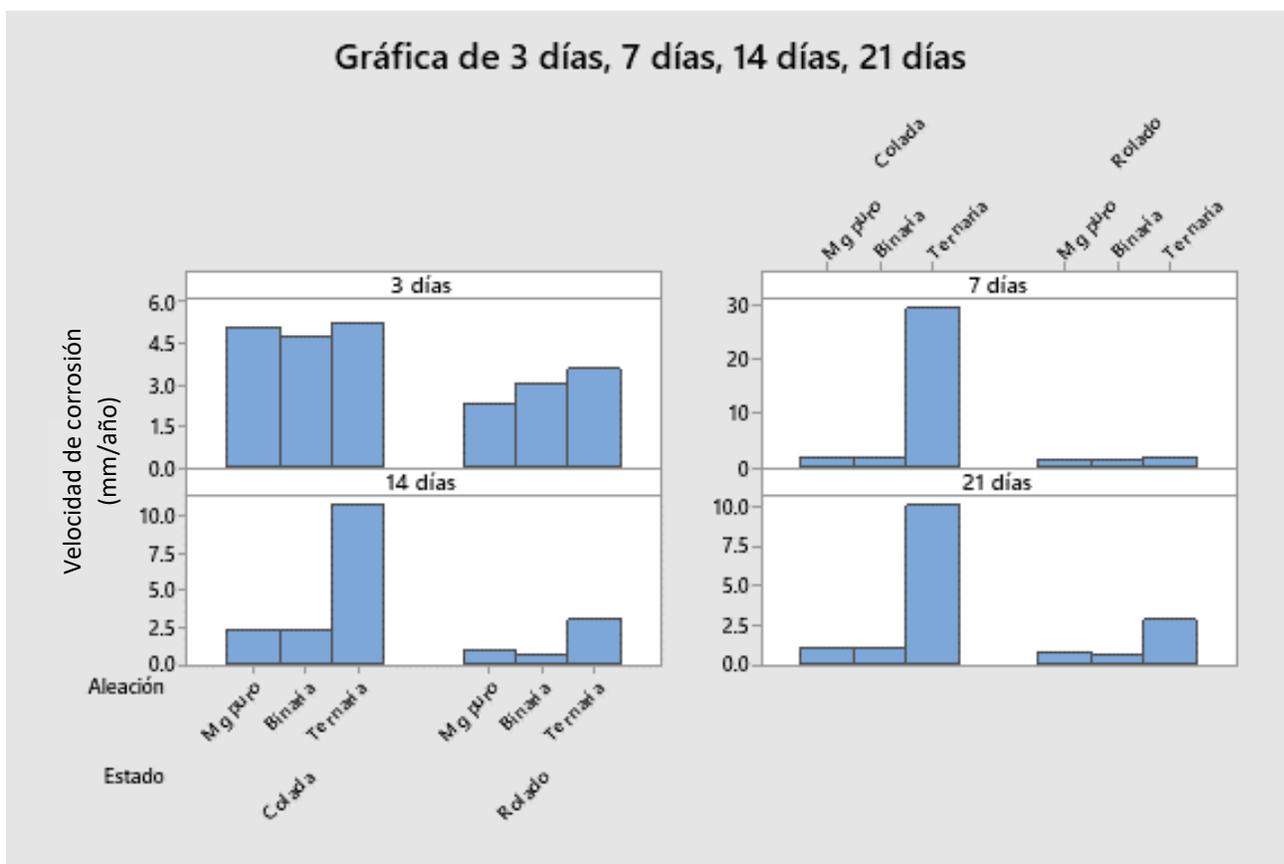


Figura 55. Velocidad de corrosión del magnesio y las aleaciones antes y después del rolado después de 3, 7, 14 y 21 días de inmersión en FFS.

La figura anterior confirma lo antes ya descrito por las gráficas de efectos principales y de interacción puesto que se observa la diferencia notoria entre las probetas en estado de colada y las probetas roladas.

Se obtuvieron resultados muy prometedores cuando las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico y rolado, ya que, como se aprecia en la figura 55, las probetas roladas presentan una mayor resistencia a la corrosión para cada día de inmersión (3-21 días).

8. Conclusiones

Una vez culminado el presente trabajo de investigación se resaltan las siguientes conclusiones:

- Se logró la obtención de las aleaciones binarias o ternarias en estado de colada usando un horno de inducción con atmósfera controlada para evitar la oxidación del magnesio.
- Las aleaciones (M1 y M2) fueron sometidas a tratamiento térmico de solubilizado y envejecido con el fin de solubilizar y distribuir homogéneamente los precipitados y segundas fases que se formaron durante el proceso de solidificación.
- El magnesio puro y las aleaciones M1 y M2 fueron sometidos a un tratamiento termomecánico como es el rolado unidireccional a alta temperatura usando una reducción del 50% en 2 pasos.
- Después de los tratamientos térmicos las segundas fases y los precipitados presentes en las aleaciones disminuyeron en cantidad y se distribuyeron de manera más homogénea y dispersa por la superficie del material.
- El rolado unidireccional a alta temperatura fue el principal causante de la buena refinación en el tamaño de grano para los 3 materiales (magnesio puro, M1 y M2), siendo M2 el material en el que se logró obtener una mayor refinación en el tamaño de grano.
- Las propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión y límite elástico presentaron un gran margen de mejora para todos los materiales luego del proceso de rolado a alta temperatura, siendo M2 la que presentó mejores propiedades mecánicas.
- Después del proceso de rolado la intensidad de la textura basal que se presentó en las probetas en estado de colada disminuyó, lo cual es importante puesto que disminuyendo la textura basal en la estructura HCP del magnesio se propició a una mejora en las propiedades mecánicas del material, principalmente por la disminución de la anisotropía.
- Las concentraciones de Ca y P presentes en el FFS disminuyen después de la inmersión de probetas en el medio corrosivo, esto debido a que después de la inmersión se forma una capa rica en estos compuestos.

- La concentración de magnesio en el FFS remanente tiende a subir conforme avanza el tiempo de inmersión en las probetas.
- Para tener un material más bioactivo se requiere que la formación de HA sea en el menor tiempo posible
- Se obtuvieron compuestos ricos en Ca y P con una relación similar pero aún menor que las reportadas en HA sintéticas.
- El pH tiende a subir en el FFS conforme avanza el tiempo de inmersión de las probetas en el fluido, lo que propicia que la capa de hidróxido de magnesio tienda a ser más estable.
- El aumento de iones cloruro en la solución provoca que la capa protectora que se forma en la probeta tiende a agrietarse y ocurra un ataque más pronunciado.
- El proceso de rolado mejoró la resistencia a la corrosión de los materiales, siendo registrada la menor velocidad de corrosión en la aleación M1 después de ser tratada térmica y termo-mecánicamente.
- Un tamaño de grano más fino ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión del magnesio ya que al haber más límites de grano en el material, estos actúan como una barrera contra la corrosión, distribuyendo el ataque de una forma mucho más homogénea y no concentrada en zonas localizadas como se presentó en las probetas en estado de colada.

9. Recomendaciones a futuro

- Se recomienda trabajar con diferentes parámetros de tratamiento térmico como un solubilizado con más tiempo de residencia, esto con el fin de obtener una mejor disminución y distribución de las segundas fases y precipitados presentes en el material en estado de colada.
- Caracterización de las segundas fases por medio de DRX o MET, diluyendo la matriz y dejando por consiguiente las fases de interés
- Ensayos de hemólisis y ensayos *in vivo* de las mejores aleaciones elegidas
- Análisis detallado de la evolución de los productos generados (*in vitro*) con el avance de los días de inmersión
- Con el rolado unidireccional a alta temperatura se obtuvieron resultados muy buenos y prometedores, sin embargo, se recomienda realizar también rolado cruzado con la menor cantidad de pasos posibles, puesto que el rolado cruzado presenta (sin mucha diferencia) mejores resultados en las propiedades mecánicas del material.

10. Bibliografía

- 23317, I. (2007). *Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials*. International Standard .
- Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., & Jaiswal, S. (2016). *Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications*. *Materials science and Engineering*.
- Al-Humairi, A. N., Majdi, H. S., & S. N. Saud Al-Humairi, a. M.-M. (2020). *Biomaterials: A Multidisciplinary approaches and their related applications*. White Falcon Publishing.
- Bernstein, L., Tanner, T., & Godofredo, T. (2000). *Química y farmacocinética del maltolato de galio, un compuesto con alta biocapacidad de galio oral*.
- Boiler, C. d. (2008). *Proceso de laminación*. CDMX, México: Biblioteca Calderas del Norte SA Steam Boiler .
- Chaudhari, K. (12 de Diciembre de 2016). <https://www.engineersgallery.com>. Obtenido de <https://www.engineersgallery.com/hot-rolling>
- Chitambar, C. (2012). *Compuestos anticancerígenos que contienen galio*. *Futuro Med. Química* .
- Dai, J., Jiang, B., Peng, C., & Pan, F. (2017). *Effect of Mn additions on diffusion behavior of Fe in molten magnesium alloys by solid-liquid diffusion couples*. *J. Alloys Compd.*
- Dong, Q., Jia, Y., Ba, Z., & Tao, X. (2021). . *Exploring the corrosion behavior of Mn-implanted biomedical Mg*. *J. Alloys Compd.* .
- Feng, A., & Han, Y. (2011). *Comportamiento de degradación mecánica e in vitro de compuestos de aleación de magnesio reforzados con polifosfato de calcio ultrafino*. *Mater des*.
- Feng, Y., Wang, R., & Peng, C. (2013). *Intermetallics* 33.
- Gann J.A., G. L. (1933). *Midland, Michigan, USA. Patente n° Serial No.* .
- Health, N. I. (2019). *National Institutes of Health*. Obtenido de <https://ods.od.nih.gov/pdf/factsheets/Manganese-DatosEnEspañol.pdf>
- Hernandez, A., & Bocardo, J. C. (2019). *Effect of gallium content and heat treatment on the microstructure and corrosion rate of binary alloys*. MDPI.
- Hu, Y. (2012). *Electrochemical Polarization behaviour of Mg-Al alloys in near-neutral solutions*. *Master's Thesis, Materials Science & Engineering*. Canada.
- J. C. McDonald, M. M. (1940). *Patente n° 371375*.

- Jahnen-Dechent, W., & Ketteler, M. (2012). *Magnesium basics*. *Clin Kidney J*, 1-12.
- Janbozorgi, M., Taheri, K. K., & Taheri, A. K. (2018). *Microstructural evolution, mechanical properties, and corrosion resistance of a heat-treated Mg alloy for the bio-medical application*. *ELSEVIER*.
- Koleini, S. (2011). *Influence of hot rolling parameters on microstructure and biodegradability of Mg–1Ca alloy in simulated body fluid*. *ELSEVIER*.
- Kubásek J., V. D. (2013). *Structure, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of biodegradable Mg–X (X = Sn, Ga, In) alloys*. *Material Science and Engineering, C. Volume 33, Issue 4, pp. 2421-2432*.
- Lamaka, S., Karavai, O., Bastos, A., & Zheludkevich. (2008). *Monitoring local spatial distribution of Mg²⁺, pH and ionic currents*. *Electrochem. Commun.*
- Lei, Y., Yang, C., Zhang, E., & Lu, X. (2021). *Mechanism of Mn on inhibiting Fe-caused magnesium corrosion*. *ELSEVIER*, 676-685.
- Li, J. (2015). *Efecto del nitrato de galio sobre la expresión de osteoprotegerina y activador del receptor del ligando del factor nuclear κ B en osteoblastos in vivo e in vitro*.
- Li, T., Zhang, H., He, Y., & Wang, X. (2015). *Comparison of corrosion behavior of Mg-1.5Zn-0.6Zr and AZ91D alloys in a NaCl solution*. *Mater. Corros.*
- Liu, H., Zhang, H., Gia, F., & Ma, Y. (2009). *Microstructure and mechanical property of Mg–2.0Ga alloys*. *Materials Science and Engineering*.
- Masaeli, R., Zandsalimi, K., & Tayebi, L. (2018). *Biomaterials Evaluation : Conceptual Refinements and Practical Reforms*.
- Mata, A. S., Bocardo, J. C., & Hernández, D. A. (2020). *“Desarrollo de aleaciones ternarias Mg-Mn-Ga para su uso como materiales biodegradables”*. Ramos Arizpe, COAH.: CINVESTAV.
- Mohedano, M. (2017). *Characterization and corrosion behavior of binary Mg-Ga alloys*.
- Montes Peralta, J. (2021). *Comportamiento mecánico de las aleaciones de Mg y simulación computacional con VPSC del efecto del rolado unidireccional y cruzado sobre las propiedades mecánicas de la aleación Mg-0.8Ga*. Ramos Arizpe, COAH.
- Nagels, M., & Rozing, P. (2003). *Protección contra el estrés y reabsorción ósea en la artroplastia de hombro*. *Shoulder Elb. Cirugia*.
- Poinern, S., Brundavanam, & Fawcett, D. (2012). *Aleaciones de magnesio biomédicas: una revisión de las propiedades del material, las modificaciones de la superficie y el potencial como implante ortopédico biodegradable*. *J. Biomédica*.
- Prado, M. P., & Valle, J. d. (2003). *Microstructural evolution during large strain hot rolling*. *ScriptaMateriali*.

- Rashmir-Raven, A., & Richardson, D. (1995). *La respuesta del hueso canino esponjoso y cortical a las varillas de titanio recubiertas y no recubiertas de hidroxapatita. J. Appl Biomateriales.*
- Ratner, B., Hoffman, A., & Lemons, J. (2004). *Ciencia de los materiales en medicina biomateriales: introducción. Academic Press.*
- Rettig, R., & Virtanen, S. (2009). *Composition of corrosion layers on a magnesium rare-earth alloy in simulated body fluids. J. Biomed. Mater. Res.*
- Rincón, M. E., Chamorro, M. C., & Urraca, C. I. (2011). *Materiales metálicos biodegradables en el campo biomédico. Medicina y salud, 34.*
- Robinson, H. A., & George, P. F. (1954). *Effect of Alloying and Impurity Elements In Magnesium Alloy Cast Anodes. En CORROSION (págs. VOL. 10, paginas 182-188.).*
- Seal, C., Vince, K., & Hodgson, M. (2011). *Biodegradable Surgical Implants based on magnesium alloys- A review of Current Research. Materials Science and Engineering .*
- Simanjuntak, S., Cavanaugh, M., Gandel, D., & Easton, M. (2015). *The influence of iron, manganese, and zirconium on the corrosion of magnesium: An artificial neural network approach. Corrosion .*
- Smith, W. F. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 4th. . McGraw-Hill interamericanan.*
- Stalger, M., Pletak, A., & Huadmai, J. (2006). *Magnesio y sus aleaciones como biomateriales ortopedicos: una revisión. Biomateriales 27.*
- Tie, D., Feyerabend, F., Hort, N., Hoeche, D., Kainer, K., Willumeit, R., & Mueller, W. (2014). *In vitro mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg-Ag alloys. Mater. Corros.*
- Williams, D. (1999). *The Williams Dictionary Of Biomaterials. Liverpool university press.*
- Witte, F. (2010). *La historia de los implantes de magnesio biodegradable: una revisión. Biomater.*
- Xin, Y., Hu, T., & Chu, P. (2011). *. Degradation behaviour of pure magnesium in simulated body fluids with different concentrations of HCO₃. Corros. Sci.*
- Xu, L., Liu, X., Sun, K., & Fu. (2022). *Corrosion Behavior in Magnesium-Based Alloys for Biomedical Applications. MDPI.*
- Yang, L., Shi, Y., Shen, L., & Zhang. (2021). *Effect of Ag on cathodic activation and corrosion behaviour of Mg-Mn-Ag alloys. Sci. Corr.*
- Ye, X., Wang, L., & Tang, G. (2015). *Efectos del tratamiento de electropulso de alta energía sobre la microestructura , las propiedades mecánicas y el comportamiento frente a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V. Mater, ciencia ing.*

Zeng, R., Sun, L., Zheng, Y., Cui, H., & Han, E. (2014). *Corrosion and characterisation of dual phase Mg–Li–Ca alloy in Hank's solution: The influence of microstructural features*. *Corros. Sci.* .

Zheng, Y., & Witte, X. G. (2014). *Materiales biodegradables*. *Mater, ciencia e ingenieria* .