



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA  
Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**ÁREA DE MATERIALES**

**REFORZAMIENTO DE ALEACION Ag-Sn CON  
NANOPARTÍCULAS DE PLATA: APLICACIÓN ODONTOLÓGICA**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN  
TECNOLOGÍA AVANZADA  
PRESENTA:**

**Alumna: Lesli Ortega Arroyo.**

**Director: Dr. Eduardo San Martín Martínez.  
Dr. Federico Humberto Barceló Santana**

**MEXICO, D. F.**

**2011.**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 27 del mes Junio del año 2011, el (la) que suscribe Lesli Ortega Arroyo alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro A080495, adscrito a CICATA IPN Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Eduardo San Martín Martínez y Dr. Federico Humberto Barceló Santana y cede los derechos del trabajo intitulado **“Reforzamiento de la aleación Ag-Sn con nanopartículas de plata”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN. Legaria 649, Col. Irrigación, C.P. 11500. México. D.F. Teléfono: 015557296300 Ext. 67769 E-mail: lortegaa0900@ipn.mx, esanmartin@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Lesli Ortega Arroyo

Nombre y firma



SIP-14-BIS

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 27 del mes de junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

**“Reforzamiento de la aleación Ag-Sn con nanopartículas de plata”**

Presentada por el alumno:

Ortega	Arroyo							
Apellido paterno	Apellido materno							
Nombre(s) Lesli								
	Con registro: <table border="1" style="display: inline-table; text-align: center;"> <tr> <td>A</td><td>0</td><td>8</td><td>0</td><td>4</td><td>9</td><td>5</td> </tr> </table>	A	0	8	0	4	9	5
A	0	8	0	4	9	5		

aspirante de:

Doctorado en Tecnología Avanzada

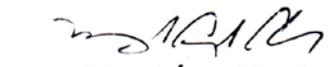
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**

Directores de tesis

  
Dr. Eduardo San Martín Martínez

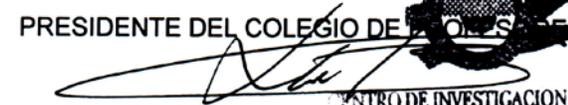
  
Dr. Federico Humberto Barceló  
Santana

  
Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

  
Dr. Alfredo Cruz Orea

  
Dr. Fernando Trejo Zarraga

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dr. José Antonio Irán Díaz  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA  
(TECNOLOGÍA AVANZADA)  
DEL IPN



## AGRADECIMIENTOS

Gracias al Instituto Politécnico Nacional (IPN), al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA). A mis padres y hermanos que me apoyaron, a mis directores de tesis el Dr. Eduardo San Martín Martínez y el Dr. Federico Humberto Barceló Santana por su paciencia, amistad, consejos, dedicación y sobre todo su confianza.

Agradezco al director de este Centro de Investigación al Dr. José Irán Díaz Góngora y el Dr. José Antonio Calderón Arenas por haberme permitido ingresar a esta institución, por su apoyo y sobre todo por dejarme ser parte de este gran instituto.

A CONACYT, PIFI y al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico (becas) que se me brindo durante el periodo en el cual desarrolle todo mi proyecto gracias.

A los sinodales el Dr. Alfredo Cruz Orea (por ser desde que lo conozco una de las personas más amables, atentas y confiable que eh tenido el gusto de conocer), al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis (quien siempre ha sido atento y amable desde que lo conocí) y finalmente al Dr. Fernando Trejo Zarraga (quien amablemente hoy forma también parte de esta etapa en mi vida profesional); a cada uno muchas gracias por todo.

A la Biol. Esp. en ME. Esther Sánchez Espindola (encargada de SEM Y TEM en Ciencias Biologicas gracias por tu disponibilidad, amistad, por todo lo que me has ayudado), al Dr. Héctor Dorantes (gracias por ayudarme y aportamen conocimiento en su área gracias), a I.Q.I. Marcela Guerrero Cruz (encargada de DRX en CINVSTAV), Sr. Raúl (Técnico de materiales dentales de UNAM; gracias por brindarme tu amistad, confianza, experiencia eres un pilar en mi proyecto importante) a cada una les guardo un gran aprecio creo somos grandes amigas (os) y les agradezco desde el fondo de mi corazón el apoyo que brindaron para el desarrollo de este proyecto.

Finalmente a mi novio M. en C. Jorge Humberto Vargas quien siempre ha estado conmigo a pesar de las adversidades, gracias mi Jorge. A todos los amigos que eh hecho durante mi instancia en CICATA: Sr. Miguel López (nunca olvidare su compañía, sus platicas, consejos, la hora de la comida, gracias), Dr. Miguel Aguilar, M.T.A. Orlando Beltrán (siempre te llevare en mis recuerdos), Dr. Geonel Gattorno (gracias por ayudarme y siempre tener el tiempo y dedicación de explicarme lo que necesitaba, gracias), M.C. Cristina Garibay, M en C. Teresita Cardona (gracias por tu amistad y ternura), Lic. Leticia Cardona, Laura Yadira Vega, Pablo Méndez, Isabel Contreras, Carlo (gracias por tu ayuda y confianza), Ignacio (gracias por tus ánimos), Miguel A. Grüntal (gracias por tu ayuda y amistad), a los de la biblioteca (que siempre a cualquier hora me atendían), a Yesica Gutierrez Santos (mi Quiropráctica gracias por tu amistad, ayuda a que mi familia y yo estemos saludables en verdad muchas gracias) y finalmente a Elizabeth Navarro y Cecilia Chacón (mis dos comadres como dice mi Dr. gracias por estar conmigo cuando las necesite) etc., a todos muchas gracias por darme un consejo, palabras de apoyo, ayuda y por sus comentarios.

## DEDICATORIA

*Dedico esta tesis a dios, a mis padres, hermanos, mi novio y mi amigo Orlando.*

*A todos ustedes les doy las gracias por estar siempre conmigo.*



## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
i. ÍNDICE DE TABLAS	6
ii. ÍNDICE DE FIGURAS	7
iii. RESUMEN	9
iv. ABSTRACT	11
1. INTRODUCCIÓN	13
2. ANTECEDENTES	15
2.1 Aleación	17
2.1.1 Métodos de Fabricación de aleaciones	19
2.2 Modificación de propiedades mecánicas en metales	21
2.3 Diagramas de Fase de equilibrio o constitucionales	24
2.3.1 Determinación de composición química de las fases	27
2.3.2 Determinación de cantidades relativas de cada fase	28
2.3.3 Difusión	30
2.3.4 Enfriamiento fuera de equilibrio-origen	31
2.3.5 Diagrama de fase de aleación plata estaño	32
2.4 Dureza	33
2.5 Corrosión	37
2.6 Diagrama esfuerzo deformación unitaria	41
2.6.1 Ley de Hooke	46
2.7 Modos básicos de fractura	46
2.8 Materiales metálicos usados en Odontología	50
2.8.1 Tipos de Aleaciones empleadas en odontología	53
2.9 Aleaciones con nanocompositos	56
3. JUSTIFICACIÓN	57
4. OBJETIVOS	59
5. MATERIALES Y MÉTODOS	60
5.1 Reactivos	61
5.2 Materiales	61
5.3 Equipos	61
5.4 MÉTODOS	62



<b>5.4.1 Síntesis de nanopartículas de plata y proceso de fabricación de aleación <math>Ag_xSn_x</math></b>	<b>62</b>
<b>5.4.2 Prueba de Tracción</b>	<b>64</b>
<b>5.4.3 Dureza Vickers (VHN)</b>	<b>65</b>
<b>5.4.4 Prueba de Corrosión</b>	<b>66</b>
<b>5.4.5 Difracción de rayos X</b>	<b>66</b>
<b>5.4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</b>	<b>67</b>
<b>5.4.7 Celda Fotoacústica Abierta (OPC)</b>	<b>67</b>
<b>5.5 Diseño experimental</b>	<b>71</b>
<b>5.5.1 Análisis estadístico</b>	<b>73</b>
<b>6. DISCUSION Y RESULTADOS</b>	<b>74</b>
<b>6.1 Resultados de prueba de Tracción</b>	<b>75</b>
<b>6.2 Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</b>	<b>78</b>
<b>6.3 Caracterización de aleación con y sin nanopartículas de plata por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)</b>	<b>82</b>
<b>6.4 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)</b>	<b>83</b>
<b>6.5 Resultados de Prueba de Dureza Vickers (VHN)</b>	<b>86</b>
<b>6.6 Difusividad térmica de la aleación <math>Ag_xSn_x</math> con y sin nanopartículas de plata evaluadas por Celda Fotoacústica abierta (FA)</b>	<b>88</b>
<b>6.7 Resultados de prueba de corrosión a la aleación <math>Ag_xSn_x</math> con y sin nanopartículas de plata</b>	<b>91</b>
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>97</b>
<b>8. SUGERENCIAS</b>	<b>99</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>100</b>
<b>10. GLOSARIO</b>	<b>105</b>
<b>11. ANEXOS</b>	<b>107</b>



## i. ÍNDICE DE TABLAS

### CONTENIDO

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Escalas de dureza Rockwell*	33
<b>Tabla 2.</b> Lista de metales nobles empleados en odontología	51
<b>Tabla 3.</b> Lista de materiales odontológicos usados como prótesis además de muestran sus ventajas y desventajas	53
<b>Tabla 4.</b> Variables independientes y sus niveles de variación	69
<b>Tabla 5.</b> Diseño de experimentos sugerido por Desing Expert 7.0 (State-Ease, Inc.) para el desarrollo experimental con variables codificadas	70
<b>Tabla 6.</b> Valores promedio de pruebas realizadas a cada probeta	72
<b>Tabla 7.</b> Resultados de análisis de EDS de las muestras después de la prueba de corrosión y se indica si existe cambio de color y perdida de brillo	90



## ii. ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura. 1</b> Curvas de enfriamiento para diferentes aleaciones en un sistema completamente soluble	23
<b>Figura. 2</b> Diagrama de fase de aleación plata-cobre	24
<b>Figura. 3</b> Diagrama de fase de aleación cobre-zinc	24
<b>Figura. 4</b> Diagrama que muestra línea vínculo trazada en una región de dos fases	26
<b>Figura. 5</b> Mecanismos de difusión	27
<b>Figura. 6</b> Mecanismos de difusión	28
<b>Figura. 7</b> Enfriamiento fuera del equilibrio, origen de la segregación dendrítica	29
<b>Figura. 8</b> Diagrama de la fase de equilibrio de la fase del sistema de plata-estaño	30
<b>Figura. 9</b> Imagen de indentación de un durómetro Vickers	34
<b>Figura. 10</b> Imagen de indentación de un durómetro Knoop	35
<b>Figura. 11</b> Tipos de Corrosión	36
<b>Figura. 12</b> Diagrama esfuerzo deformación unitaria para un material dúctil (acero)	40
<b>Figura. 13</b> Resistencia a la fluencia de una aleación de aluminio	42
<b>Figura. 14</b> Diagrama $\sigma$ - $\epsilon$ para un plástico metacrílico	43
<b>Figura. 15</b> Curvas de esfuerzo deformación correspondientes a materiales con diferentes propiedades	43
<b>Figura. 16</b> Modos de fractura: a) Frágil, b) Dúctil, c) Intergranular frágil d) Transcristalina frágil y e) Fatiga	45
<b>Figura. 17</b> Escalones de clivaje causados: a) cuando una grieta cruza un borde alabeado, b) iniciado en una dislocación de tornillo que intersecta un plano de clivaje y c) formación de una lengua en la intercara de una macla	45
<b>Figura. 18</b> Diferentes tipos de fractura dúctil en tensión: a) estricción en un punto en metales muy puros, b) fallo por cortante, c) fractura por partículas de segunda fase, d) fluencia intergranular a alta temperatura facilitada por cavidades: 1) redondas o 2) tipo cuña	46
<b>Figura. 19</b> Tipos de huecos: a) tipo cuña y b) redondeados	47
<b>Figura. 20</b> Procedimiento experimental	61
<b>Figura. 21</b> Dimensiones de probetas para prueba de tracción según Norma ISO 1562:1993	62
<b>Figura. 22</b> Equipo empleado para preparación metalográfica de muestras para dureza	63
<b>Figura. 23</b> Corte de una celda fotoacústica abierta usando aire en la cámara y un micrófono de electreto como medio transductor	66



<b>Figura. 24</b> Arreglo experimental real de la celda fotoacústica abierta	66
<b>Figura. 25</b> Superficies de respuesta obtenida de las pruebas de traccion donde se evalua la elongacion respecto al porcentaje de nanoparticulas de Ag y porcentaje en peso de Ag en la aleación AgSn	74
<b>Figura. 26</b> Superficies de respuesta obtenida de las pruebas de traccion donde se evalua el esfuerzo ultimo respecto al porcentaje de nanoparticulas de Ag y porcentaje en peso de Ag en la aleación AgSn	75
<b>Figura. 27</b> Imágenes de aleación Ag-Sn: a) y b) sin nanopartículas de plata (corrida 4); c) y d) con nanopartículas de plata (corrida 1) después de la prueba de tracción	77
<b>Figura. 28</b> Imágenes de aleación Ag-Sn: a) sin nanopartículas de plata (corrida 4); c) y d) con nanopartículas de plata (corrida 1) después de la prueba de tracción	79
<b>Figura. 29</b> Imágenes obtenidas por TEM de las corridas: a)1,b) 2, c) 4 y d) 10	80
<b>Figura. 30</b> Aleación de $Ag_xSn_x$ a) Corrida 4, b) Corrida 1 y c) Corrida 5	82
<b>Figura. 31</b> Patrón de difracción de la muestra 10	83
<b>Figura. 32</b> Superficie de respuesta obtenida después de las pruebas de Dureza Vickers a la aleación $Ag_xSn_x$ con y sin NPs de plata	85
<b>Figura. 33</b> Superficie de respuesta obtenida después de determinar la difusividad de la aleación $Ag_xSn_x$ con y sin NPs de plata	88
<b>Figura. 34</b> Imágenes de SEM de muestras antes (del lado izquierda) y después (del lado derecha) de la prueba de corrosión de las corridas: a) 4, b) 10, c) 13, d) 2 e)8 y f) 9	91
<b>Figura. 35</b> Superficie de respuesta de pérdida de peso de la aleación $Ag_xSn_x$ con y sin NPs de plata	94



### iii. RESUMEN

En la presente investigación fueron estudiados el efecto de la adición de nanopartículas (NPs) de plata, obtenidas a través de un método ecológico de síntesis sobre la aleación  $Ag_xSn_x$ . La aleación de estudio fue fabricada a través de la técnica de cera perdida empleada. La metodología de superficies de respuesta fue seleccionada para evaluar el efecto de los factores (concentración de nanopartículas de plata y concentración de plata respecto al estaño) y niveles (0 a 0.05% p/p de nanopartículas y 0.91 a 1.0 % p/p de plata) que más afectan las propiedades de esta aleación. Las técnicas para caracterizar las aleaciones fueron Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia de Electrónica de Transmisión (TEM). También se realizaron pruebas de Tracción, Dureza y Corrosión del material todo bajo normas ISO y ADA. Además de emplear la Celda Fotoacústica Abierta (FA) para determinar la difusividad térmica del material.

Con los resultados de DRX fue posible comprobar la naturaleza cristalina de la aleación  $Ag_xSn_x$  así como su estructura Hexagonal. Además se identificó la presencia de una nueva fase al adicionar las nanopartículas de plata a la aleación  $Ag_xSn_x$  con una estructura Cubica Centrada a las Caras atribuida a la presencia de estas NPs que varía su intensidad dependiendo de su concentración en la aleación.

Las pruebas de tracción mostraron que al incrementar el contenido de NPs y plata en la aleación reducimos la elongación. Mientras que al disminuir el contenido de nanopartículas e incrementar el contenido de plata se incrementaba la resistencia al esfuerzo último del material. Por SEM después de las pruebas de tracción se identificó el tipo de falla que es mixta. A través de un ataque químico se obtuvo la microestructura del material donde se observó que el material presentó refinamiento del tamaño de grano. En los granos y en los límites de grano se depositaron las NPs lo que provocó que en el grano se indujera microhuecos; de



---

los cuales se concluye que la falla pudo ser transgranular. De los materiales obtenidos logramos modificar la dureza de 500 VHN hasta 1200 VHN aproximadamente. A través de las pruebas de Difusividad térmica se logro obtener valores por arriba del reportado para plata pura ( $1.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

Por la prueba de corrosión se observo que la adición de NPs Ag, mantuvieron color y brillo del material y se tiene la menor pérdida de peso, indicando que se tienen materiales más resistentes a la corrosión.



#### iv. ABSTRACT

In this research, the addition of silver nanoparticles, obtained by a green synthesis, on  $Ag_xSn_x$  alloy was studied. The alloy was fabricated using the lost wax methodology. The response surface methodology was selected to evaluate the effect of studied factors on the response variables. The characterization of materials was realized through X-Ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy techniques. Also, tensile stress, hardness and corrosion tests, were done follow ISO and ADA standards. Thermal diffusivity of the material was obtained using the open cell photoacoustic method .

The results of X-ray diffraction confirm the crystalline nature of the  $Ag_xSn_x$  alloy as well as its hexagonal structure. Also, the presence of a new phase was identified adding the silver nanoparticles in the  $Ag_xSn_x$  alloy with a face centered cubic (fcc) structure.

The tensile stress test showed that increments in the nanoparticle and silver content in the alloy reduced the elongation of the material. Meanwhile reducing the nanoparticles content and increasing the silver content the maximum strength. SEM images allowed identified the type of mixed failure.

Through chemical etchants was obtained the microstructure of the material observing that material presented refining of size grain. In the grains and grain boundaries silver nanoparticles were deposited causing the formation of microholes in the grain. This fact supposes the appearance of failure transgranular.

It was possible to change the hardness of the obtained materials from 500 VHN to 1200 VHN approximately.



---

The values of thermal diffusivity were higher than that reported by pure silver ( $1.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ ). through corrosion test was possible to observe that the addition of silver nanoparticles maintained the color and brightness of the material and the loss weight was lower, indicating the resistance to corrosion of the obtained materials.



## 1. INTRODUCCIÓN

Materiales que tienen partículas con dimensiones nanométricas son llamados materiales nanocristalinos y pueden presentar dos tipos de componentes estructurales: nanocristales con la misma estructura que el bulk o un componente interfacial formado por diferentes tipos de defectos (límites de grano, los límites de frontera, dislocaciones, etc). La manipulación de estos arreglos atómicos conduce a la posibilidad de diseñar nuevos materiales con propiedades requeridas para determinadas aplicaciones tecnológicas [1]. Una de estas posibilidades es la aplicación de estos materiales nanocristalinos en aleaciones para uso odontológico.

Para recuperar las funciones normales de la dentición, materiales artificiales son a menudo utilizados, para restaurar la parte que falta o de la estructura, éstos se conocen como materiales dentales.

Debido al alto costo del oro han surgido muchos sustitutos como las aleaciones que poseen propiedades mecánicas elevadas [2]. Las aleaciones dentales se utilizan principalmente para las coronas, puentes, prótesis, supra-construcciones y los implantes [3]. Las aleaciones metálicas tienen una alta resistencia y han encontrado ser competitivas, entre otros materiales dentales por cerca de un siglo.

Para seleccionar un material para aplicaciones dentales, es necesario recordar que la elección del material depende de una serie de factores como: el comportamiento a la corrosión, propiedades mecánicas incluyendo fuerza y fabricabilidad, coste, disponibilidad, biocompatibilidad y los valores estéticos.

Además de que estos materiales se enfrentan a condiciones ambientales extremas en la boca, como a la temperatura que puede variar entre 5 y 65°C, la composición, el pH de la saliva que varía en función en la nutrición. Por otra parte, las condiciones de carga severa (la fuerza promedio de dentición natural de una



persona es de aproximadamente 77 kg en la parte posterior de la boca), que dependen de la fuerza de los músculos, la edad del paciente, etc [2; 4]. Estos factores implican que los materiales dentales deben tener propiedades extremadamente buenas para hacer frente a tales condiciones adversas [3].

Pero el incremento de muchos metales ha hecho que el mercado internacional se enfoque en una búsqueda creciente de aleaciones menos costosas para el vaciado de incrustaciones, coronas, puentes, etc [5].

Por esta razón se busca emplear la aleación plata-estaño para modificarla introduciéndole nanomateriales ya que se ha encontrado que se pueden mejorar sus propiedades. Para esto se analizarán diferentes concentraciones de nanopartículas en la aleación y se variará la relación plata-estaño.

Esto se realizará a través de modelos estadísticos y superficies de respuesta, al evaluar los factores mencionados sobre las propiedades mecánicas, térmicas y microestructurales de la aleación Ag-Sn con y sin nanopartículas de plata se recurrirá a técnicas de caracterización como: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) así como pruebas de tracción, dureza, térmicas donde a partir de la Celda Fotoacústica Abierta (OPC) se determinará la difusividad y finalmente se realizarán pruebas de corrosión.



## 2. ANTECEDENTES

A través del tiempo se han utilizado los metales para la elaboración de restauraciones de los tejidos dentales, que se han perdido a causa de un accidente o enfermedad [6]. Al principio se usaron metales puros, pero no se lograron los resultados deseados ya que eran suaves o se corroían fácilmente dentro del medio bucal; por lo que se ideó la utilización de mezclas de metales para alcanzar a llenar los requisitos necesarios para el funcionamiento del aparato dental, tales como: resistencia a la corrosión, dureza, bruñibilidad, elongación, etc.

El advenimiento del proceso de vaciado a la cera perdida introdujo nuevos requerimientos en las aleaciones de oro y a medida que las restauraciones dentales se hicieron más complejas, también se necesitaron alambres de más alta resistencia. En un principio se usó Iridio-platino pero se encontró que añadiendo algo de platino a una aleación de oro-plata-cobre, se podía obtener una elevada resistencia. En 1906 se observó en la compañía S.S. White Dental Manufacturing que este tipo de aleación era más suave cuando se templaba en lugar de enfriarla lentamente, esta característica muy útil, luego llamada endurecimiento por envejecimiento, también se observó en la aleación de aluminio (duraluminio), inicialmente empleada en dirigibles.

Varias aleaciones de base Oro con un alto límite de fluencia fueron desarrolladas por fabricantes de aleaciones dentales. Estas aleaciones contenían platino y paladio junto con Oro-Plata-Cobre y fueron endurecidas por enfriamiento lento [5,7].

Sin embargo cuando McLean y Hugles reforzaron una cerámica feldespática con cristales dispersos de alúmina de alta resistencia, las cerámicas tradicionales empezaron a soportar su principal falla mecánica: su *resistencia a la fractura*. Este era el motivo por el cual la cerámica necesitaba de una estructura interna metálica



para soporte en las coronas metalocerámicas. Antiguamente esta prótesis era en base oro, en la actualidad se utilizan metales nobles y semi-nobles [8-9].

La técnica de emplear un metal de alto punto de fusión (alrededor de 1500°C) y revestirlo con cerámica que funde a alta temperatura llegó al campo dental logrando ofrecer una restauración de apariencia final [5].

El continuo aumento del valor del oro y del paladio [10] en el mercado internacional ha estimulado un interés creciente en sistemas de aleaciones menos costosas para el vaciado de incrustaciones, coronas y puentes, etc [5].

Por ello se buscan alternativas más económicas que ofrezcan las propiedades adecuadas para su uso bucal. Una de ellas es la búsqueda de otras aleaciones y la adición de materiales nanoestructurados. Algunos autores han encontrado que al adicionar material refinado en aleaciones incrementa su resistencia a la tensión más del 100% [11].

Los materiales de escala nanométrica han llamado poderosamente la atención en muchos campos de la investigación básica y en usos industriales [12]. Existen ya antecedentes donde se ha mejorado aleaciones con adición de partículas refinadas como Pd60Cu40 se adicione partículas de Rutenio e incremento su resistencia de 100 MPa a 250 MPa [11] y Ag25Pd3In1Zn0.5Ir al adicionar partículas de Cu endurece la aleación mejorando la dureza siendo de 101 VHN se incremento a 215 VHN [13]. Mientras que al adicionar nanopartículas se tiene como antecedente la aleación Sn57Cu43 al adicionar nanopartículas se mejoro su resistencia hasta un ~233% mas [14].

Con estos antecedentes se propuso modificar la aleación  $Ag_xSn_x$  que hoy en día solo se usa para enseñanza en laboratorios dentales ya que no cumple con las propiedades mecánicas adecuadas para su uso [15]. En la industria esta aleación es ampliamente usada para aplicaciones donde se requiere de materiales con



buenas propiedades eléctricas. En la presente investigación se propone reforzar las propiedades mecánicas de la aleación plata-estaño a través de la adición de nanopartículas de plata con el objeto de aplicarla como prótesis dental.

## 2.1 Aleación

Material metálico que se obtiene mediante combinación química de distintos elementos. Las aleaciones atendiendo a su estructura pueden ser:

- Homogéneas.- Constan de una sola fase
- Mezclas.- Se combinan varias fases.

En el estado sólido hay tres fases posibles:

- a) Metal puro.- Todos los metales se encuentran en la tabla periódica de los elementos se representan en grupos de transición y de transición interna.
- b) Fase intermedia de una aleación.- Llamada también compuesto, es la combinación de elementos con valencia positiva y negativa. Al formarse un compuesto los elementos que lo integran pierden sus características individuales y generan sus propias características (físicas, químicas y mecánicas). Dentro de los compuestos están los:
  - Compuestos intermetálicos o de valencia.- Formados por metales no similares químicamente y combinados siguiendo las reglas de valencia química, presentan deficiente ductilidad y pobre conductividad eléctrica.
  - Compuestos intersticiales.- Los átomos de un elemento se acomodan en los espacios intersticiales de los átomos del otro elemento, presentan altos puntos de fusión y son duros.
- c) Solución sólida.- Este tipo de soluciones son de gran importancia en odontología, debido a que la mayor parte de las aleaciones utilizadas para restauraciones dentales corresponden a este grupo. Una solución sólida se



constituye por un soluto y un solvente y consta de dos clases de átomos que se combinan en un tipo de red espacial. Existen dos tipos de soluciones solidas:

- I. Solución solida sustitucional.- En ella los átomos del soluto sustituyen átomos del solvente en la estructura reticular del solvente son de tamaño muy similar.
- II. Solución sólida intersticial.- En esta solución los átomos con pequeños radios atómicos se van a acomodar en los espacios de la estructura reticular de los átomos mayores del solvente.

Hay cuatro factores que contribuyen en la solubilidad de las aleaciones según H. Rothery:

1. Factor de la estructura del cristal, dice que la solubilidad solida se da entre elementos que tengan el mismo tipo de estructura reticular cristalina.
2. Factor de tamaño relativo, se forma una solución sólida cuando la diferencia de radios atómicos es menor del 15%.
3. Factor de afinidad química, en cuanto mayor sea la afinidad química de los metales de la aleación, menor será la solubilidad sólida.
4. Factor de valencia relativa, un metal de menor valencia disolverá a un metal de mayor valencia con mayor facilidad que en el caso contrario.

Estas reglas tienen sus excepciones, pero son una guía en general para el estudio de estas soluciones.

Las propiedades físicas de los metales se regulan con las aleaciones, ya que cada metal aporta diferentes propiedades. La resistencia puede aumentarse mediante el endurecimiento por deformación y luego hacerlo más dúctil por re-cristalización al aplicar un tratamiento térmico [16].



### 2.1.1 Métodos de Fabricación de aleaciones

Existen dos métodos industriales en la práctica para la obtención de aleaciones estos son:

1. Unión directa por fusión de sus constituyentes
2. Por sintetización o sinterización (Metalurgia de polvos)

En el método de fusión se comienza por fundir el constituyente de mayor punto de fusión, usando de ante mano un material conocido como fundente. Se agregan en orden decreciente de puntos de fusión, los demás componentes previo calentamiento de estos, para evitar salpicadura o pequeñas explosiones. Al fundir todo se eleva ligeramente la temperatura (30 o 50°C de mas) y antes de vaciar se añaden ciertas sustancias desoxidantes o desgasificantes, agitando el baño, enseguida se procede el vaciado.

Por el método de polvos los constituyentes de la aleación se reducen a polvo. Estos se incorporan entre sí usando mezcladores mecánicos adecuados en cada caso. Los polvos se impregnan con aceite u otro aglutinante conveniente y se prensan en la forma deseada usándose matrices de acero, uniéndose por sinterización a presión elevada y temperatura aproximada a la de reblandecimiento de uno de los constituyentes. La aleación así obtenida adquiere una estructura uniforme y compacta. Mediante este método se pueden fabricar aleaciones cuyos constituyentes nunca puedan incorporarse por fusión.

Los modelos son la representación fiel de las características internas y externas de un objeto que se desea obtener. Los modelos pueden usarse en una sola ocasión si son de cera o usarse en numerosas ocasiones. Estos pueden fabricarse con materiales metálicos o no metálicos. Los modelos pueden ser unitarios; también pueden ser manufacturados en dos mitades y ser montados en las dos caras de una placa llamándose entonces placa-modelo.



Antes de la fabricación de un modelo es necesario saber de qué material se va a vaciar el objeto. El modelo siempre deberá tener mayores dimensiones que las del objeto requerido. Los modelos metálicos reciben el nombre de modelos permanentes.

Entre los materiales no metálicos empleados para la elaboración de los moldes el más socorrido es la arena sílice de grano redondo o grano sub-angular. El molde se prepara empleando una mezcla de los granos de arena de sílice de cierto índice de finura con sustancias aglutinantes como son: arcillas; bentonita; aceite de linaza; resinas vegetales o sintéticas, etc., primero en seco y luego se requiere la adición de cierta cantidad de agua. Este tipo de moldes se utilizan solo una vez. Para altas series de producción existen máquinas moldeadoras mecánicas, moldeo a presión, por compresión e inyección por soplado, etc., combinando dispositivos tales como vibradores, asentadores, etc.

Existen tres tipos de vaciado:

- a) Por gravedad
- b) Por centrifugación
- c) A presión

En el vaciado por gravedad se aprovecha la fuerza de atracción terrestre y la velocidad con que se realiza esta operación depende de la masa del metal fundido, del grado de fluidez del material y del espesor de la pieza que se vaya a vaciar.

El vaciado por centrifugación en parte utiliza el método de vaciado por gravedad. Consiste en colocar sobre una tarima giratoria el molde a vaciar, teniendo como fuente de alimentación un canal de colada vertical de este parten brazos de alimentación hacia el molde o hacia cada molde (comúnmente llamados cuele). Se le hace girar entre 40 y 60 rpm antes de vaciar y durante el vaciado, se elevan las revoluciones del conjunto con un motor de revoluciones variable a una velocidad



de (120-140 rpm.). La fuerza centrífuga hace que el líquido llene por completo las partes más delgadas del molde, obteniéndose piezas compactas y exentas de porosidades.

El vaciado a presión se realiza utilizando una presión que siempre es mayor que la atmosférica. Existen dos variantes a baja presión y a elevada presión: la primera es un proceso intermedio entre el vaciado por gravedad y el vaciado a alta presión. El metal es forzado a subir mediante una presión neumática. El metal se enfría y solidifica dentro del molde mientras se sostiene la presión; se suprime la presión y el metal contenido en la colada que aun es líquido, regresa por gravedad al crisol. En este último vaciado existen dos métodos el de cámara caliente y el de cámara fría, el segundo se conoce como método de alta presión usado principalmente para metales base de cobre, aluminio y magnesio.

El método de cámara caliente tiene una cámara metálica de inyección sumergida en la aleación y conocida como cuello de ganso, en cuya parte inferior tiene un orificio con una válvula por donde toma una carga de metal después de cada operación de vaciado. La presión se ejerce con un embolo o pistón que fuerza al metal a pasar del cuello de ganso a la matriz o molde. Este método se emplea para aleaciones de bajo punto de fusión como plomo, zinc y estaño [17,70].

## **2.2 Modificación de propiedades mecánicas en metales**

Existen diversas formas de modificar las propiedades de los materiales metálicos. Las propiedades mecánicas de un metal pueden ser mejoradas si se impide o dificulta el movimiento de los átomos (como el enfriamiento por inmersión) y por efecto de la presencia de dislocaciones en su reticulado espacial. Cuando se mezclan elementos para constituir aleaciones de una sola fase se obtiene reticulados espaciales siempre algo deformados, ya que los átomos de los dos elementos no son nunca absolutamente iguales de tamaño. En cambio un metal puro presenta regularidad en su reticulado por lo que es fácil movilizar los átomos



(o iones). Así se tienen valores menores de módulo de elasticidad (menor rigidez), dureza y los más elevados de ductilidad y maleabilidad.

Otra manera es *disminuyendo los defectos* como dislocaciones aunque esto se logra con condiciones muy controladas de solidificación obteniendo cristales perfectos de algunos metales denominados whiskers.

La dislocación puede moverse gracias a la regularidad del reticulado espacial. Si durante su traslado, se encuentra con una discontinuidad, su movimiento se verá detenido o dificultado. En un material policristalino, el movimiento de las dislocaciones es detenido por el espacio intergranular ya que la regularidad del reticulado se pierde. Cuando menor sea el *tamaño del grano* cristalino menor será el espacio donde pueda moverse las dislocaciones sin que se encuentre con el espacio intergranular y en un metal o aleación esto ofrecerá mayor resistencia.

El menor tamaño de grano también resulta ventajoso ya que de esta manera existirá parte de la estructura en dirección favorable al esfuerzo. Al ser el grano grande puede existir mucho metal orientado en forma desfavorable y facilitar la ruptura o excesiva deformación.

Otra forma de modificar las propiedades es *endureciendo por deformación en frío*. Esto se logra a través de la deformación de grano cristalino producida por la acción de carga, provocando distorsión en el reticulado espacial. Esto hace que se requiera de mayores tensiones para producir una deformación permanente ya que las dislocaciones encuentran más dificultad para moverse. Después de que un metal o aleación han sido sometidos a este tipo de tratamiento adquieren valores dureza, resistencia y límite proporcional más elevado de los que poseía originalmente (el módulo de elasticidad no se ve alterado ya que este se determinan a partir de deformaciones elásticas). Se tienen que tener cuidado con este tratamiento ya que si se continúa con estas deformaciones en frío la



estructura termina fracturándose. Cuando un metal o aleación han sido sometidos a un intenso tratamiento de deformación en frío se les llama *labrados*.

Para doblar un material frágil se requiere de un tratamiento térmico conocido como *recocido* para evitar se fracture. Como resultado de este procedimiento se produce un reordenamiento que permite nuevamente el movimiento de las dislocaciones sin fractura o liberación de tensiones. Si la temperatura a que se pretende hacer el recocido es muy elevado o si se la mantiene demasiado tiempo, el movimiento atómico es tal que se obtienen nuevamente granos similares a los del metal original, por lo que el material pierde sus propiedades de mayor dureza, límite proporcional, resiliencia y resistencia (se tiene una recristalización).

Los metales de baja fusión (estaño, plomo) tienen temperaturas de *recristalización* inferiores a la temperatura ambiente por lo que no endurecen por deformación en frío. Estos recristalizan al mismo tiempo que se les deforma. Lo mismo sucede si se trabaja un metal de alta fusión en caliente. Si la temperatura es aun mayor o se le mantiene más tiempo, no sólo se produce recristalización sino que debido a la facilidad con que se movilizan los átomos, se produce una convergencia de granos para formar otros más grandes. Por lo que las propiedades del material se ven disminuidas aun más.

En aleaciones de una fase como las soluciones solidas es posible dificultar aun más el movimiento de las dislocaciones incorporando a su estructura una fase reticular espacial distinta, con lo que las propiedades mecánicas se ven aumentadas. La formación de esa *nueva fase o precipitado* no es tan fácil de producir en una aleación en estado sólido (para su formación se emplea un tratamiento de envejecimiento después de un tratamiento térmico de solución). Tan solo en condiciones de equilibrio ello es posible y esto se obtiene si el régimen de enfriamiento es lento [18].



### 2.3 Diagramas de fase de equilibrio o constitucionales

Las propiedades de un material dependen ampliamente del tipo, número cantidad y forma de la fases presentes y pueden cambiarse alterando estas cantidades. Existen dos tipos de aleaciones, de una fase o unifásica y de varias fases o multifásica. Para especificar por completo el estado de equilibrio de un sistema se necesita especificar tres variables independientes: temperatura, presión y composición.

Las condiciones de equilibrio pueden ser aproximadas por medio de calentamiento y enfriamiento extremadamente lentos. La rápida variación en la temperatura, que puede impedir cambios de fase que normalmente ocurrirían bajo condiciones de equilibrio, distorsionará y a veces limitará la aplicación de estos diagramas.

Existen diferentes reacciones que podemos obtener en un diagrama de fases y dependen de la solubilidad de los elementos. *Solubilidad ilimitada*, siempre se forma una fase. Cuando tenemos dos fases: se dice que tenemos *solubilidad limitada*. Una *solución saturada* es cuando el solvente o el elemento que está en mayor cantidad no soporta más soluto, formando otra fase, en condiciones normales. Una *solución sobresaturada* disuelve más soluto que la solución saturada pero bajo ciertas condiciones (por ejemplo aumentando la temperatura). Cuando hay materiales formados por soluciones sobresaturadas con el tiempo eliminan el exceso y así el material cambia sus propiedades.

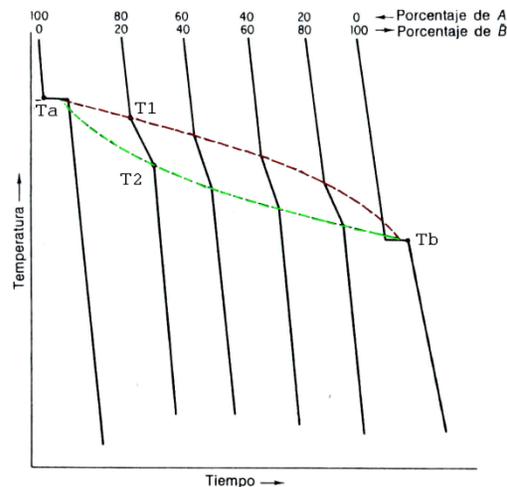
Los diagramas de fase se grafican con la temperatura en la ordenada y la composición de la aleación.

Dos metales son completamente solubles en estado sólido y la fase formada será una **solución sólida sustitucional o disoluciones solidas**. Aquí generalmente los metales tienen el mismo tipo de estructura cristalina y difieren sus radios atómicos en menos del 8%.



Las curvas de los metales A y B presentan solo una línea horizontal ya que el inicio y fin de la solidificación tiene lugar a una temperatura constante. En el diagrama T1 indica el principio de la solidificación y T2 muestra el final de la solidificación (Figura 1).

En la figura 1 el diagrama consta de 2 puntos, 2 líneas y 3 áreas. Ta y Tb representan los puntos de congelación de los dos metales puros.



**Figura 1.** Curvas de enfriamiento para diferentes aleaciones en un sistema completamente soluble

La línea roja punteada que muestra el inicio de la solidificación se llama **liquidus** y la segunda de color verde se llama **solidus**. El área por arriba de la región de liquidus es una **solución líquida homogénea** y el área por debajo de la línea solidus constara de una **solución sólida homogénea**.

Para indicar una solución sólida se usa la letra  $\alpha$  y para los metales puros A y B. Entre las líneas liquidus y solidus existe una región bifásica donde existe una mezcla de una solución líquida y sólida [18].

Una fase líquida subenfriada se transforma en dos fases sólidas  $\alpha$  y  $\beta$  a la temperatura del punto E (mostrado en la figura 2); la reacción opuesta ocurre al calentar. Se denomina **reacción eutéctica**. La solidificación de un eutéctico resulta siempre en un producto bifásico, mientras que la de un componente puro



origina una monofase. La microestructura resultante consiste en capas alternadas de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , formadas simultáneamente durante la transformación. En los sistemas eutécticos pueden estar en equilibrio tres fases ( $\alpha$ ,  $\beta$  y L), pero sólo en los puntos de la isoterma eutéctica.

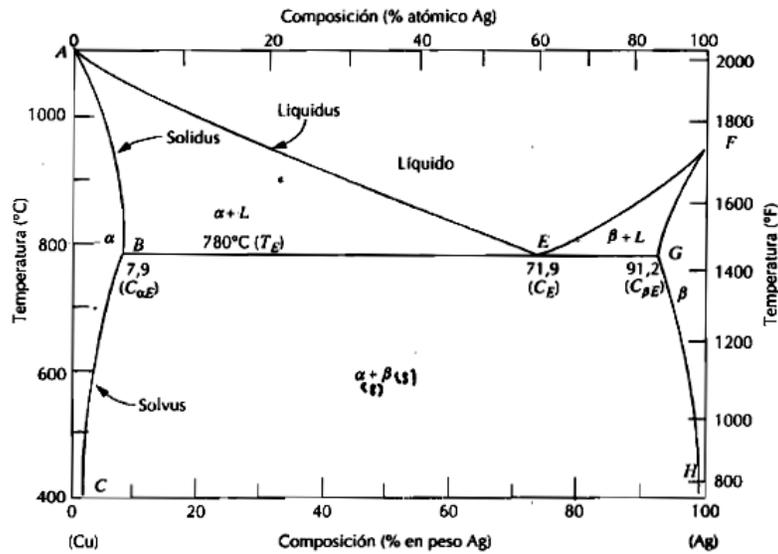


Figura 2. Diagrama de fase de aleación plata-cobre

En otros sistemas de aleación se forman disoluciones sólidas intermedias o fases intermedias, además de los dos extremos de las composiciones. Como el mostrado en la figura 3.

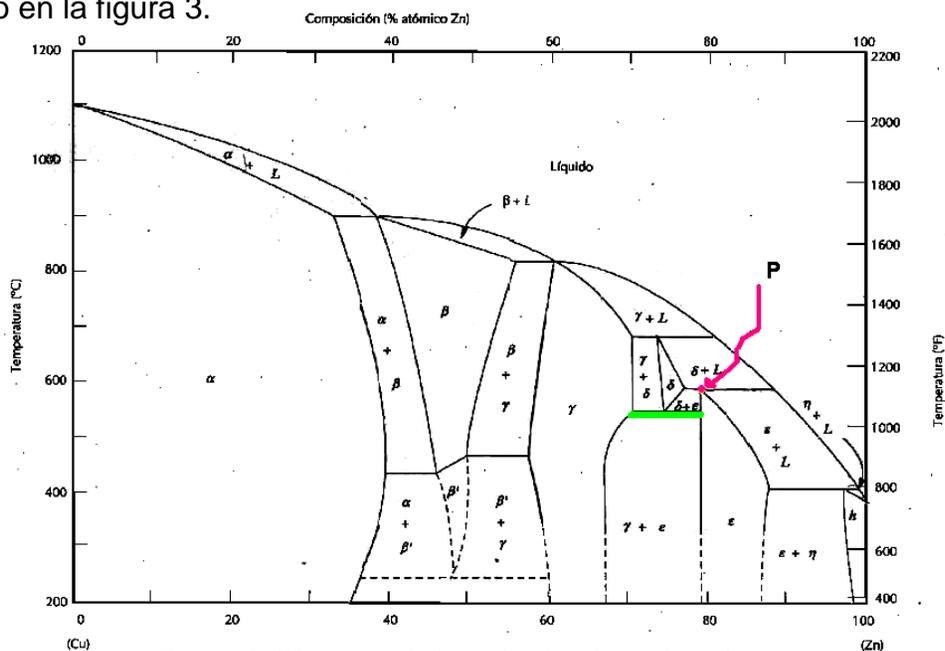


Figura 3. Diagrama de fase de aleación cobre-zinc.



En este diagrama existen seis disoluciones sólidas: **dos terminales** ( $\alpha$  y  $\eta$ ) y cuatro **intermedias** ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$ ). La fase  $\beta'$  se denomina **disolución sólida ordenada**, puesto que los átomos de cobre y de zinc se colocan en posiciones específicas de la celdilla unitaria. En algunos diagramas de fase se forman compuestos intermedios discretos, que tienen distinta fórmula química; en los sistemas metal-metal se llaman **compuestos intermetálicos**.

Además de los puntos eutécticos se tienen otros puntos invariantes que implican tres fases diferentes. Un ejemplo se muestra en la figura 3 donde al enfriar la disolución sólida  $\delta$  se transforma en dos fases sólidas ( $\gamma$  y  $\epsilon$ ) y la reacción inversa ocurre calentando esta se denomina **reacción eutectoide**. La línea que se muestra en color verde en la figura 3 es la isoterma de eutectoide. La reacción peritética es otra reacción invariante que implica tres fases en equilibrio. El calentamiento de una fase sólida la transforma en una fase líquida como se muestra en el punto P de la aleación Cu-Zn (indicado en color rojo).

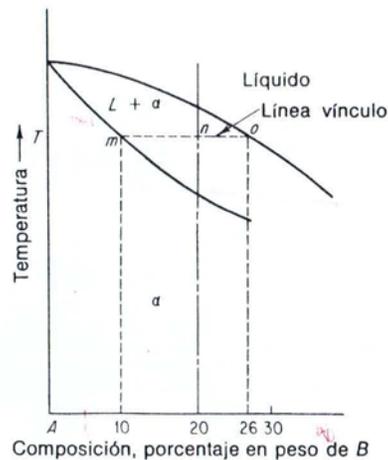
Las transformaciones de fase ocurren con o sin cambios de composición. Las transformaciones de fases que no alteran la composición se denominan transformaciones congruentes (son las transformaciones alotrópicas). Por el contrario en una transformación incongruente se produce un cambio de composición (son aleaciones isomórficas y son las reacciones eutécticas y eutectoide).

### 2.3.1 Determinación de composición química de las fases

Consiste en ubicar un punto en el diagrama de fases a partir del cual se determina la concentración química de sus componentes. Es importante indicar que para las regiones mono y bifásicas se utilizan distintos métodos. En el sistema monofásico la composición de la fase coincide con la composición total de la aleación [19].



Para determinar la composición química real en una región bifásica, se debe trazar una línea horizontal llamada vínculo y una línea vertical que salga de la línea de composición. En la figura 4 podemos ver a una composición de 80A-20B si yo deseo conocer cuál es la composición química en el área entre las líneas liquidus y solidus a un punto **n** como se muestra con la línea de vínculo, en **m** tenemos una composición de 90A-10B (fase en solución sólida) y en **o** 74A-26B (nos indica la composición de solución líquida en ese punto sobre esa región).



**Figura 4.** Diagrama que muestra línea vínculo **mo**. Trazada en la región de dos fases a la temperatura **T**

## 2.5.2 Determinación de cantidades relativas de cada fase

La cantidad relativa como fracción o como porcentaje, de las fases presentes en el equilibrio se puede calcular mediante los diagramas de fase. Las situaciones de mono y bifásicas se deben tratar, de nuevo separadamente. La solución monofásica solo existe una fase y la fracción es el 1.0 o el porcentaje es del 100%. Pero si la coordenada composición temperatura está localizada dentro de la región bifásica el problema es más complejo [20].

Nuevamente trazamos una línea vertical que indique cual es la aleación y la línea vínculo en una región que desea. El **punto entre estas dos líneas** se conoce como **fulcro o eje de oscilación** de un sistema de palanca es un procedimiento



denominado regla de la palanca o regla de la palanca inversa. Para lo cual empleamos las siguientes expresiones:

$$\text{Líquido (porcentaje)} = \frac{mn}{mo} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

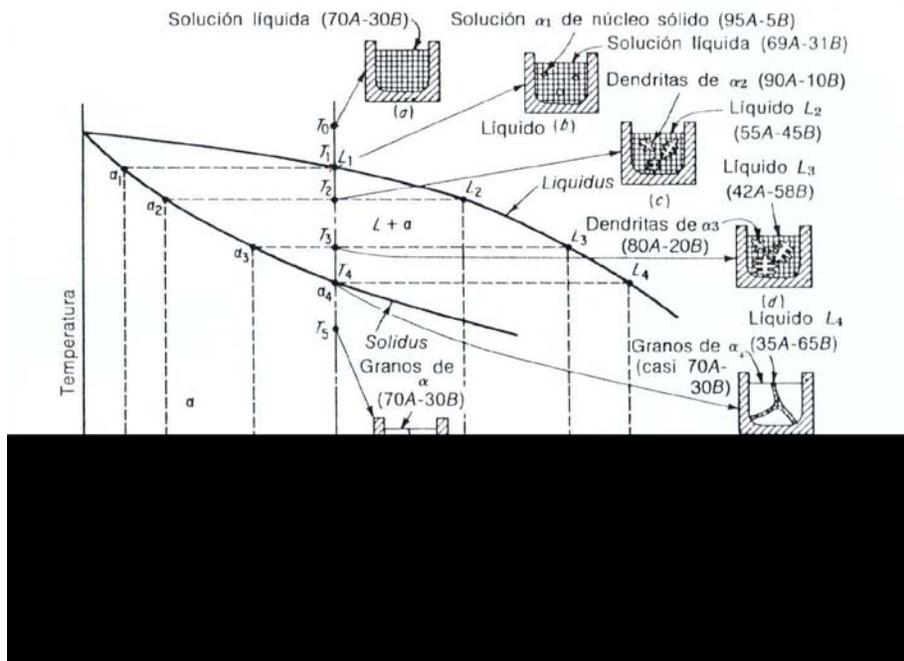
$$\text{Sólido } \propto \text{ (porcentaje)} = \frac{no}{mo} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

Si tomamos el diagrama anterior de ejemplo tendríamos sustituyendo en ecuación 1 y 2:

$$\text{Líquido (porcentaje)} = \frac{10}{16} \times 100 = 62.5\%$$

$$\text{Sólido } \propto \text{ (porcentaje)} = \frac{6}{16} \times 100 = 37.5\%$$

Si observamos en la figura 5 se tiene en  $T_0$  una solución homogénea en fase líquida.  $T_1$  está en la línea liquidus, la congelación y solidificación se inicia ahí el primer núcleo se forma en  $\alpha_1$ , será muy rico en el metal de mayor punto de fusión A estará constituido por 95A-5B.



**Figura 5.** Enfriamiento lento de una aleación 70A-30B que muestra la microestructura en varios puntos durante la solidificación



En  $T_2$  los cristales de  $\alpha_2$  se forman rodeando los centros de composición  $\alpha_1$ , y también separan las dendritas de  $\alpha_2$ . En  $T_3$  la solución sólida formara tres cuartas partes del material presente.

En  $T_4$  está sobre la línea solidus lo ultimo del líquido  $L_4$  es muy rico en B, solidifica en las fronteras de grano.

### 2.3.3 Difusión

A través del mecanismo de difusión bajo un enfriamiento lento la estructura dendrítica desaparece y los granos se hacen homogéneos (se lleva a cabo un proceso de homogenización). La difusión es esencialmente de naturaleza estadística. La trayectoria de un átomo individual puede ser en zig-zag e impredecible.

Existen 3 métodos para que se dé la difusión en una solución sólida sustitucional:

- Mecanismo de vacancias
- Mecanismo intersticial y
- Mecanismo de intercambio de átomos

**Figura 6.** Mecanismos de difusión

El mecanismo intersticial se observa en la figura 6 b) átomo en posición normal se mueve a un espacio intersticial y el lugar desocupado lo ocupa el átomo intersticial. La difusión puede ocurrir por un átomo intersticial errante a través del cristal; pero este método es más probable en soluciones sólidas intersticiales. El movimiento tiene lugar por un intercambio directo entre 2 átomos adyacentes o por intercambio de un anillo de 4 átomos.

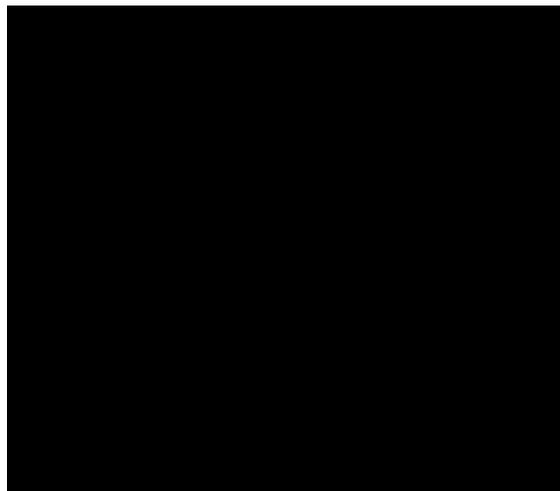


El uso de las vacancias es el método principal de la difusión de los metales. La rapidez de difusión es mayor para la aleación que es enfriada que la aleación que se enfría lentamente. La migración de vacancias requiere de menor energía comparada con los otros métodos. El **coeficiente de difusión** es el que nos especifica la rapidez de difusión de un metal en otro. Este se ve afectado por la temperatura y se duplica cada 20 °C. Los átomos vibran constantemente respecto a su posición de equilibrio en la red y la amplitud de vibración aumenta al elevarse la temperatura. Una aleación tiene la energía libre más baja cuando está en una condición homogénea y causa la difusión.

### 2.3.4 Enfriamiento fuera de equilibrio-origen

Es sumamente difícil enfriar bajo condiciones de equilibrio. La difusión en estado sólido se lleva a cabo con una rapidez baja. En la figura 7 observamos que la solidificación comienza en T1. Cuando más rápidamente se enfría la aleación, más grande será el intervalo de distintas composiciones en la aleación solidificada.

El último líquido en solidificarse tendrá una concentración mayor del metal que tenga el menor punto de fusión, habrá una diferencia en la composición química del centro hacia afuera de los granos. Cuando mayor sea la rapidez de enfriamiento, más grandes serán los efectos mencionados [16].



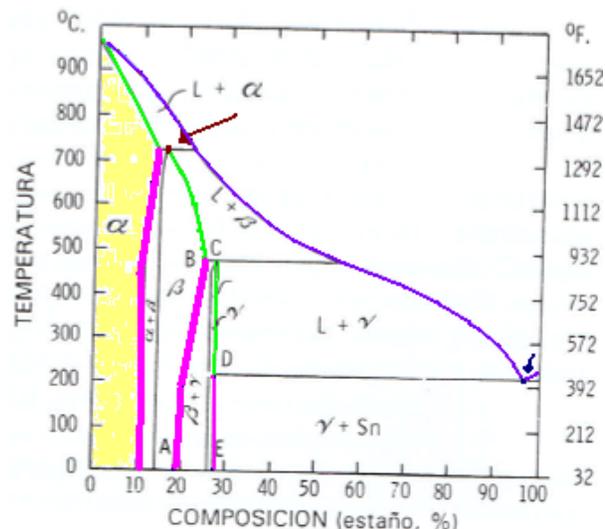
**Figura 7.** Enfriamiento fuera del equilibrio, origen de la segregación dendrítica



### 2.3.5 Diagrama de fase de aleación plata estaño

Este diagrama incluye a la aleación conocida como la amalgama que se usa como sinónimo en la profesión odontológica. La Asociación Dental Americana (ADA) en su especificación N° 1 recomienda que la aleación de amalgama sea predominante plata y estaño. Históricamente el porcentaje de plata estaño de la aleación ha ido modificándose, además de que se añaden otros elementos que mejoran sus propiedades como el zinc, cobre, mercurio entre otros.

En la figura 8 se muestra el diagrama en fase de equilibrio de la plata y el estaño quienes constituyen la mayor porción de la aleación de amalgama, la fase de estudio se muestra en este diagrama y se encuentran en muchas de las aleaciones de amalgama reportadas [21].



**Figura 8.-** Diagrama de la fase de equilibrio de la fase del sistema de plata-estaño

En este diagrama se ubican 3 fases monofásicas  $\alpha$ ;  $\beta$  y  $\gamma$  que son soluciones solidas. La primera fase  $\alpha$  es rica en plata, cabe mencionar que es una disolución solida y gracias a la velocidad de difusión del estaño [22] se logra obtener una sola fase. Estas aleaciones comúnmente presentan bajo contenido de Cobre. Cabe mencionar que la solubilidad de cada una de estas fases es limitada [19]. Las líneas de color rojo separan la solubilidad de las regiones:  $\alpha$  y  $\alpha+\beta$ ;  $\beta$  y  $\beta+\gamma$ ;  $\gamma$  y



$\gamma+Sn$  se denominan líneas solvus. El límite entre las regiones de fase indicadas de color verde:  $\alpha$  y  $L+\alpha$ ;  $\beta$  y  $L+\beta$ ;  $\gamma$  y  $L+\gamma$  se denominan líneas de solidus. La línea de color violeta es conocida como línea de liquidus.

En el punto C y punto de color rojo se indica una reacción peritética. La reacción eutéctica se indica con un punto de color azul y también es conocido como punto invariante. Además de que se pueden ubicar mezclas de fases o regiones bifásicas como:  $\alpha+\beta$ ,  $\beta+\gamma$  y  $\gamma+Sn$ . Para este trabajo el área de estudio se indica de color amarillo que es la solución sólida  $\alpha$  [23].

## 2.4 Dureza

Dureza es una propiedad que se usa para predecir la resistencia de una material y su capacidad de oposición al desgaste. Otra definición es que mide la resistencia de la superficie de un material a la penetración de un objeto duro.

Esta propiedad esta relaciona con sus propiedades elásticas y plásticas del material. Las pruebas de dureza se dividen en tres categorías:

1. Dureza elástica
2. Resistencia al corte y abrasión.
3. Resistencia a la indentación.

La primera se mide con un escleroscopio, este mide la altura del rebote de un martillo con un emboquillado de diamante. Este deja caer sobre la muestra a una altura inicial (se tiene una cantidad de energía potencial) al soltarlo se convierte esa energía potencial en cinética que golpea la pieza. Parte de la energía se absorbe en el impacto y la otra regresa en el martillo en el rebote. Si es mayor la altura de rebote a la altura de donde se dejo caer el martillo la muestra es más dura.



La segunda categoría emplea una escala que consiste en 10 minerales (en forma de talco) estándar ordenadas en un orden que va de menor a mayor dureza. El valor de uno es para el yeso, el nueve es para el coridón y 10 para el diamante. Si un material desconocido es rayado apreciablemente por el mineral con numero 6 y no por el 5, la dureza de ese material se encontrara entre 5 y 6. Lo anterior es una desventaja ya que la escala no es uniforme por lo que ya casi no se emplea. En esta categoría también se ubica las pruebas de lima donde la pieza se somete a corte con una lima de dureza conocida bajo cierta presión, velocidad y un ángulo específico. Si corta se conoce la dureza según la lima usada.

La tercera y última es una de las más empleadas ya que las muestras sometidas a estas pruebas se les imprime una geometría, pero la muestra debe estar previamente pulida con las dimensiones necesarias. Dentro de esta categoría encontramos cuatro divisiones:

- a) Ensayo o prueba de Dureza Brinell
- b) Prueba o ensayo de Dureza Rocwell
- c) Dureza Vickers
- d) Ensayo Knoop

La prueba Brinell consta de una prensa Hidráulica vertical que se opera manualmente y el penetrador tiene forma de esfera de diámetro de 10mm y cargas que van de 500kg a 3000kg mismas que dependerán si el material es ferroso o no ferroso.

El diámetro de la impresión se mide con un microscopio óptico que ya tiene una escala ocular graduada en decimas de milímetro y se determina la dureza con la siguiente ecuación (3):

$$HB = \frac{L}{(\pi D / 2)(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \dots \dots (3)$$



Donde, L es la carga de prueba en (Kg); D es el diámetro de esfera o bola (mm) y finalmente d es el diámetro de la impresión (mm).

Para la Dureza Rocwell se utiliza un instrumento de lectura directa basado en el principio de medición de profundidad diferencial.

Debido a las muchas escalas Rockwell, el número de dureza debe especificarse mediante el símbolo HR seguido de la letra como se muestra en la tabla1.

**Tabla1.** Escalas de dureza Rockwell\*

<b>Escala</b>	<b>Carga Mayor Kg</b>	<b>Tipo de marcador de muesca</b>	<b>Materiales típicos probados</b>
A	60	Cono de Diamante	Materiales duros en extremo, carburos de tungsteno, etc.
B	100	Bola de 1/16"	Materiales de dureza media, aceros al carbón bajos y medios, latón, bronce, etc.
C	150	Cono de Diamante	Aceros endurecidos, aleaciones endurecidas y revenidas (tratadas)
D	100	Cono de Diamante	Acero superficialmente cementado
E	100	Bola de 1/8"	Hierro fundido, aleaciones de aluminio y magnesio
F	60	Bola de 1/16"	Bronce y cobre recocidos
G	150	Bola de 1/16"	Cobre al berilio, bronce fosfórico, etc.,
H	60	Bola de 1/8"	Placa de aluminio
K	150	Bola de 1/8"	Hierro fundido, aleaciones de aluminio
L	60	Bola de 1/4"	Plásticos y metales suaves como el plomo
M	100	Bola de 1/4"	Igual que la escala L
P	150	Bola de 1/4"	Igual que la escala L
R	60	Bola de 1/2"	Igual que la escala L
R	100	Bola de 1/2"	Igual que la escala L
V	150	Bola de 1/2"	Igual que la escala L

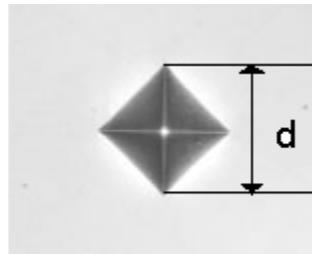
\* Ametek Testing Equipment Systems, East Moline, Ill.

Las categorías c) y d) se ubican en los ensayos de "microdureza". Este término es engañoso ya que podría referirse a la prueba de pequeños valores de dureza pero en realidad significa el uso de impresiones pequeñas. La carga de prueba está entre 1 y 1000gr. Hay 2 tipos de marcadores empleados para la prueba de



microdureza: la pirámide de diamante de Vickers y el marcador Knoop de diamante alargado.

Vickers utiliza un marcador piramidal de diamante de base cuadrada con un ángulo de 136° entre las caras opuestas. La impresión que se deja sobre la muestra se ve como un rombo (Figura 9) o cuadrado, la longitud de las diagonales del rombo se miden con un microscopio ocular.



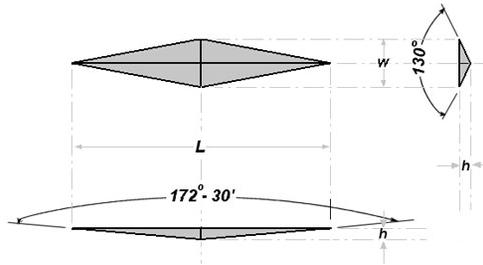
**Figura. 9** Imagen de indentación de un durómetro Vickers

Para determinar la dureza se emplea la siguiente fórmula (4):

$$HV = \frac{1.854L}{d^2} \dots\dots\dots(4)$$

En la ecuación 2 L es la carga aplicada y d representa la longitud de la diagonal. Cabe mencionar que en la actualidad estos equipos arrojan de manera directa la dureza al medir con el ocular las diagonales. La carga empleada es hasta de 10Kg.

Mientras que Knoop usa un indentador en forma de pirámide de diamante con ángulos entre aristas de 172°30' y 130° (ángulos transversales). La profundidad de impresión es como de 1/30 de su longitud (Figura 10). Como la prueba Vickers, la diagonal más larga de la impresión es medida ópticamente con ocular de un micrómetro de rosca.



**Figura. 10** Imagen de indentación de un durómetro Knoop

Se puede calcular la dureza con la siguiente fórmula (5):

$$HK = \frac{14.229L}{d^2} \dots\dots\dots(5)$$

En este caso nuevamente **L** es la carga aplicada (Kg) y **d** la longitud de la diagonal mayor (mm).

## 2.5 Corrosión

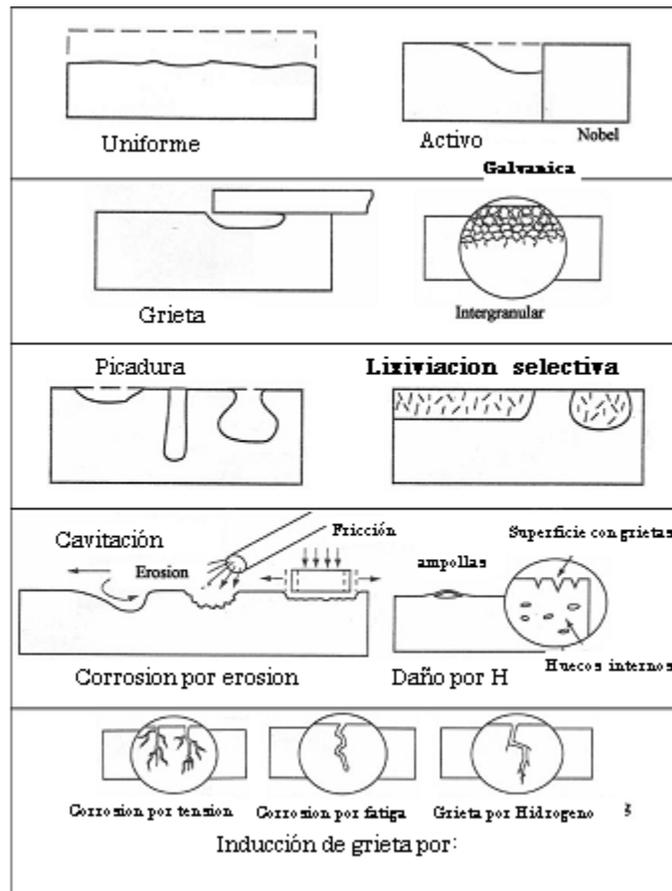
La corrosión es la deterioración que sufren los metales al ser atacados por los diversos agentes químicos. Este ataque se realiza de una manera lenta, pero continúa. En algunos casos los productos de la corrosión aparecen bajo la forma de una película fina adherida a la superficie del metal, a la cual simplemente manchan o quitan brillo y que pueden dificultar o impedir la acción corrosiva. En otros casos los productos de la corrosión forman una capa porosa de mayor espesor, que no ofrece ninguna protección contra la corrosión exterior. La causa principal del fenómeno de la corrosión reside en la inestabilidad que tienen los metales. La corrosión es esencialmente un proceso electroquímico que da lugar a que el metal se transforme total o parcialmente de estado metálico al iónico [24].

Además, la corrosión se presenta en el ambiente oral o en la boca como un proceso químico o electroquímico por el cual un metal es atacado por agentes



naturales, como el aire y el agua, dando como resultado la disolución total o parcial, deterioro o debilitamiento de cualquier sustancia sólida [4].

Por otra parte, es importante saber que la pureza, la fundición y las técnicas de fusión también afectan el comportamiento de la corrosión de las aleaciones. Se mencionan y describen más adelante algunos de los tipos de corrosión (ilustrados en la figura 11):



**Figura 11.** Tipos de Corrosión

La **corrosión localizada** es un ejemplo de corrosión no uniforme, motivada por la falta de homogeneidad del metal, la cual puede ser debida a las inclusiones, a la segregación o a la existencia de zonas distorsionadas.



**Corrosión general u uniforme.** Este tipo de corrosión se define como una sustancia química o reacción electroquímica que procede de manera uniforme sobre toda la superficie expuesta. Esto produce flujo de iones a partir de un implante, que puede interactuar con los tejidos.

**Corrosión galvánica.-** Este tipo de corrosión se produce debido al acoplamiento galvánico de metales diferentes. El Metal menos resistentes a la corrosión es convertido en el ánodo y por lo general se corroe [25].

**Corrosión por grieta o hendidura.-** Grietas en la superficie del material causan el estancamiento de las soluciones que atacan al material. Este tipo de ataques generalmente se define como corrosión de grieta.

**Corrosión por picadura.-** Picaduras es una forma de ataque muy localizado que resulta en agujeros en la superficie.

**Corrosión intergranular.-** Debido a la naturaleza más reactiva de los límites de grano, intergranular la corrosión se produce junto a los límites de grano con poco efecto sobre los granos.

**Lixiviación selectiva.-** Lixiviación selectiva es la eliminación de un elemento de la aleación por proceso de corrosión. Este proceso generalmente no es importante en la odontología.

**Corrosión por erosión.-** Se le llama a la aceleración o aumento de la tasa de deterioro o ataque de un material debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del material. Este incluye los daños por corrosión y contacto por corrosión. La cavitación no es un daño importante en la odontología. Mientras que la corrosión que ocurre en las áreas de contacto entre los materiales sometidos a cargas vibración y deslizamiento son de interés.



**Corrosión bajo tensión.**- La corrosión por tensión se refiere a grietas causadas por la presencia simultánea de los esfuerzos de tracción y por medios corrosivos. Este proceso puede afectar peligrosamente la mecánica y la integridad de un implante. Durante la masticación, las restauraciones se someten a una alta compresión, corte y las fuerzas de flexión [2].

Muchos son los procedimientos utilizados industrialmente para combatir la corrosión, y en su mayoría se basan bien en la elección de una aleación o estructura adecuada o bien en el recubrimiento de las superficies con determinados materiales protectores [26].

En muchos casos el **empleo de metales de gran pureza** reduce el riesgo de la corrosión localizada, ya que, al ser más homogéneo el material, aumenta la resistencia a la corrosión.

Los **tratamientos térmicos** destinados a homogeneizar las piezas segregadas, aumentan la resistencia a la corrosión. Los tratamientos de alivio de tensiones, después de una deformación en frío, son muy utilizados para mejorar la resistencia de las aleaciones a la corrosión bajo tensión [20].

La **protección catódica** (ánodos de sacrificio) consiste en colocar el metal que normalmente se corroería en contacto eléctrico con uno situado por encima de él en las series de potencial. Los **inhibidores** son productos químicos que se adicionan a las soluciones corrosivas para reducir o eliminar sus efectos, formando en la mayoría de los casos una capa protectora sobre la superficie metálica [27].

Entre los **recubrimientos superficiales** se encuentran las pinturas, las capas de óxido y los recubrimientos metálicos. El recubrimiento con cinc, o **galvanizado**, es de todos los procedimientos el más utilizado y el que se aplica en la mayor parte de los productos fabricados con acero.



La aluminización, o recubrimiento del acero con aluminio por inmersión en caliente, se emplea en los casos que se necesite que la pieza soporte la corrosión y el calor [28].

## 2.6 Diagrama esfuerzo deformación unitaria

A partir de los datos del ensayo de tracción se obtiene un diagrama conocido como diagrama esfuerzo-deformación unitaria empleado para evaluar la resistencia de metales y aleaciones, ductilidad y elasticidad. En la primera parte del ensayo de tensión el metal u aleación se deforman elásticamente. Si se elimina la carga sobre la muestra volverá a su longitud inicial. Para metales la máxima deformación elástica es usualmente menos a un 0.5%

Con estos datos podemos determinar el esfuerzo nominal o de ingeniería dividiendo la carga  $P$  aplicada entre el área  $A_0$  transversal del espécimen y se tiene la siguiente ecuación (6):

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (6)$$

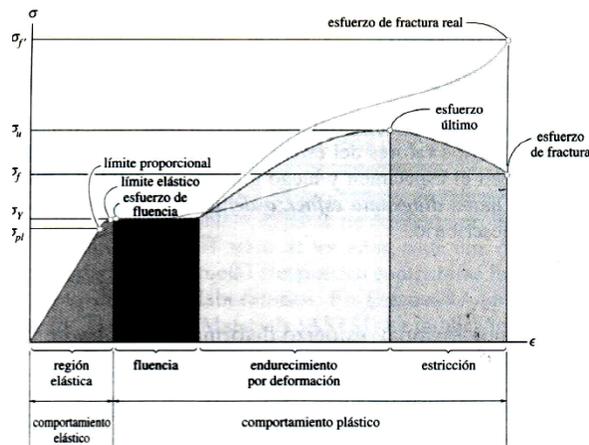
La deformación nominal se determinará usando la ecuación 7. Donde se tiene el cambio de longitud  $\delta$  y  $L_0$  que es la longitud inicial o calibrada de la probeta esta deformación se ubica en la misma dirección de la aplicación de la carga [29].

$$\epsilon = \frac{\delta}{L_0} \dots \dots \dots (7)$$

Si se grafican ambos valores obtenidos de la ecuación 6 y 7 se tiene el diagrama convencional de esfuerzo-deformación unitaria mostrado en la figura 12.



Para explicar las características convencionales de esta grafica usaremos el diagrama de la figura 12 del acero. En este se identifican las cuatro maneras diferentes en el que un material se comporta.



**Figura 12.** Diagrama esfuerzo deformación unitaria para un material dúctil (acero)

La primera zona se muestra y es la respuesta elástica del material, una línea recta a través de esta región muestra que el esfuerzo es proporcional a la deformación unitaria (el material es linealmente elástico). El límite superior de este esfuerzo en esta relación lineal se llama **límite proporcional**,  $\sigma_{ip}$ . Si el esfuerzo excede un poco el límite proporcional, el material puede todavía responder elásticamente; sin embargo la curva tiende a aplanarse causando un cremento mayor a la deformación unitaria. Esto continúa hasta que el esfuerzo llega al **límite elástico**. Para determinar este punto, debemos aplicar y luego retirar, una carga creciente que detecte una deformación en el mismo (este punto rara vez se determina ya que es bastante difícil).

Un ligero aumento en el esfuerzo más allá del límite elástico provocará un colapso del material y causará su deformación permanente a esto se le conoce como **fluencia**. El esfuerzo que origina la fluencia se le llama esfuerzo de fluencia o punto de fluencia,  $\sigma_y$  y la deformación que ocurre se le llama deformación plástica. La fluencia del material cambiará permanentemente las propiedades del mismo.



Cuando la fluencia se ha terminado, se puede aplicar más carga a la probeta, resultando una curva que se eleva continuamente pero se va aplanando hasta llegar a un esfuerzo máximo, llamado esfuerzo último  $\sigma_u$ . La elevación de esta curva de esta manera se llama endurecimiento por deformación. Mientras el espécimen se está alargando el área de su sección transversal disminuirá, incluso hasta la deformación unitaria que corresponde al esfuerzo último.

En el esfuerzo último, el área de la sección transversal comienza a disminuir en una zona localizada de la probeta. Este fenómeno es causado por planos de deslizamiento que se forman dentro del material y las deformaciones producidas son causadas por esfuerzos cortantes. Como resultado tiene a desarrollarse una estricción o cuello en esta zona a medida que el espécimen se alarga cada vez más.

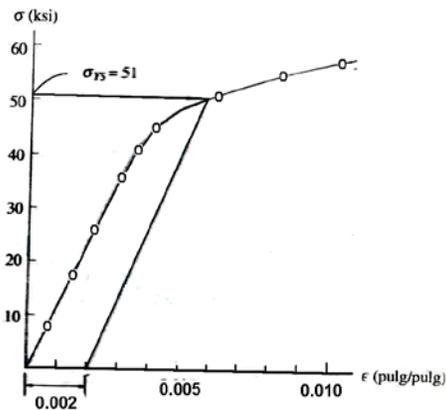
De ahí que el diagrama esfuerzo deformación tienda a curvarse hacia abajo hasta que la probeta se rompe en el punto del **esfuerzo de fractura**,  $\sigma_f$ . A mayor ductilidad del metal mayor será el decrecimiento en la tensión-deformación después de la tensión máxima.

Todos los materiales que pueden estar sujetos a deformaciones unitarias grandes antes de su rotura se llaman material **dúctil**. La ductilidad de un material es reportar su porcentaje de elongación o el porcentaje de reducción de área (estricción) en el momento de la fractura.

En la mayoría de los metales no se presenta una fluencia más allá de la zona elástica. Un ejemplo de esto es el aluminio. Este material no tiene un punto de fluencia bien definido como se ve en la figura 11, por lo que para definir su resistencia a la fluencia o esfuerzo de fluencia convencional, es usado un procedimiento gráfico llamado **método de la desviación**. Para ello se elige una deformación unitaria del 0.2% (0.002 pulg/pulg) y desde ese punto situado sobre el



en el eje  $\epsilon$  en el diagrama del esfuerzo deformación, se traza una línea paralela a la porción recta inicial de la curva. El punto en que esta línea interseca a la curva define la resistencia de fluencia. En reino Unido se emplea el 0.1% de deformación permanente.



**Figura 13.** Resistencia a la fluencia de una aleación de aluminio

La resistencia a la fluencia no es una propiedad física del material, puesto que es un esfuerzo que causó una deformación unitaria permanente especificada en el material.

Los materiales que exhiben poca o ninguna fluencia antes de la ruptura se llaman materiales frágiles. Comparados con su comportamiento bajo tensión, los materiales frágiles como el hierro colado exhiben una resistencia mucho más elevada a la compresión axial. En este caso cualquier grieta o imperfección tiende a cerrarse y conforme la carga aumenta el material se abombará o adquirirá forma de barril a medida que las deformaciones unitarias van siendo más grandes.

Se puede decir que la mayoría de los materiales exhiben un comportamiento dúctil como frágil. También dependiendo de la temperatura los materiales se vuelven más duros y frágiles como el mostrado en la figura 14.

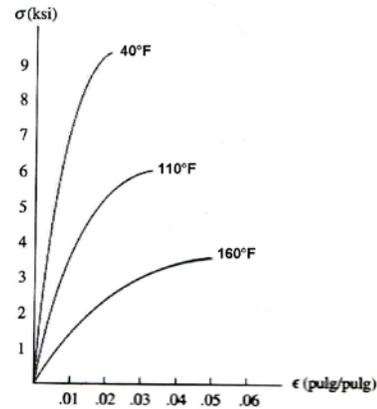


Figura 14. Diagrama  $\sigma$ - $\epsilon$  para un plástico metacrílico

Mediante los diagramas esfuerzo-deformación se puede indicar cuál es el comportamiento del material a través de su observación. Por ejemplo de la figura 15 los materiales del 1 y 4 son muy rígidos; los materiales 1, 2, 5 y 6 son muy resistentes y los materiales 1,3, 5 y 7 son muy dúctiles.

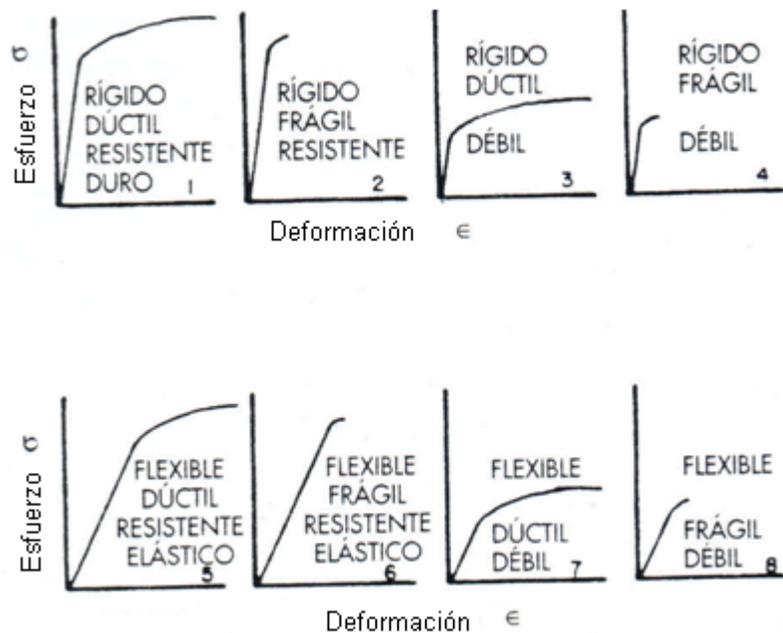


Figura 15. Curvas de esfuerzo deformación correspondientes a materiales con diferentes propiedades

Lo que se requiere es de observar la forma de la pendiente, altura respecto a la deformación, inclinación, longitud, etc., para determinar sus propiedades.



### 2.6.1 Ley de Hooke

Un incremento en el esfuerzo causa un aumento proporcional en la deformación unitaria. Aquí aleaciones o metales muestran una relación lineal entre tensión y la deformación en la región elástica en un diagrama esfuerzo deformación. Este fue descubierto por Robert Hooke en 1676 en los resortes y se conoce como la ley de Hooke. Se expresa con la siguiente ecuación (8):

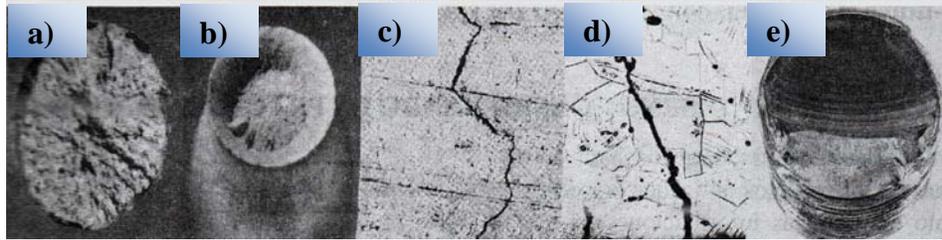
$$\sigma = E \epsilon \dots \dots \dots (8)$$

Aquí E representa la constante de proporcionalidad que se llama módulo de elasticidad o Módulo de Young (este se encuentra relacionado con las fuerzas de enlace entre los átomos) y la pendiente.

Esta ecuación representa la proporción de la línea recta del diagrama esfuerzo-deformación hasta el límite proporcional. Los metales con un modulo elástico alto son relativamente rígidos y no se deforman fácilmente [29,30].

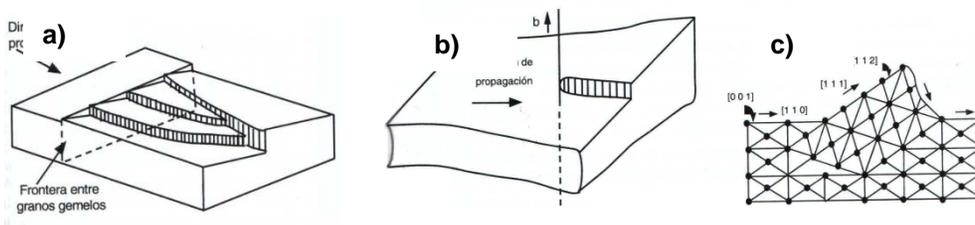
### 2.7 Modos básicos de fractura

Existen dos modos primarios de fractura, frágil y dúctil. La **fractura frágil o clivaje** se forma por tensiones axiales que desarrollan la fractura por crecimiento de grieta en el plano normal a las tensiones, siguiendo la dirección de un plano cristalográfico denso con flujo plástico pequeño o nulo. La apariencia de la fractura es de planos lisos y brillantes como se ve en la figura 16 a).



**Figura 16.** Modos de fractura: a) Frágil, b) Dúctil, c) Intergranular frágil d) Transcristalina frágil y e) Fatiga

En el caso de un borde torsionado, pueden formarse muchas grietas paralelas y pequeñas, con escalones de clivaje entre ellas como la mostrada en la Figura 17 a) Los escalones de clivaje pueden formarse también en la intersección de la grieta de clivaje y una dislocación tornillo (Figura 17 b). En el acero clivado es la forma de lenguas que se forma por fractura local a lo largo de las intercaras de una macla como se ilustra en la figura 17 c).



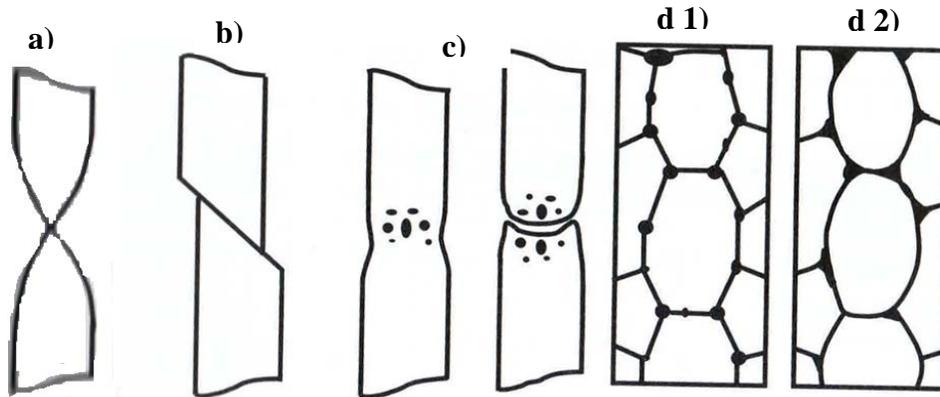
**Figura 17.** Escalones de clivaje causados: a) cuando una grieta cruza un borde alabeado, b) iniciado en una dislocación de tornillo que intercepta un plano de clivaje y c) formación de una lengua en la intercara de una macla

El clivaje corresponde a una fractura transcristalina, aunque también puede encontrarse fracturas frágiles siguiendo los bordes de grano, especialmente si se han formado precipitados frágiles (a esto se le conoce como fractura frágil intergranular).

La **fractura dúctil** implica deformación plástica por deslizamiento forzada por tensiones cortantes direccionadas en los planos de deformación. Esta fractura absorbe gran cantidad de energía y su superficie es de apariencia fibrosa y grisácea mate como se ve en la figura 16b) además con estricción.



En la figura 18 se ilustran diferentes tipos de fractura dúctil. Donde de la 18 a) y 18b) corresponden al mecanismo de fractura dúctil transcristalina, tanto para un monocristal como para una probeta policristalina.



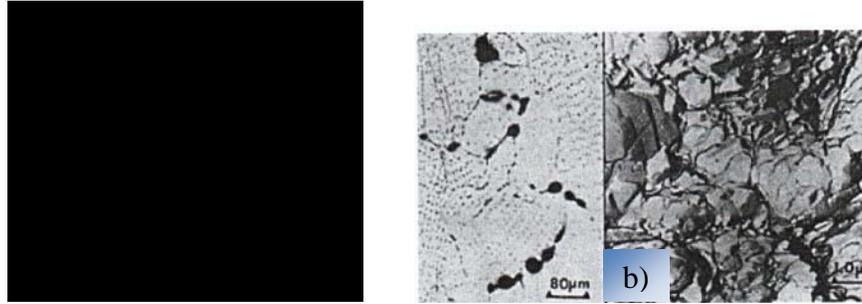
**Figura 18.** Diferentes tipos de fractura dúctil en tensión: a) estricción en un punto en metales muy puros, b) fallo por cortante, c) fractura por partículas de segunda fase, d) fluencia intergranular a alta temperatura facilitada por cavidades: 1) redondas o 2) tipo cuña

Otro tipo de fractura dúctil es el propiciado por partículas de segunda fase como el mostrado en la figura 18c) se inicia por cavidades ocupadas.

Finalmente la fractura dúctil intergranular mostrada en la figura 18 d) depende de la nucleación, crecimiento y enlazado de huecos situados en los bordes de grano.

Griffith hace una distinción entre los tipos de huecos:

- a) Huecos en bordes triples tipo cuña. Estos se forman en la intersección de tres granos y son causados por los deslizamientos cortantes en esta dirección. Se conoce como el mecanismo de Zener (Figura 19 a)). La fractura es rugosa y el precipitado es observable por microscopía.
- b) Cavity redondeada. Se forma en los bordes de grano en el que puede existir además precipitados (Figura 19 b)).



**Figura 19.** Tipos de huecos: a) tipo cuña y b) redondeados

Es normal encontrar fracturas tipo mixto, dúctil-frágil, que se inician con procesos de fluencia tipo dúctil y se terminan con fracturas tipo frágil. Los procesos de fractura están condicionados por la estructura del material: polifásica y policristalina.

De la estructura polifásica, las diversas fases, precipitados, heterogeneidades, inclusiones, etc., condicionan fuertemente los mecanismos de fractura bien sea dúctil o frágil, recayendo en ellos gran parte de la responsabilidad de las malas respuestas del material.

La estructura policristalina, los procesos de fractura discurren bien por el borde de grano, **fractura intergranular** (figura 16c) o bien a través del monocristal, **fractura transcristalina** (figura 16d). Lo anterior nos dice la ubicación de la grieta.

Un material se dice que está sometido a fatiga cuando se halla sometido por cargas variables en el tiempo. Las condiciones de aplicación de carga influyen fuertemente sobre los procesos de fractura.

Las fracturas se clasifican, observando las condiciones de servicio, bien por su régimen de aplicación de las tensiones, estáticas, dinámicas, fatiga o bien por las condiciones externas ambientales, corrosión bajo tensión o fatiga con corrosión. También se clasifican, según sus mecanismos íntimos, en dúctiles y frágiles [31].



El fenómeno de desgaste es complicado. Hay muchos tipos de procesos de desgaste, incluyendo abrasivos, oxidación dinámica, corrosión, fatiga, irritante y adhesivo. Los procesos de desgaste que más pueden afectar en odontología son: el abrasivo, adhesivo y posiblemente erosivo. La aleación de oro empleada en odontología ha mostrado la mejor resistencia al desgaste. Este podría atribuirse a la dificultad de movimiento de las dislocaciones durante la deformación plástica, que afecta al proceso erosivo. En metales puros como el cobre y oro con baja energía de falla de apilamiento muestran una disminución a deslizamientos cruzados y son menos propensos a este tipo de desgaste [32].

## **2.8 Materiales metálicos usados en Odontología**

Antes de entrar a especificación de los materiales todos estos se encuentran normalizados. Estas normas se remontan a 1919 cuando a la Armada de los Estados Unidos solicitó al Comité Nacional de Normas (National Bureau of Standards) se fijara una norma sobre la amalgama dental. Del estudio nació la primera Norma de la Sociedad Dental Americana A.D.A. En este momento se cuenta con un total de 61 normas ADA. En todos los países existen y poseen sus propias normas nacionales. A nivel internacional se pueden consultar las normas de la Federación Dental Internacional F.D.I. y la I.S.O.

Un material restaurador requiere que cumplan con las siguientes características:

- Insolubilidad en el medio oral
- Indestructibilidad ante los diferentes fuerzas de masticación
- Adhesión y sellado
- Estabilidad dimensional: ausencia de cambios volumétricos
- Resistencia al desgaste y a la abrasión
- Estética
- Biocompatibilidad
- Efecto anticariogénico



Un material para ser usado en boca debe poseer biocompatibilidad con los tejidos vivos. Cuando el material es nuevo se somete a una serie de ensayos previos antes de uso en boca. El documento N° 41 del Instituto de Normas Nacionales Americanas ANSI y la Sociedad Dental Americana ADA recopila todas las pruebas para la evaluación biológica de los materiales de uso odontológico [33].

En el proceso de elaboración de prótesis, ya sean fijas, removibles o restauraciones dentales, se utilizan materiales metálicos, plásticos, cerámicos y sus combinaciones.

Se tienen la siguiente clasificación y uso de prótesis y restauraciones dentales:

**Prótesis parcial fija.**- Es un aparato que repone la ausencia parcial de dientes y se fija a los dientes o a los aditamentos especiales unidos al hueso (implantes) y cuya intención es que permanezcan en la boca con buena función y estética por muchos años y no pueda ser retirada por el paciente.

**Prótesis parcial removible.**- Tiene el mismo fin que la fija, sólo que descansa en los tejidos duros y blandos de la cavidad bucal y se detiene por diseño. El paciente se puede quitar fácilmente la prótesis.

**Restauraciones dentales.**- Son estructuras que reponen partes faltantes de un diente. Los requerimientos necesarios para los materiales de uso protésico son: resistencia mecánica, dureza, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y estética, si es posible. Pueden combinarse dos grupos de materiales (metal-cerámica, metal-resina, resina-cerámica,) la estructura principal es la que soporta las cargas y esfuerzos de la oclusión.

**Otros trabajos dentales.**- Las incrustaciones pueden hacerse de aleaciones, resinas y cerámica; las coronas de aleaciones, resinas y cerámicas; los puentes



fijos de aleaciones, de resinas compuestas especiales y cerámicas solo en casos específicos, los puentes removibles de aleaciones y materiales poliméricos; las prótesis totales de plástico y una combinación plástico-metal.

Existen dos normas Americanas para agrupar a las aleaciones para usos dentales: la número 5 y la 14. La número 5 de la ADA, las aleaciones para colados se clasifican por su dureza, en cuatro tipos:

- **Tipo I.** Blanda o de resistencia baja. Se utiliza para restauraciones sujetas a baja tensión y comúnmente son de oro.
- **Tipo II.** Mediana o de resistencia media. Se utiliza como incrustaciones y sobreincrustaciones como aleaciones nobles de oro y plata (recubrimientos oclusales).
- **Tipo III.** Dura o de resistencia alta. Restauraciones sujetas a altas tensiones, como las sobreincrustaciones, coronas y prótesis fijas cortas; aleaciones nobles de oro, plata y de paladio.
- **Tipo IV.** Extradura o resistencia extra-alta. Usado para restauraciones finas de secciones cortas y sujetas a altas tensiones, aquellas que reciben altas cargas como las prótesis fijas largas y prótesis parciales removibles; aleaciones nobles de oro, nobles de paladio y aleaciones a base de cobalto y de níquel.

Se tienen dos grupos más a pesar de esta clasificación:

- a) Oro, de alto punto de fusión y extra-duro, para fabricar puentes parciales fijos cubierto con cerámica;
- b) Aleaciones a base de paladio-plata, cobalto-cromo y níquel-cromo con pequeñas cantidades de otros metales recibirán una cubierta parcial de porcelana (cerámica), se les conoce a las últimas aleaciones como aleación base.



### 2.8.1 Tipos de Aleaciones empleadas en odontología

Se denomina aleaciones de metales nobles a aquellas que contienen: oro, plata, platino o paladio y metales base las que se componen de cobalto, cromo y níquel. En la Tabla 2 se muestran las aleaciones utilizadas para colado dental.

**Tabla 2.** Lista de metales nobles empleados en odontología

<b>Aleación</b>		<b>Puntos de Fusión</b>
Nobles de Oro	Oro-cobre-plata-paladio	(850° a 960°C) Oro de alto punto de fusión (1100° a 1300°C)
Nobles de Plata	Plata-paladio	(1000° a 1100°C)
Nobles de Paladio	Paladio-plata	(1200° a 1300°C)
A base de Cobalto	Cobalto-cromo	(1200° a 1400°C)
A base de Níquel	Níquel-cromo	(1200° a 1400°C)

En todos los casos para uso odontológico se requiere el paso de la aleación de un estado sólido al líquido y después al sólido.

Estas aleaciones tienen todas las características de los metales: son buenos conductores térmicos y eléctricos, tienen brillo metálico, son dúctiles y maleables. Sus puntos de fusión dependen de los metales componentes.

Todas son de color blanco plateado, con excepción de las de oro. Su dureza es variable: las aleaciones con paladio, cromo y níquel son más duras que las nobles de oro y plata.

Su ductibilidad y maleabilidad se refleja en deformación por elongación; los más dúctiles y maleables son los menos duros.

La resistencia a la compresión en todas estas aleaciones es suficiente para soportar las fuerzas oclusales de masticación. En cuanto a la densidad las aleaciones en base oro son las más pesadas, seguidas de las de paladio y plata,



por último las de cobalto y níquel. Estas aleaciones son biocompatibles, como lo confirma su uso clínico. Se tienen otras aleaciones como:

Aleación plata-estaño.- Su punto de fusión es bajo (de 400 a 600°C), sus propiedades físicas son inferiores. Cada fabricante presenta diferentes formulaciones, donde se puede encontrar, además de la plata y el estaño, cobre, zinc y en algunas incluye indio para disminuir el cambio de color por oxidación.

Son aleaciones fácilmente oxidables. Son económicas pero frágiles, su uso está indicado solo en la enseñanza para simulación de trabajos. Es utilizado en trabajo de Tipo I.

Cobre-Aluminio.- Sus propiedades físicas permiten que esta aleación se use como tipo II y III; su oxidación y pérdida de elementos, sobre todo iones de cobre, limitan su biocompatibilidad. Es una aleación de color café rojizo. Su temperatura de fusión del orden de los 1000°C, dificulta fundirlas con las técnicas de aire y gas butano ya explicadas. Su uso está condicionado a que el paciente no presente alergias o rechazo.

Aleaciones para soldar.- Aparatos protésicos a veces necesitan unir dos partes de la misma aleación (sustratos), adherir algún aditamento metálico o alinear o ajustar estos aparatos; o relleno que colocado entre los dos sustratos; se funda y difunda en las primeras capas de estos. A estas aleaciones se les llama soldadura, y el proceso, soldar.

Su punto de fusión debe ser por regla general 56°C menor al de la aleación o aditamento metálico a unir. Las propiedades físicas deben ser de la misma magnitud entre la soldadura y los sustratos. En muchos casos se utilizan las aleaciones eutecticas de los materiales básicos de la aleación para fabricar la soldadura. Aceros inoxidable deben usar soldadura de plata.



Acero Inoxidable.- Aleación formada de hierro, carbón, níquel y cromo. Uso en equipos, instrumental, alambres, bandas y brakcets ortodóncicos, así como limas y ensanchadores de uso endodóncico. El hierro es dúctil y maleables así como corrosivo.

El carbón esta en pequeñas cantidades (1.2% como máximo), actúa como impureza y cuña entre los átomos de hierro, con ello se reduce su deformación. Esta aleación de dos elementos recibe el nombre de acero. Los metales cromo y níquel son los más resistentes a la corrosión y en especial el llamado 18-8 por contener 18% de cromo, 8% de níquel y 0.15% de carbono. Aleación de Titanio.- Se ha extendido su uso para fabricación de prótesis removibles y fijas

En la tabla 3 se muestra las ventajas y desventajas de los materiales usados en colados dentales [34].

**Tabla 3.** Lista de materiales odontológicos usados como prótesis además de muestran sus ventajas y desventajas

Ventajas	Desventajas
<b>Nobles de oro</b>	
Fáciles de trabajar Comprobada efectividad de uso Altamente biocompatible Color (café rojizo) y brillo agradable Variedad de usos	Costo elevado
<b>Nobles de plata</b>	
Costo razonable Color (blanco) y brillo agradable El mejor sustituto de aleaciones de oro en usos como tipo I, II y III	Muy susceptible a la contaminación durante su manejo Elevada dureza lo que dificulta su terminado Costo muy fluctuante hacia la alza
<b>Nobles de Paladio</b>	
Color (blanco) y brillo agradable Alto punto de fusión para poder usarse con porcelana	Muy susceptible a la contaminación durante su manejo Puede pigmentar a la porcelana Elevada dureza lo que dificulta su desgaste para el ajuste y su bruñido en áreas muy finas Alto costo por el contenido de Paladio
<b>Base cobalto y base níquel</b>	
Color (blanco) y brillo agradable Alto punto de fusión para poder usarse con porcelana Precio de lo más económico Gran rigidez para usarse como prótesis removibles Baja densidad, comparada con los metales nobles	Elevada dureza lo que dificulta su desgaste para el ajuste y su bruñido en áreas muy finas Cuidados en su manejo (los que contienen berilio)



## 2.9 Aleaciones con nanocompositos

En los últimos años los materiales compuestos o reforzados o sea los materiales nanoestructurados; han recibido una atención especial por ofrecer una combinación excelente de propiedades físicas y mecánicas a la matriz de un metal puro u aleación, comparados con los refuerzos de tamaño micrométrico [35, 36].

Existen diferentes métodos para obtener o fabricar aleaciones como: fusión, electrolisis, compresión y deposición. Pero para poder integrar nanomateriales en estas aleaciones se ha recurrido a la consolidación, electrodeposición y hasta deformación. Sin embargo todas estas técnicas generan porosidades, contaminación, son de elevado costo y limitan el refinamiento de grano. Pero muchas investigaciones han recurrido a las técnicas de fundición para preparar aleaciones con nanoestructuras ya que su empleo es de bajo costo, simple y tenemos mayor densidad de nuestro material.

Shen et al.,[37], por ejemplo logro integrar lamellas en una aleación Ag/Cu a través de enfriar lentamente la aleación. Estas eran de tamaño nanométrico, con ello se obtuvo de una resistencia ultima a la tensión (UTS ) 400 MPa y una elongación plástica de 8% adquiriera un incremento de UTS a 830 MPa. Lo cual indica que al disminuir el tamaño de partícula o de grano en una aleación policristalina hace que incremente la resistencia y dureza de los materiales.

Suh and Lee [38], a partir de la precipitación en la aleación Ag-25%Pd-3%In-1%Zn-0.5%Ir que es otra forma de modificar las propiedades de un material. Lograron incrementar la dureza con lamellas nanometricas ubicados en la fronteras de grano que era antes de 101VHN al máximo de 215VHN esto se logro gradualmente con envejecimiento del material. Por otro lado Syutkina and Syutkin [39], por fundición al vacío e irradiación ionica lograron generar precipitados nanometricos. Por refinamiento de grano y envejecimiento en la aleación Pd-Cu al



adicionar 0.1-0.5% de Rutenio incrementa su resistencia ultima ya que sin este material era de 100 MPa y con este material incrementa a 250 MPa.

Hanadi et al [40], a través de molienda mecánica incorporo a la aleación de aluminio AA2124 nanopartículas y microparticulas de TiC. Encontró que los materiales con nanopartículas de TiC presentaron una resistencia a la compresión de 388MPa mientras que la resistencia de la aleación reforzada con microparticulas fue de 313MPa.

Razavi et al [41], evaluó el efecto de adicionar nano-partículas de fluorapatita (FA) a la aleación de magnesio AZ91 con el objeto de incorporar esta aleación como prótesis. La ductilidad de la aleación se ve reducida al incrementar el contenido de las nanopartículas de FA. Los resultados de las mediciones de microdureza mostraron que al incrementar el contenido de nanopartículas de FA se incrementa la microdureza de 80 a 105 HV la aleación de magnesio AZ91 e incrementa la resistencia a la corrosión ya que el potencial sin nanopartículas era de -1.54V y con nanopartículas fue de -1.38V. También Cao et al [35], logro reforzar la aleación AZ91 con nanopartículas de Aluminio de un tamaño promedio de 25 nm. A través de su incorporación durante la fundición mediante ultrasonido para su dispersión se logro mejorar el límite de elasticidad y resistencia a la tracción en un 44% y 18%.

Nakayama et al. [42], logro incorporar nanopartículas de MgO en la aleación FECO. Este grupo de investigadores estudiaron el efecto de variar el Fe en la aleación y el porcentaje de nanopartículas. La dureza Vickers disminuyó con el aumento fracción de volumen de hierro. Por otra parte, el resistencia a la fractura con 10 vol.% de Fe y nanopartículas de MgO fue de 1,85 MPa, pero la mayor resistencia fue cuando se tenía el 40 vol.% de Fe y nanopartículas de MgO (2,35 MPa m).



Sin embargo existen otros factores que afectan las propiedades de los materiales compuestos como: métodos de fabricación [36], vacancias y dislocaciones [43], una dispersión uniforme de las nanopartículas de segunda fase [35], la concentración, las condiciones de solidificación como la velocidad de enfriamiento [44]. Algunos de estos factores afectan la geometría y la distribución de tamaño de las nanopartículas de segunda fase que a su vez influyen sobre las propiedades de la aleación [45]. Además de que los métodos de dispersión de estas partículas en aleación coladas son principalmente por agitación [35].

Con base a las investigaciones realizadas se ha logrado producir un material que puede cubrir los requerimientos odontológicos necesarios para fungir como material restaurador dental ya sea parcial o fijo. Esto ha sido posible a la nanotecnología ya que se puede mejorar algunas propiedades mecánicas que algunos materiales no pueden cubrir, además de atender las necesidades bioquímicas naturales que se tiene dentro de la boca. Por esta razón es que se estudia el reforzamiento de aleación Ag-Sn con nanopartículas de plata en el desarrollo de implantes odontológicos.



### 3. JUSTIFICACIÓN

En esta década se busca mejorar nuevos materiales para aplicaciones dentales. Debido a que los materiales actualmente comercializados son de elevado costo o su resistencia no es buena.

La investigación de nanomateriales integrando composites son de gran importancia considerando los beneficios que puede aportar en el área. Para la aplicación odontológica se requieren que las propiedades mecánicas del material sean adecuadas para soportar los esfuerzos y cargas a las que esta sometidos bajo las acciones oclusales.

Se tienen estudios realizados con diferentes métodos para introducir estos nanomateriales en las aleaciones pero la mayoría son complejos y de un elevado costo. Además el método de fundición empleado es el de cera perdida una técnica tradicional ampliamente usada en odontología. Lo único es la integración de estos nanomateriales de manera sencilla.

Por ello el continuar con métodos tradicionales de fundición empleados en odontología y solo adicionando de manera fácil nanomateriales es una opción favorable que sólo requiere estudiar el efecto de las variables involucradas en el proceso que mas afecten las propiedades de la aleación Ag-Sn como son: el porcentaje en peso de NPs de plata y el porcentaje en peso de Ag respecto al estaño que han sido reportados como factores importantes en la obtención de materiales modificados. Además de que los estudios sobre la adición de nanomateriales en bulk son escasos. Por lo que el investigar este tipo de materiales ofrece un gran beneficio no solo para el área odontológica sino para aplicaciones en el área médica en general ya que esto nos pone a pensar en modificar prótesis ortopédicas.



---

## 4. OBJETIVOS

### GENERAL

Reforzar la aleación Plata-Estaño a través de la incorporación de nanopartículas de plata

### ESPECÍFICOS

1. Mejorar la aleación plata estaño con Nanopartículas de plata.
2. Caracterizar y determinar la estructura y microestructura de la aleación Ag-Sn con y sin nanopartículas de plata.
3. Evaluar sus propiedades mecánicas.
4. Evaluar sus propiedades térmicas.
5. Evaluar su resistencia a la corrosión.



## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1 Reactivos

D-Glucosa, anhidra, pureza 99.9% (J. T. Baker)

Nitrato de plata. Pureza >99.9% (SIGMA) 055k3690

Hidróxido de sodio, pureza mínima 98%. Lot. 69H1264

Almidón de maíz (SIGMA) Lot.129H0067

### 5.2 Materiales

Plata pureza >85%

Estaño Pureza >98%

Alúmina 0.05 $\mu$ m

Cristobalita

Papel Indicador Universal de pH 1-14 (Marca: MACHEREY-NAGEL)

Pipeta (Transferpette ®) Dig. 100-1000  $\mu$ l y otra de 10-100  $\mu$ l

Lijas 100,320,500,1000,1500,2000 y 2500 (Fandeli)

Cera para modelar

Silicón para impresión

Petrolato

Cubiletes de metal

Cajas de muerto

### 5.3 Equipos

- Instron. Modelo 5583 con capacidad de hasta 150 kN fabricado en Estados Unidos.
- Difractometro de Rayos X. Marca: Siemens D5000 con radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) con una diferencia de potencial de 30 kV y una densidad de corriente de 20 mA.



- Desionizador de agua. Modelo: D7031. Marca: Easy Pure RF compact ultrapure water system. Fabricado en Dubuque, Iowa USA.
- Balanza analítica digital. OHAUS CORPORATION. Suiza.
- Microscopio Electrónico de Transmisión. Marca: JEM. Modelo: 1010 (100KV).
- Parrilla de agitación constante, Marca: Thermolyne. Fabricada en Iowa, USA
- Centrifuga. Marca: IEC (INTERNATIONAL EQUIPMENT CO.), Modelo: K, 15, No Serie 34540M, Fabricada en los Estados Unidos.
- Prensa
- Soldadura de gas butano-oxígeno presión de trabajo de 4Bar

## 5.4 MÉTODOS

### 5.4.1 Síntesis de nanopartículas de plata y proceso de fabricación de aleación $Ag_xSn_x$

Las nanopartículas de plata fueron preparadas usando el método de Ortega A. L y col [46], modificada. Es un método de reducción química que además es ecológico. La metodología y materiales empleados se ilustran en la figura 22 donde se indica que con agua desionizada se prepara y mezcla almidón y  $AgNO_3$ . Después se procede a agitar y bajo cierta temperatura se adiciona el agente reductor logrando con esto obtener las nanopartículas de Ag.

Las aleaciones se prepararan por fundición conforme un diseño experimental central compuesto de 13 corridas (tabla 5). Las corridas del diseño experimental se realizaron de manera aleatoria.

El procedimiento que se utilizó para realizar la fundición se muestra en la Figura 20. La técnica es conocida como método de cera pérdida [17]. Donde primeramente se imprime el molde en una resina y a partir de ese molde se



obtienen las probetas en cera, se montan como lo indica la técnica en una peana y finalmente se revisten con el material refractario seleccionado. Posteriormente al fraguado del material de revestimiento, se retira la cera a 700°C y se procede al vaciado cuando el molde se encuentra a 280°C.

Fundimos el material de más alto punto de fusión y después se adiciona el estaño por ser el de menor punto de fusión.

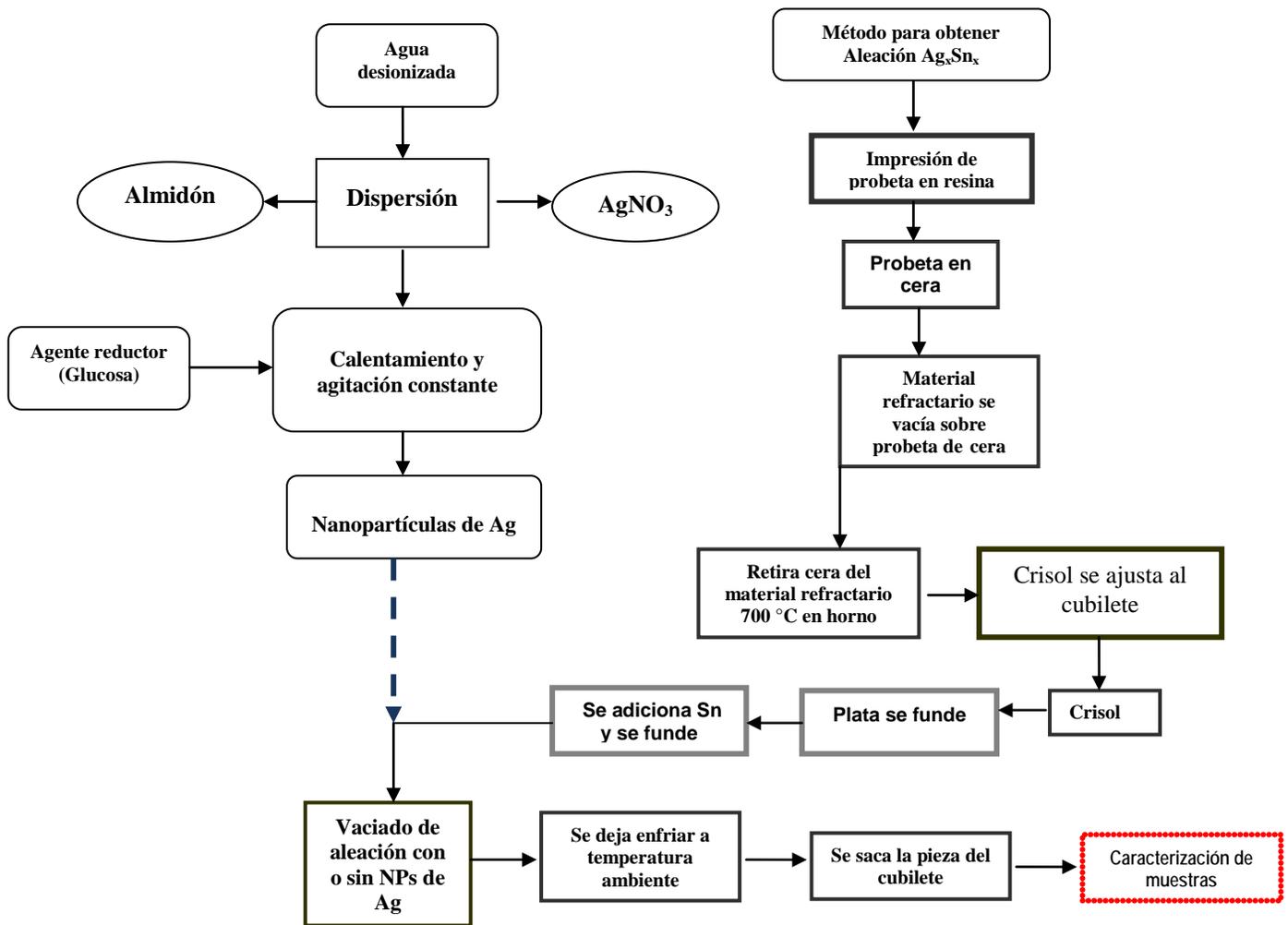


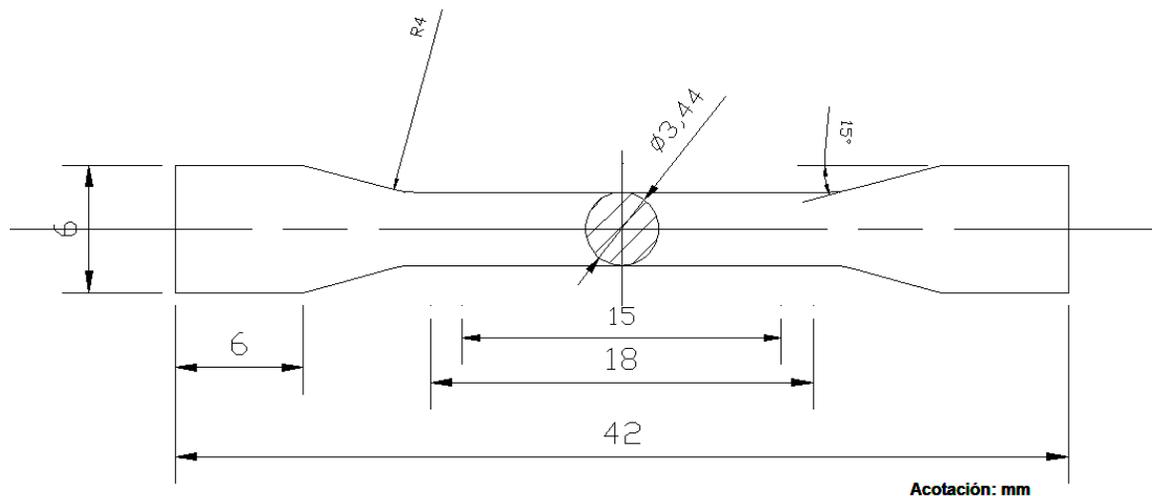
Figura 20. Procedimiento experimental



Finalmente se adiciona las nanopartículas de plata, se deja enfriar el molde a temperatura ambiente, se saca la pieza del refractario y se prepara y pule como lo indica la figura 20.

#### 5.4.2 Prueba de Tracción

Las pruebas de tracción se realizaron en un equipo con una capacidad de 150kN, se emplearon muestras con las dimensiones mostradas en la figura 21. Se realizaron cinco replicas de cada prueba para después a sacar un promedio de cada uno de los datos obtenidos a partir de las curvas esfuerzo deformación.



**Figura 21.** Dimensiones de probetas para prueba de tracción según Norma ISO 1562:1993

Se aplica a las probetas una carga de tracción a una velocidad de cruceta de  $(1.5 \pm 0.5)$  mm/min hasta alcanzar el punto de ruptura. El equipo inicialmente se le integran los datos de la dimensión de la probeta de análisis como el diámetro del area de estudio (3mm) y mediante un software en la computadora se obtiene la grafica del **esfuerzo deformación unitaria**. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. De los gráficos obtenidos se tomo la elongación y esfuerzo último de cada corrida.



### 5.4.3 Dureza Vickers (VHN)

Las probetas empleadas fueron de 6x5mm, se montaron en una resina epoxica para su mejor manejo.

Primero se pegaron en un porta muestra que está en contacto directo y una carga constante sobre el disco de pulido. En él se colocó una lija de agua del No 100 que se fue cambiando después de permanecer en el pulidor por 30 min a 4rpm por otra de 320, 500, 1000, 1500, 2000 hasta llegar a la lija del número del 2500. Después de obtener una superficie plana y semipulida, sobre el mismo disco se montó un paño y con alúmina de  $0.05\mu\text{m}$ , manteniendo la alimentación de agua se dejaron las muestras durante aproximadamente 2 h.



**Figura 22.** Equipo empleado para preparación metalográfica de muestras para dureza

Finalmente se obtienen las probetas como se ilustran en la figura 22 con acabado espejo y perfectamente listas para realizar pruebas de Dureza. Para realizar estas pruebas se empleó un Durómetro Vickers, el cual se ajustó a una carga de 1Kgf que se aplicó a la muestra durante 12 s. A través de la huella del indentador se tomó la medida de las diagonales impresas y se calculó la dureza Vickers del material.



#### 5.4.4 Prueba de Corrosión

Se empleo el procedimiento indicado por norma ADA. Para ello se cortaron probetas con un diámetro de 6mm y 4mm de altura. Se procedió a pulir cada probeta hasta dejarlas con acabado espejo (de cada corrida se realizaron tres replicas). Para iniciar la prueba se preparo una saliva sintética que consiste en: NaCl (0.4 gr), KCl (0.4 gr),  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.795 gr),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (0.005 gr), Urea (1gr) todo disuelto en 1L de agua desionizada.

Se colocaron las probetas en depósitos separados totalmente cubiertas con saliva sintética y se mantuvieron a una temperatura de  $37 \pm 1$  °C en una estufa por 60 días. Previamente y después de la prueba se pesaron las muestras pero antes se lavaron con agua y acetona empleando ultrasonido (dejándolas secar a temperatura ambiente). A partir de estos datos se evalúa la pérdida de peso provocada por corrosión.

Además por Microscopia Electrónica de Barrido se observo el daño provocado por la solución y se analizo la superficie para evaluar los materiales adheridos o formados durante la prueba.

#### 5.4.5 Difracción de rayos X

Se utilizaron muestras metálicas con espesores de 3mm y diámetros de 6 mm estas se pulieron con lijas de agua de 100, 320, 500 y 1000 por ambos lados para retirar material refractario.

Los patrones de Difracción de Rayos X se obtuvieron con una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) con una diferencia de potencial de 30 kV y una densidad de corriente de 20 mA como se muestra en la figura 18. Las muestras se registraron entre 25 y 90 grados ( $2\theta$ ) con un paso angular de  $0.05^\circ$  y un tiempo de conteo, por



paso angular, de 15 segundos. El material fue colocado en una platina de aluminio de área  $900 \text{ mm}^2$  (dimensiones  $30 \times 30 \text{ mm}$ ).

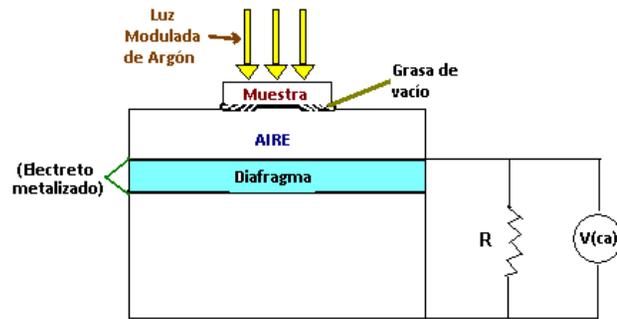
Se realizaron medidas de Difracción de Rayos X con el fin de evaluar la estructura cristalina de la aleación con y sin nanopartículas de plata.

#### **5.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Para caracterizar las aleaciones y verificar la presencia de la nueva fase o sea las nanopartículas de plata se empleo esta técnica. Previamente se cortaron muestras del material de un diámetro de 3 mm y un espesor menor de 3 mm, se pulieron hasta tener espesores menores a  $200 \mu\text{m}$  y se les dio un acabado espejo por ambos lados con alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$ . Se utilizo un ataque electrolítico empleando un electrolito de 15% de Acido Nítrico y 85% Agua. Se aplico una corriente de 40 A. El ataque se mantuvo cierto tiempo hasta que la muestra presento uno o varios orificios que son provocados por la misma solución y corriente, esto permite su posterior evaluación por TEM.

#### **5.4.4 Celda Fotoacústica Abierta (OPC)**

Mediante esta técnica se determino la difusividad térmica en sólidos opacos o sea las aleaciones de AgSn con y sin nanopartículas de plata (donde la fase y la frecuencia de modulación baja se usan para su determinación). La muestra es montada sobre un micrófono de electroto con grasa de vacío para evitar entrada extra de aire. Entre la muestra y el diafragma del micrófono de electroto hay un espacio el cual contiene aire (como se muestra en la figura 23).



**Figura. 23** Corte de una celda fotoacústica abierta usando aire en la cámara y un micrófono de electroreto como medio transductor

Sobre la muestra se hace incidir una fuente de luz modulada de argón centrada. Como resultado del calentamiento periódico que sufren las muestras a través de un láser de argón (Omnichrome 543-200 MA) modulado a través de un chopper mecánico SR-540 (Stanford Research Systems), se generan variaciones de presión en la cámara adyacente al micrófono (se calienta el aire y genera presiones), estas variaciones de presiones causan reflexiones en el diafragma, provocando un cambio en el diferencia de potencial entre el electrodo y el soporte. Esta variación de voltaje se va a un amplificador Lock-in y de ahí manda la señal de frecuencia a la computadora donde se va graficando la fase y amplitud en función de la frecuencia de modulación [47].



**Figura 24.** Arreglo experimental real de la celda fotoacústica abierta



Es importante mencionar que las muestras para estas pruebas fueron redondas con un diámetro de 6mm con un espesor de 515 a 520  $\mu\text{m}$ . Se realizaron tres mediciones de cada corrida y se tomo el promedio de estas para dar el valor de difusividad térmica.

Para poder determinar la difusividad se empleo el modelo teórico para determinar la difusividad térmica en una dimensión de Rosencwaig y Ghercho que obtienen las ecuaciones que diferencian la amplitud (ecuación 9) y fase (ecuación 11) en una celda fotoacústica abierta para muestras opacas las cuales son:

$$A = C_0 \frac{1}{f \sqrt{\cosh(2a_s l_s) - \cos(2a_s l_s)}} \dots \quad (9)$$

donde :

$$C_0 = \frac{\sqrt{2\alpha_s \alpha_g V_0 I_0}}{T_0 l_g k_s \pi} \dots \dots \dots \quad \dots(10)$$

Donde A=Amplitud;  $\alpha$ = difusividad térmica; l= espesor, k conductividad térmica, a= coeficiente de difusión térmica;  $T_0$ =temperatura ambiente,  $I_0$ =intensidad del haz incidente y  $V_0$  depende de las características del micrófono empleado. Los subíndices s indican muestra y g el gas.

$$\Delta\varphi = -a \tan\left(\frac{\tan(a_s l_s)}{\tanh(a_s l_s)}\right) - \pi/2 \dots \dots \dots (11)$$

$\varphi$ = es la fase

Solo empleamos la fase (ecuación 11) y a partir de series de potencia y términos

adimensionales de una variable  $x = a_s l_s = \sqrt{f/f_c}$  en un intervalo de  $f/f_c \leq (\pi/2)^2$

se reduce esta ecuación una expresión lineal ecuación 12:

$$\Delta\varphi \approx -\frac{1}{\pi f_c} f - 3\pi/4 \dots \dots \dots (12)$$



Donde compara con la ecuación de la recta por lo que solo necesita determinar la pendiente que sería:

$$m = \frac{1}{\pi f_c} \dots\dots\dots(13)$$

pero si la frecuencia característica o de corte es  $f_c = \alpha_s / \pi l_s^2$  la sustituyo a  $f_c$  en la ecuación de la pendiente y tengo  $m = \frac{1}{\pi \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2}}$  por lo que queda  $m = \frac{l_s^2}{\alpha_s}$  despejando  $\alpha_s$

tenemos la ecuación 14:

$$\alpha_s = \frac{l_s^2}{m} \dots\dots\dots \dots(14)$$

Esta ecuación nos permite determinar la difusividad térmica de la muestra empleando el arreglo mostrado en la figura 24 [48].



## 5.5 Diseño experimental

Después de realizar pruebas experimentales, revisar bibliografía las variables independientes fueron seleccionadas y sus niveles establecidos para su determinación máxima y mínima en cada variable como se indica en la Tabla 4. Las variables seleccionadas fueron: nanopartículas de plata ( $X_1$ ) (%w/w) y la concentración de la plata respecto del estaño ( $X_2$ ) (%w/w). El diseño experimental empleado fue **un diseño central compuesto** conformado de un factor  $2^k$  donde  $k=2$ , una serie de corridas axiales o estrella y 5 repeticiones en el punto centrales (Tabla 5). El diseño completo consistió de 13 puntos experimentales. Todas las corridas se prepararon de manera aleatoria.

**Tabla 4.** Variables independientes y sus niveles de variación

Factor	Niveles				
	-1.682	-1	0	1	1.682
$X_1$	0	0.07	0.025	0.042	0.05
$X_2$	0.91	0.92	0.96	0.99	1

$X_1$  = Nanopartículas de plata (%w/w)  
 $X_2$  = Plata respecto al Estaño (%w/w)



**Tabla 5.** Diseño de experimentos sugerido por Desing Expert 7.0 (State-Ease, Inc.) para el desarrollo experimental con variables codificadas

<b>Corrida</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>
1	0.05	0.96
2	0.042	0.92
3	0.025	0.96
4	0	0.96
5	0.007	0.92
6	0.025	0.91
7	0.025	0.96
8	0.025	1
9	0.025	0.96
10	0.007	0.99
11	0.025	0.96
12	0.025	0.96
13	0.042	0.99

X<sub>1</sub> = Nanopartículas de plata (%w/w)

X<sub>2</sub> = Plata respecto al Estaño (%w/w)



### 5.5.1 Análisis estadístico

De acuerdo con la metodología de superficie de respuesta, los datos se utilizaron para determinar los coeficientes  $\beta_n$  de la ecuación de expansión de la serie de Taylor (polinomial cuadrática) cuya expresión se muestra en la ecuación (15).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon \quad (15)$$

Donde:

Y=función de respuesta genérica,

$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ = variables independientes,

$\beta$ = coeficientes estimados por los mínimos cuadrados

$\varepsilon$ = residuo que mide el error experimental.

El último término es representado por una distribución normal con media de cero y variación igual a  $\sigma^2$  [49]. El efecto de cada variable fue observado a través de cada superficie de respuesta.



## 6. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

La combinación de propiedades mecánicas deseables, buena conformabilidad y mayor resistencia a la corrosión y el desgaste ha sido posible obtenerla gracias a la nanotecnología. La nanotecnología tiene la capacidad de revolucionar la ortopedia, proporcionando mayor duración a implantes y prótesis articulares así como a las odontológicas. Pero se necesitan estudios adicionales para confirmar su periodo de vida, su seguridad, la biocompatibilidad y el rendimiento [50].

Los resultados obtenidos fueron realizados en base a la norma ISO y AISI/ADA 1985 mostrados en la tabla 6, a partir de los cuales se sacaron las superficies de respuesta de cada una de las pruebas a las que fue sometida la aleación  $Ag_xSn_x$  con y sin NPs de Ag.

**Tabla 6.** Valores promedio de pruebas realizadas a cada probeta

Corrida	Elongación %	Resistencia última MPa	Dureza VHN (Kg/mm <sup>2</sup> )	Difusividad (cm <sup>2</sup> /s)	Pérdida de peso (%)
1	5.57	150.3	876.3	2.511	0.0408
2	7.02	202.376	918.43	1.8	0.001
3	8.86	166	668.77	1.8286	0.01483
4	9.62	172.41	446	1.59	0.0408
5	9.62	223.79	955.04	1.87	0.0432
6	8.66	187.89	924.83	1.98	0.01483
7	8.31	158.353	627.3	2.21	0.01483
8	6.13	153.245	847.08	1.42	0.01483
9	8.84	163	649.9	1.979	0.01483
10	7.14	152.39	649.6	1.19	0.144
11	8.81	157.21	649.1	2.01	0.01483
12	8.57	153	641.82	1.896	0.001
13	7.5	170.01	883.1	2.755	0.0408



## 6.1 Resultados de prueba de Tracción

Después de realizadas las pruebas de tracción se realizó la evaluación de los resultados de elongación estadísticamente obteniendo un modelo matemático ajustado presentado en la ecuación 16. El análisis de varianza indica que el modelo tiene un  $R^2 = 0.8832$ , con una probabilidad  $< 0.05$  indicando que el modelo es adecuado para realizar las superficies de respuesta y evaluar los factores que influyen en la extensión o elongación de la aleación sin y con nanopartículas de plata.

*%Elongación*

$$= -444.56622 - 1228.57087NPs + 1004.69391Ag + 1305.31750NPs(Ag) - 1483.67311(NPs)^2 - 554.54578(Ag)^2 \dots\dots\dots(16)$$

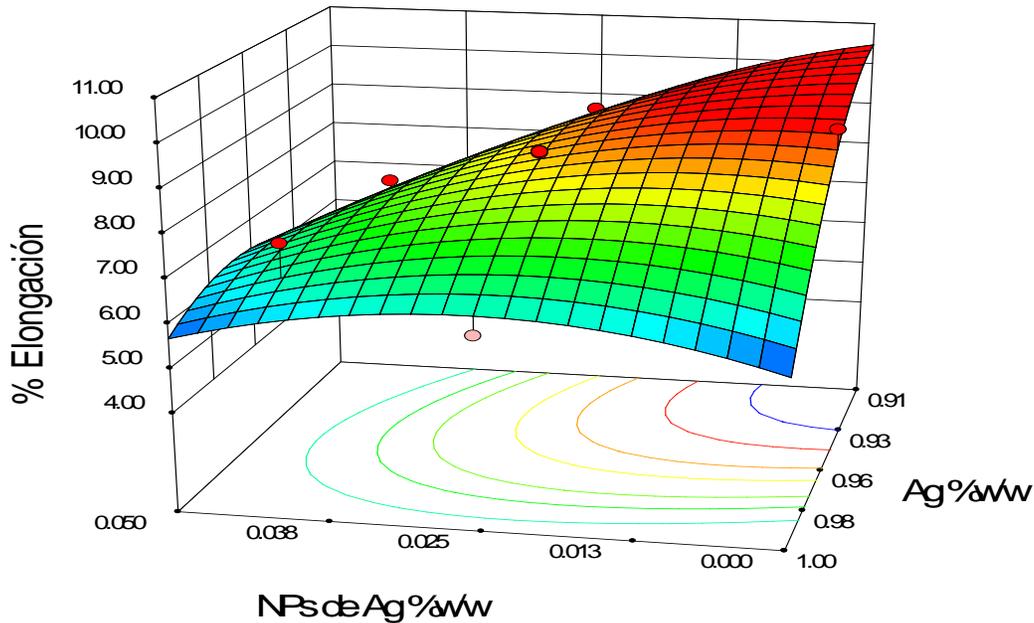
Al analizar la ecuación 16 se observa que las nanopartículas de plata afectan de manera considerable la extensión del material por lo que a mayor concentración de nanopartículas de Ag se disminuye el porcentaje de elongación.

Este comportamiento también se observa en la figura 25 donde al incrementar la concentración de nanopartículas de plata y contenido de plata se reduce la elongación de la aleación  $Ag_xSn_x$ . Esto como lo hemos mencionado puede ser efecto de la presencia de nanopartículas de segunda fase ya que pueden aumentar la tasa de endurecimiento por deformación y reducir su tendencia a la inestabilidad por fluencia [51]. En aceros al carbono al mejorar o incrementar la resistencia se reduce la ductilidad de los mismos [32].

Sin embargo al tener 0.05%w de NPs de Ag y tener 1.00% de Ag en la aleación también tenemos un valor mínimo de elongación. Song et al.[51], ha reportado que el contenido de Ag no afecta en la resistencia de una aleación sin embargo observó que la ductilidad se ve modificada, ya que encontró una reducción en la elongación del material tal como lo observamos en la figura 25.



Cuando la aleación no presenta nanopartículas y se disminuye el contenido de Ag en la aleación se obtiene la máxima elongación y esto es correcto ya que tenemos un material muy dúctil.



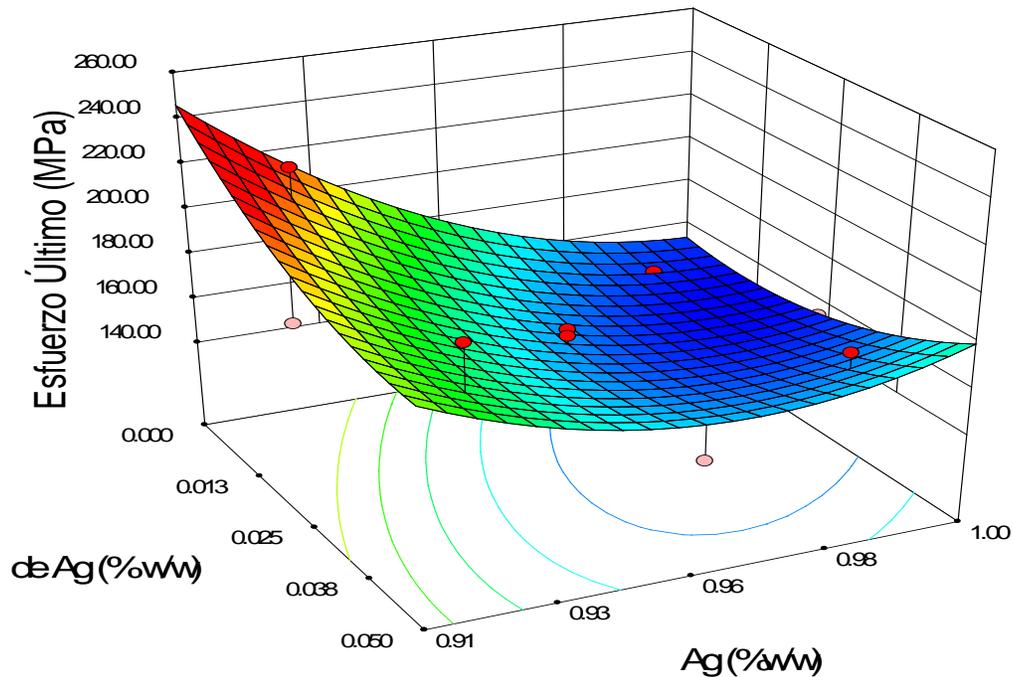
**Figura 25.** Superficies de respuesta obtenida de las pruebas de tracción donde se evalúa la elongación respecto al porcentaje de nanopartículas de Ag y porcentaje en peso de Ag en la aleación AgSn

De forma similar en la evaluación de los resultados obtenidos por Tracción, se obtuvo el Esfuerzo Último o Máximo donde cada resultado fue evaluado estadísticamente obteniendo un modelo matemático ajustado presentado en la ecuación 17. El análisis de varianza indica que el modelo tiene un  $R^2 = 0.7531$ , con una probabilidad  $< 0.05$  indicando que este es adecuado para realizar las superficies de respuesta y evaluar los factores antes mencionados sobre la resistencia última de la aleación  $Ag_xSn_x$ .

$$Esfuerzo \acute{U}ltimo = 10890.75567 - 17714.82351(NPs) - 21405.53550(Ag) + 17243.18616NPs(Ag) + 20026.55483(NPs)^2 + 10668.20082(Ag)^2 \dots\dots\dots(17)$$



Al analizar la ecuación 17 se observa que el porcentaje en peso de plata respecto al estaño es el factor más importante sobre este esfuerzo y que afecta de manera significativa al comportamiento del material.



**Figura 26.** Superficies de respuesta obtenida de las pruebas de tracción donde se evalúa el esfuerzo último respecto al porcentaje de nanopartículas de Ag y porcentaje en peso de Ag en la aleación AgSn

En este caso podemos observar en la Figura 26 que al no tener NPs de plata y reducir el contenido de Ag de la aleación tenemos la mayor resistencia al esfuerzo último del material (245MPa). Pero al no tener nanopartículas de Ag y tener 100% de Ag se disminuye la resistencia hasta 156 MPa, al adicionar NPs de plata su resistencia incrementa hasta 178MPa. La disminución de la resistencia de un material se atribuye a dos factores: uno es el aumento de tamaño de grano y el otro es la reducción de las dislocaciones [52].

Cuando se tiene una aleación con el 97% de plata se observa que no importando el porcentaje en peso de NPs de Ag adicionadas su resistencia permanece



constante (aproximadamente de 165 MPa). Sin embargo al tener 0.92% w/w de Ag sin nanopartículas se tiene 220 MPa de resistencia última pero al incrementar la concentración de nanopartículas de Ag disminuye su resistencia hasta 190 MPa. Algunos han reportado que con altos contenidos de NPs podemos incrementar los huecos en los materiales compuestos o reforzados por lo que se reduce su resistencia [40] lo que resulta también en un cambio en la densidad. Se ha reportado que es más densa la aleación con una sola fase que la que tiene partículas de segunda fase [51].

Este podría ser el caso por el cual disminuye la resistencia última al tener el 0.05% de NPs de plata en la región donde se ubica el 0.95 al 0.91%w/w de Ag ya que de 0.98 a 1.0% w/w de Ag se observa un incremento de la resistencia última del material. En este último caso es posible que se reduzcan las dislocaciones por lo que no fluye tan rápido el material además las partículas son duras por lo que fortalecen o refuerzan la aleación bajo estas condiciones y la deformación es controlada a través de mecanismos de interacción entre dislocación-partícula [53].

Para evaluar que tipo de falla después de la tracción presentó el material las muestras serán observadas a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

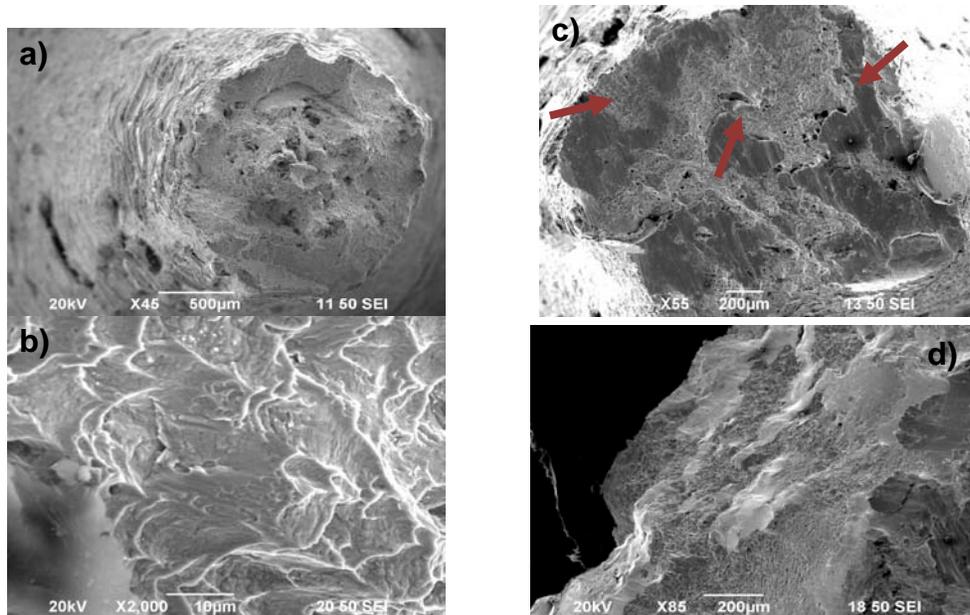
## **6.2 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Se ha encontrado que las aleaciones con este tipo de partículas presentan tres mecanismos de fractura. Uno depende de la pureza de la aleación, los otros se deben por efecto de coalescencia o formación de partículas grandes que generan huecos primarios o el otro mecanismo son los microhuecos inducidos por fractura transgranular e intergranular. Las propiedades mecánicas de los materiales muchas veces dependen de la microestructura [45] de ahí su importancia.



Primeramente a través de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) técnica también implementada en el Microscopio Electrónico de Barrido, se realizó un análisis de la pureza de los materiales empleados tanto en la fundición como en la aleación obtenida, ya que es bien conocido que la contaminación puede traer efectos en la microestructura y propiedades del material [54]. Los resultados mostrados en el apéndice 11.5 de las muestras fundidas no mostraron presencia de materiales extraños o ajenos a las Nanopartículas de Ag y materiales aleados.

A través de SEM (Figura 27 a) y b)) se puede observar vistas de manera frontal y lateral indicando un tipo de falla dúctil, esto implica deformación plástica por deslizamiento formada por tensiones cortantes direccionadas en los planos de deformación. Mientras que en las figuras 27 c) y d) se observan 2 tipos de falla; por lo que se tiene una fractura tipo mixta, en este caso se inicia con procesos de fluencia tipo dúctil y con fracturas tipo frágil (o clivaje) la apariencia de las zonas frágiles es de planos lisos (señalados con flechas rojas) como se logra apreciar en las imágenes y brillantes mientras que las zonas dúctiles tienen una apariencia fibrosa y de color grisáceo mate [31].



**Figura 27.** Imágenes de aleación Ag-Sn: a) y b) sin nanopartículas de plata (corrida 4); c) y d) con nanopartículas de plata (corrida 1) después de la prueba de tracción



Además podemos observar una sola fase en la aleación de la figura 27 a) puesto que presenta la misma microestructura. Mientras que la muestras de la figura 27b y d) se observan 2 microestructuras claramente diferentes por lo que se podría inducir que existen dos fases. Sin embargo, lo que falta es identificar si la falla es intra o transgranular por presencia de las nanopartículas de segunda fase. Además, con respecto al papel que juegan las nanopartículas de segunda fase, se reporta que estas inhiben el movimiento del límite de grano de la matriz y se obtiene una mejor estabilidad microestructural. Sin embargo, si las partículas de segunda fase no son bien dispersadas en la mezcla de polvo inicial, se tendrán variaciones locales de la densidad y un crecimiento anormal de grano. Es razonable esperar que la resistencia a la fractura aumente con la disminución del tamaño de grano, ya que es lo que establece el criterio de Griffith para la fractura frágil. En general, es conocido que una distribución no homogénea de partículas de segunda fase y un crecimiento anormal de los granos es perjudicial para las propiedades mecánicas, a menudo actuando como el origen de fractura [54].

A través de un ataque químico a la muestra previamente pulida se obtuvo la microestructura de la aleación mostrada en la figura 28. Donde podemos observar en la figura 28 a) que se tiene la muestra sin nanopartículas de plata y presenta granos con un tamaño aproximado de  $30\mu\text{m}$  y son casi lisos. Mientras que la muestra 13 de la figura 28 b) muestra granos más pequeños ( $<20\mu\text{m}$ ) y en su superficie se observan pequeños huecos inducidos por la presencia de las NPs de plata y en los límites encontramos textura granular. La teoría de Zener desde hace 60 años explica el efecto de las partículas de segunda fase sobre el crecimiento del grano.

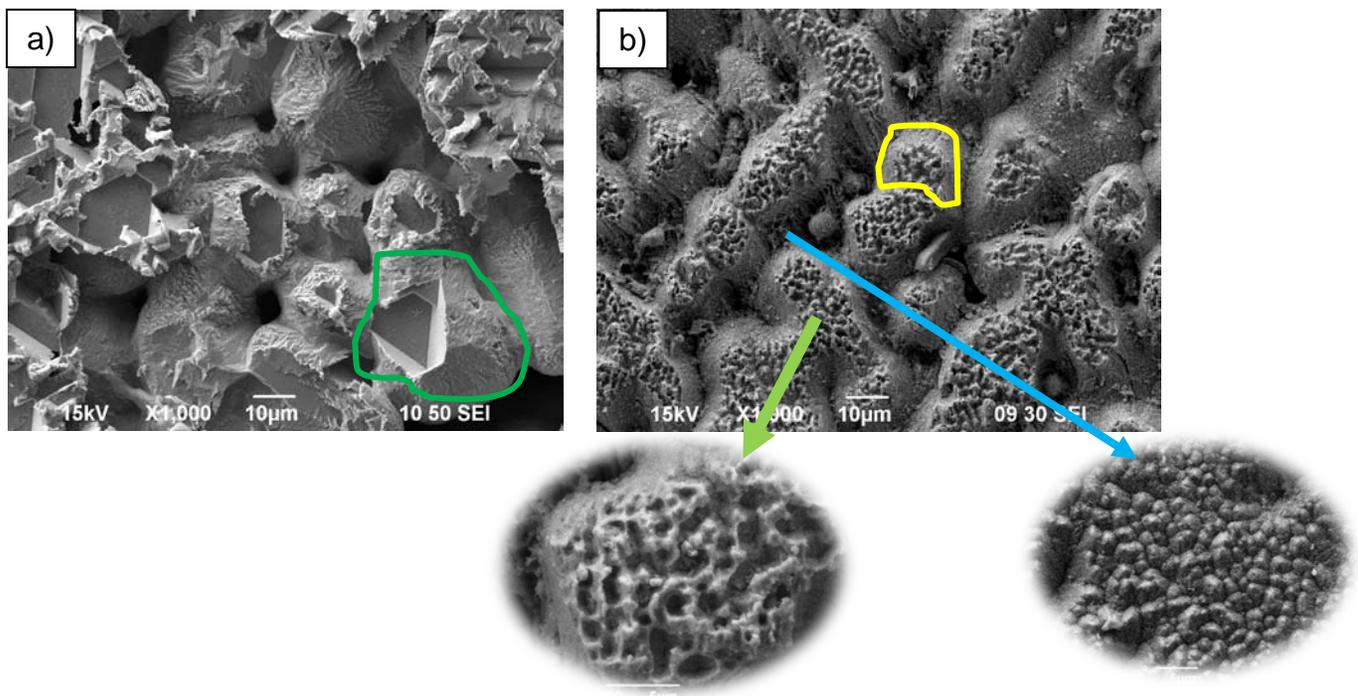
Las nanopartículas de segunda fase se han empleado para inhibir el crecimiento del grano en los metales y la cerámica policristalina. La incorporación de nanopartículas de segunda fase es uno de los medios más eficaces para frenar o congelar el crecimiento del grano policristalino de materiales. Las nanopartículas



de segunda fase actúan como obstáculos en los límites de grano y por lo tanto retardar el crecimiento de mismo (fijación Zener).

En su teoría, Zener supone que las partículas de segunda fase son esféricas, homogéneas de un solo tamaño y se distribuye al azar, y no existe el coarsen. Sin embargo en la actualidad se tienen diversas formas como: esféricas, de placas y agujas [55].

En nuestro caso son esféricas y además podemos observar que se tiene casi en su totalidad la misma microestructura en los granos de la figura 28 b) por lo que podemos decir que existe una buena distribución de las partículas de segunda fase. Reportándose que entre más distribuidas estén estas partículas de segunda fase obtendremos menores tamaños de grano o refinamiento de este.



**Figura 28.** Imágenes de aleación Ag-Sn: a) sin nanopartículas de plata (corrida 4); c) y d) con nanopartículas de plata (corrida 1) después de la prueba de tracción



Por estos resultados se puede indicar que se tiene una falla mixta en las muestras evaluadas, esto se puede dar por la presencia de los microhuecos inducidos por fractura transgranular. A través de TEM se verificara la presencia de las nanopartículas de segunda fase.

### 6.3 Caracterización de aleación con y sin nanopartículas de plata por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

A través de Microscopia electrónica de transmisión se corroboró la presencia de las nanopartículas de plata en la aleación  $Ag_xSn_x$ . Como se observa en imágenes de la Figura 29 a) en algunos casos se llegan a formar agregados o se ve muy densa la muestra posiblemente sea a causa de la concentración de nanomateriales ya que es la máxima. Mientras que en la figura 29 b) es claro observar NPs en forma esferoidal y con una amplia distribución de tamaños. Antes es importante observar que en todas las micrografías por TEM las NPs de Ag permanecen en forma esférica, no se modifico la morfología durante el proceso de vaciado.

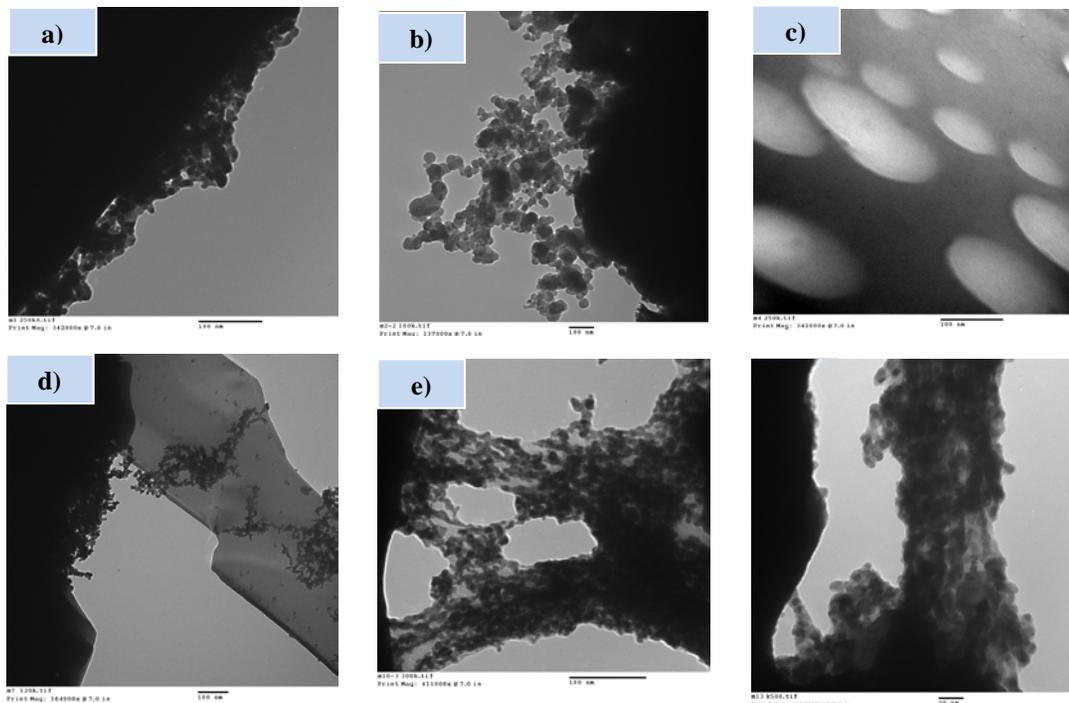


Figura 29. Imágenes obtenidas por TEM de las corridas: a)1, b) 2, c) 4, d)7, e)10 y f)13



En la figura 29 c) es claro que no presenta ninguna NPs de Ag puesto que en esta muestra no se le adiciono nada, además se logra ver una sola fase que está acorde con los resultados de falla obtenidos por las imágenes de SEM.

En la micrografía 29 d) con 0.025%w/w de NPs de Ag y 0.96%w/w de Ag primero se observan 2 fases ya que tenemos contraste de colores en la imagen; se tiene una zona clara que se atribuye a la matriz  $Ag_xSn_x$  y los puntos oscuros son los precipitados ó las NPs de Ag que son de aproximadamente 16nm.

En la muestra 29 e) se observa que a pesar de ser casi pura plata (0.99%w/w) y menos concentración de nanopartículas (0.007%w/w) se ven muchas NPs de plata dispersas. En este caso es muy posiblemente que con la adición de las NPs de Ag fungieron estas como núcleos y se multiplicaron generando una gran cantidad de estas NPs. Sin dejar de mencionar que es difícil dispersar las nanopartículas cuando el metal esta fundido por agitación mecánica [56].

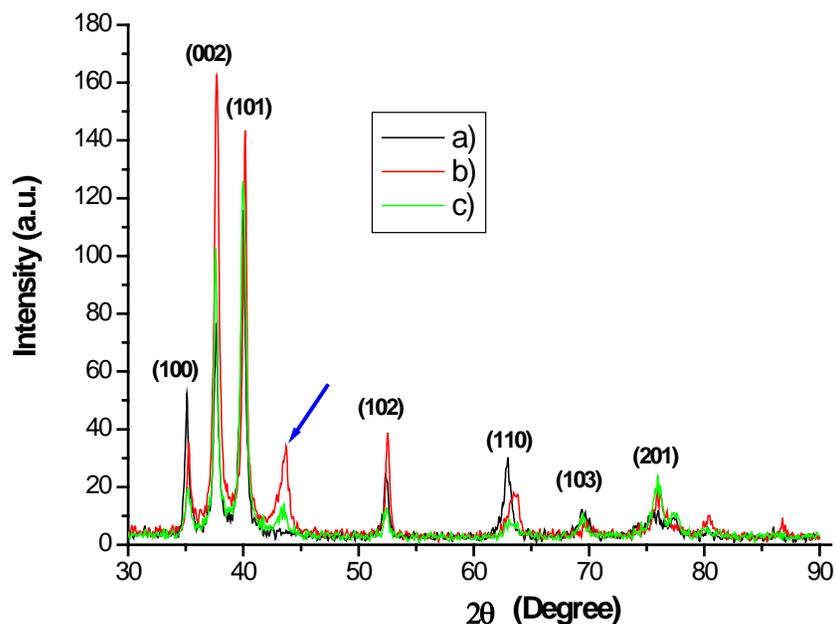
Apoyando la teoría de que sirviera como núcleos y que se multiplicaron cuando se tenía mas concentración de Ag en la aleación en la figura 29 f) podemos observar que al tener 0.42%w/w de NPs de Ag y 0.99%w/w de Ag casi plata, nuevamente observamos una muestra densa con una gran cantidad de nanomateriales. Esta fase requiere de su identificación por otra técnica para ello se empleara DRX quien dará soporte a lo antes mencionado.

#### **6.4 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)**

A través de DRX se observa (Figura 30 a)) que la muestra que no tiene NPs de Ag (corrida 4) presenta una estructura hexagonal como lo indica la carta JCPDS No 29-1151 típica de la aleación de estudio. Esto corrobora lo obtenido por SEM y TEM donde solo se observa una fase. Mientras que la muestra con Nanopartículas de Ag (corrida 1, Figura 30 b)) tiene un pico adicional a  $43.74^\circ$  y el



plano (002) se ve más intenso. Con ello se observa que existe una modificación en la microestructura y un crecimiento preferencial en este plano. Se encontró que el pico adicional y la intensificación del plano (002) corresponden a la existencia de otra fase que es cúbica acorde a la carta JCPDS No 72-5168. Pero se tiene conocimiento de que las nanopartículas de plata presenta una estructura cúbica centrada en las caras ya ampliamente reportada (Anexo 11.2 se muestra su difractograma de las nanopartículas) a la cual se puede atribuir esta nueva fase. De esta forma se confirma que existe una segunda fase presente en la aleación  $Ag_xSn_x$ . Además se reporta que la fase cubica está asociada a un comportamiento frágil [57]. Cabe mencionar que este plano se intensifica en función de la concentración de las nanopartículas de plata presentes en la aleación.

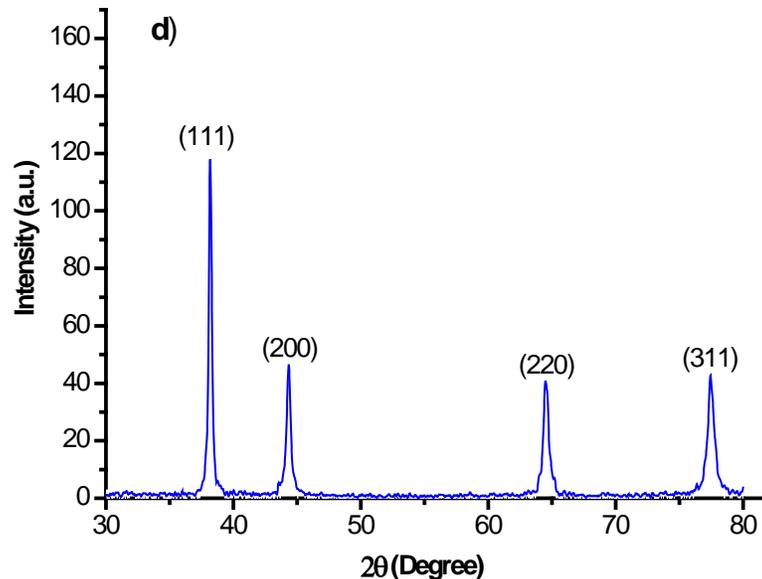


**Figura 30.** Aleación de  $Ag_xSn_x$  a) Corrida 4, b) Corrida 1 y c) Corrida 5

Como se puede observar comparando los espectros de la Figura 30 b) y 30 c) el plano nuevo indicado con la flecha de color azul se incrementa por la concentración de nanopartículas adicionadas. La muestra 1 (Figura 30 b)) se



adiciono 0.05%w/w de NPs de Ag mientras que en la muestra 5 (Figura 30 c)) se coloco solo el 0.007%w/w. Estos resultados estan acordes a lo reportado por Razavi et al.[41], que indica que las intensidades de los picos de rayos X cuando se tienen nanopartículas dependen la concentración de estas en la aleación. De la figura 31 el pico mas intenso fue seleccionado del difractograma obtenido aproximadamente a  $38.06^\circ$  (en la escala  $2\theta$ ), correspondiendo a la señal de la difracción de Bragg del plano (1 1 1) de plata, se indexa cada pico y se puede observar que la muestra es cristalina y que corresponde a plata con estructura cristalina FCC acorde a la carta JCPDS N°. 04-0783. Por TEM observamos que a pesar que tenemos una sola fase se encuentran las NPs de Ag.



**Figura 31.** Patrón de difracción de la muestra 10

Los resultados de los patrones de difracción de Rayos X confirman la presencia de dos fases en la aleación y por la correlación con los planos cristalinos se puede indicar que posiblemente correspondan a nanopartículas de plata adicionadas a la aleación Ag-Sn. También se puede observar que existe un corrimiento en los planos 100 y 110 esto es por la deformación en la red por efecto de la presencia de las NPs de plata. Nayaka et al [58], de forma similar en la investigación de la



aleación AlFe con la presencia de nanopartículas observo en el patrón de difracción de rayos X un sesgo de los picos por efecto de la nueva fase. Debido a que el radio atómico de Ag (0.144 nm) es ligeramente más grande que el del Sn (0.141 nm), la disolución de Sn en Ag, se lograra en la red a través de sitios de sustitución y / o sitios intersticiales de la Ag, por lo que probablemente llevará a la contracción de la red Ag y la desviación a la derecha de los picos de difracción Ag [59], también los parámetros de red se van cerrando [60]. Por otro lado se observa es que además de la intensidad el nuevo pico se ensancha y muchos lo atribuyen a la concentración de las NPs de Ag [43].

### **6.5 Resultados de Prueba de Dureza Vickers (VHN)**

Es conocido y reportado en literatura que en una aleación de una fase como las soluciones sólidas se puede dificultar el movimiento de las dislocaciones incorporando una estructura de una fase de reticular espacial distinta. Con lo que las propiedades se ven aumentadas [18].

Este hecho se verifica con las pruebas de Dureza realizadas en nuestra aleación sin nanomateriales y con diferentes concentraciones de NPs de plata y contenidos de Ag en la aleación  $Ag_xSn_x$ . Es importante mencionar que la dureza de los nanocompuestos es significativamente mayor que el de la microcompuestos. Esta diferencia se puede atribuir al tamaño de grano después de la solidificación, otra observación es que la dureza de ambos los nanocompuestos y los microcompuestos aumenta con la concentración [43].

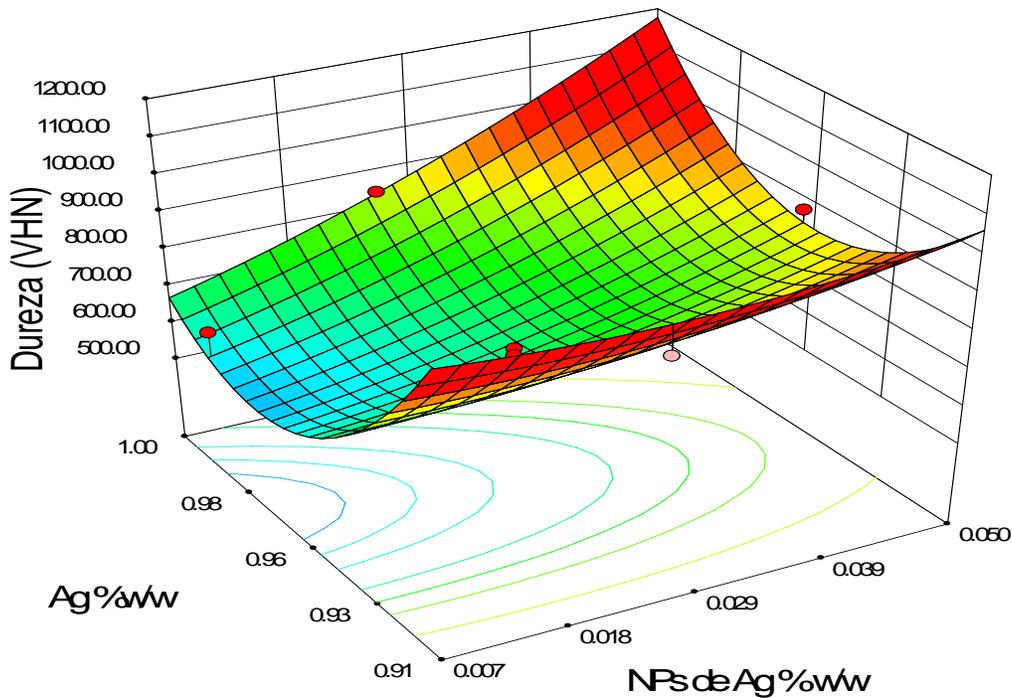
De las pruebas de Dureza se obtuvieron promedio por cada probeta (mostrados en tabla 6) y el resultado fue evaluado estadísticamente obteniendo el modelo matemático presentado en la ecuación 18. El análisis de varianza indica que el modelo tiene un  $R^2 = 0.8640$ , con una probabilidad de 0.0061 lo que indica que el modelo es adecuado para desarrollar la superficie de respuesta e utilizar los resultados con confianza.



$$\begin{aligned} \text{Dureza(VHN)} &= 1.30198E^5 - 1.14025E^5(NPs) - 2.66705E^5(Ag) \\ &+ 1.20828E^5(NPs)(Ag) + 86345.84926(NPs)^2 \\ &+ 1.37128E^5(Ag)^2 \end{aligned} \dots\dots\dots(18)$$

Al analizar la ecuación 18 se observa que el porcentaje de plata respecto al estaño nuevamente es el factor que más influye sobre la dureza de aleación  $Ag_xSn_x$ . También la adición de NPs de Ag tiene un efecto significativo sobre esta propiedad

Lo que podemos observar en la superficie de respuesta de la figura 32 es que a menor cantidad de nanopartículas de plata y 100%p de Ag se tienen la mínima dureza del material. Es bien sabido que el engrosamiento de la microestructura (tamaño de grano mayor) disminuye la dureza por la liberación de la deformación coherente [60].



**Figura 32.** Superficie de respuesta obtenida después de las pruebas de Dureza Vickers a la aleación  $Ag_xSn_x$  con y sin NPs de plata



Sin embargo al tener 0.050% de NPs de Ag y 100% Ag en la aleación se tiene la máxima dureza del material, por lo valores obtenidos se considera como material duro. Este comportamiento se debe probablemente a deformaciones no coherentes que se producen en la matriz con ello se incrementan la dureza [60].

Aunque el valor más bajo de dureza se obtiene cuando se tiene 0.95%p de Ag y la menor concentración de NPs de plata. Sin embargo existe un incremento al seguir disminuyendo el contenido de plata. Este caso es interesante algunos autores han encontrado que existen puntos donde la concentración de algún componente de la matriz afecta la dureza disminuyéndola [42] como en este caso.

También se puede observar que al disminuir el contenido de Ag en la aleación e ir incrementado el contenido de NPs de Ag se tienen también altas durezas.

Algunos autores han encontrado que al incrementar la dureza también se incrementa la resistencia al desgaste de la aleación con nanopartículas comparados con las aleaciones no reforzada [56].

#### **6.6 Difusividad térmica de aleación $Ag_xSn_x$ con y sin nanopartículas de plata evaluadas por Celda Fotoacústica abierta (FA)**

La difusividad térmica es un parámetro dependiente de la variación de la microestructura, composición y métodos de procesamiento de la muestra. Se define como  $\alpha = k/\rho C$  donde k es la conductividad térmica,  $\rho$  la densidad y C la capacidad calorífica. La difusividad térmica es un parámetro termo físico que determina la transferencia de calor a través de un material.

Existe un mecanismo conocido como flexión termoelastica cuando se trabaja en frecuencias de modulación de regiones de transición en muestras térmicamente delgada  $f < f_c$  bajo estas condiciones, el gradiente de temperatura es generado



dentro de una muestra, a través de su espesor y este mecanismo contribuye a la señal fotoacústica [1].

Los pequeños cambios en los valores individuales de cada muestra se deben a la porosidad o microestructura de las mismas. Si baja la difusividad térmica puede ser atribuida a las vacancias del material. Esto se espera si se basa en la teoría de la térmica por conducción de fonones (ondas de red) [61].

El aumento del valor de la difusividad térmica está relacionado con la relajación estructural (crecimiento de grano y eliminación de los defectos presentes en ambos componentes cristalinos e interfaciales) [62].

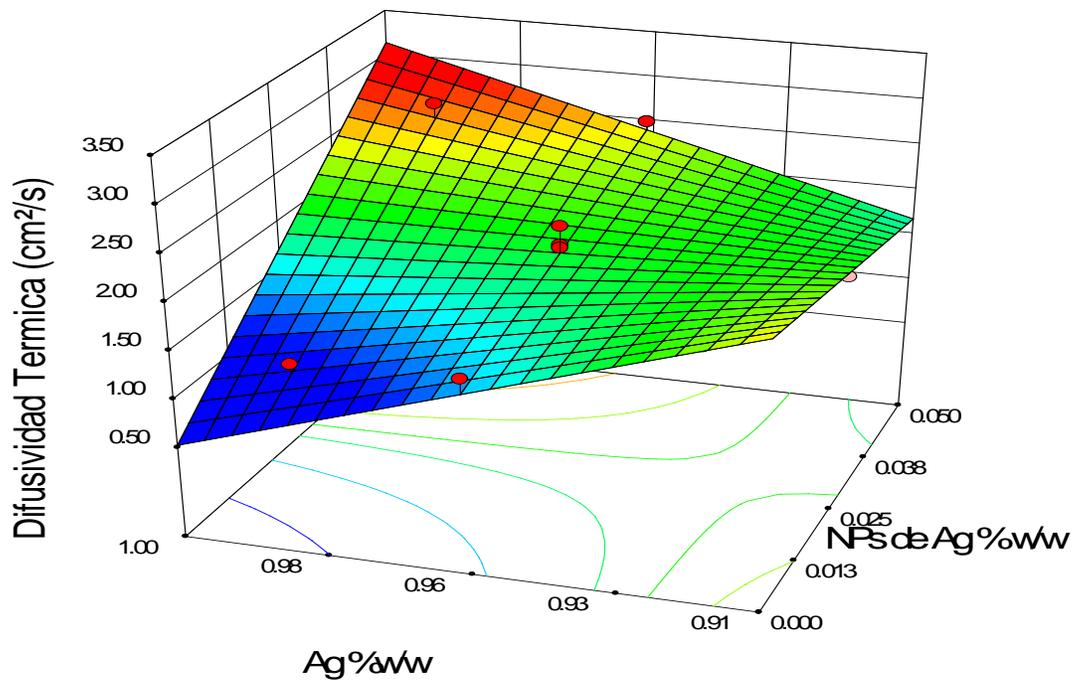
De forma similar en la evaluación de los resultados obtenidos por Dureza, también los resultados (empleando tabla 6) de FA fueron evaluados estadísticamente obteniendo un modelo matemático ajustado presentado en la ecuación 19. El análisis de varianza indica que el modelo tiene un  $R^2 = 0.8142$ , con una probabilidad de 0.0012 indicando que el modelo es adecuado para realizar las superficies de respuesta y evaluar los factores sobre la efusividad de la aleación  $Ag_xSn_x$  con y sin nanopartículas de Ag.

*Difusividad Térmica*

$$= 20.66966 - 672.32482(NPs) - 20.14545(Ag) + 724.75032(NPs)(Ag)$$

.....(19)

Al analizar la ecuación 19 se observa que la adición de NPs de Ag al igual que en la propiedad de elongación, es el factor de mayor importancia sobre la difusividad de la aleación así como de la interacción de los dos factores NPs de Ag y concentración de Ag en la aleación.



**Figura 33.** Superficie de respuesta obtenida después de determinar la difusividad de la aleación  $Ag_xSn_x$  con y sin NPs de plata

Lo que se puede observar en la figura 33 es que al 100% de plata con pureza del 85%p y sin NPs de Ag se tiene  $0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$  un valor bajo respecto al reportado en la literatura de la difusividad de la plata. Pero curiosamente al tener 100% plata y el 0.05%w/w de NPs se tiene una difusividad de aproximadamente  $3.2 \text{ cm}^2/\text{s}$  valor que es el doble de lo reportado en la literatura para la plata. Aunque se tienen menores contenidos de Ag respecto al estaño en la matriz y se incrementa al máximo el contenido de plata se tienen valores iguales y superiores al de la difusividad de la plata. Siendo que el estaño presenta una difusividad de  $0.417 \text{ cm}^2/\text{s}$  que es un valor bajo [70]. Estos resultados indican que la adición de NPs de Ag mejora significativamente la difusividad térmica del material, alcanzando valores mucho mayores que la plata en bulto, estos resultados ya fueron reportados por otras investigaciones en otros materiales [63]. Probablemente se debe a que se disminuyen los defectos en el material.



## **6.7 Resultados de prueba de corrosión a la aleación $Ag_xSn_x$ con y sin nanopartículas de plata**

Un requisito importante para un material dental es lograr una buena estabilidad a la corrosión, lo cual puede determinarse a través del comportamiento electroquímico del material [3]. La corrosión es, un proceso que implica las contribuciones de cada una de las fases presentes [4]. La boca está expuesta a un constantemente cambio en su entorno físico y químico que incluye la temperatura (en la boca fluctúa rápidamente es tan grande esta variación que puede llegar a los 65 °C), los componentes como la saliva, las sales, alimentos, líquidos y drogas. Del mismo modo el pH también cambia drásticamente y muchas veces incrementa la velocidad de corrosión. El medio húmedo en la boca afecta a los materiales dentales y las interacciones de los diferentes compuestos contenidos en las bebidas, alimentos son complejos y probablemente exista sinérgia entre estos factores [64]. Por esta razón es importante evaluar la estabilidad a la corrosión [2,4].

Los iones liberados durante la interacción de la aleación con los fluidos orales pueden provocar reacciones adversas al organismo [24]. Un caso es cuando los ácidos son liberados durante la descomposición de los productos alimenticios. Los desperdicios de alimentos con frecuencia se adhieren tenazmente a la restauración metálica proporcionando una condición localizada que es muy favorable a una reacción acelerada de la corrosión [64]. Por otra parte, ya que la citotoxicidad es dependiente de la dosis de iones metálicos liberados, es más probable provocar daños en los tejidos [65]. Varios productos de la corrosión de aleaciones metálicas como el níquel carbonilo, bisulfuro de níquel y el sulfuro de níquel se encontraron que producen carcinogénesis [2].

Los resultados indicados en la tabla N° 7 fueron obtenidos al realizar el EDS sobre la superficie de las muestras después de haber transcurrido 60 días a 37°±1 °C en



la saliva sintética. Se obtuvo los elementos mostrados en la tabla 7 además se indica si presentaron cambio de coloración y pérdida de brillo.

**Tabla 7.** Resultados de análisis de EDS de las muestras después de la prueba de corrosión y se indica si existe cambio de color y pérdida de brillo

Corrida	%NPs	%Ag	%W de elementos	Perdida de brillo	Cambio de color
1	0.05	0.96	Ag 94.7, Sn 2.77, O 2.08, Ca 0.36 y Cl 0.08	No	Si ligeramente
2	0.042	0.92	Ag 91.44, Sn 6.99, O 1.29 y Cl 0.29	No	No
3	0.025	0.96	Ag 96.13, Sn 2.75, O 0.99 y Cl 0.13	No	No
4	0	0.96	Ag 95.58, Sn 3.58, O 0.64 y Cl 0.20	No	Si
5	0.007	0.92	Ag 92.19, Sn 6.88, Mg 0.67, O 0.26 y Cl 0.03	Si	Si
6	0.025	0.91	Ag 90.62, Sn 8.13, O 1.18 y Cl 0.07	No	Si
7	0.025	0.96	Ag 92.82, Sn 3.71, O 3.28, Ca 0.02 y Cl 0.17	Si	No
8	0.025	1	Ag 99.33, Mg 0.53, O 0.11 y Cl 0.03	No	No
9	0.025	0.96	Ag 94.05, Sn 2.32, O 3.41, Ca 0.22	No	No
10	0.007	0.99	Ag 99.96 y Cl 0.04	Si ligeramente	No
11	0.025	0.96	Ag 95.42, Sn 2.41, O 3.28, Ca 0.24, Mg 0.61 y Cl 0.09	No	No
12	0.025	0.96	Ag 96.13, Sn 3.05, O 0.58, Ca 0.13 y Cl 0.11	No	No
13	0.042	0.99	Ag 98.22, Mg 0.7 y Sn 1.07	No	Si

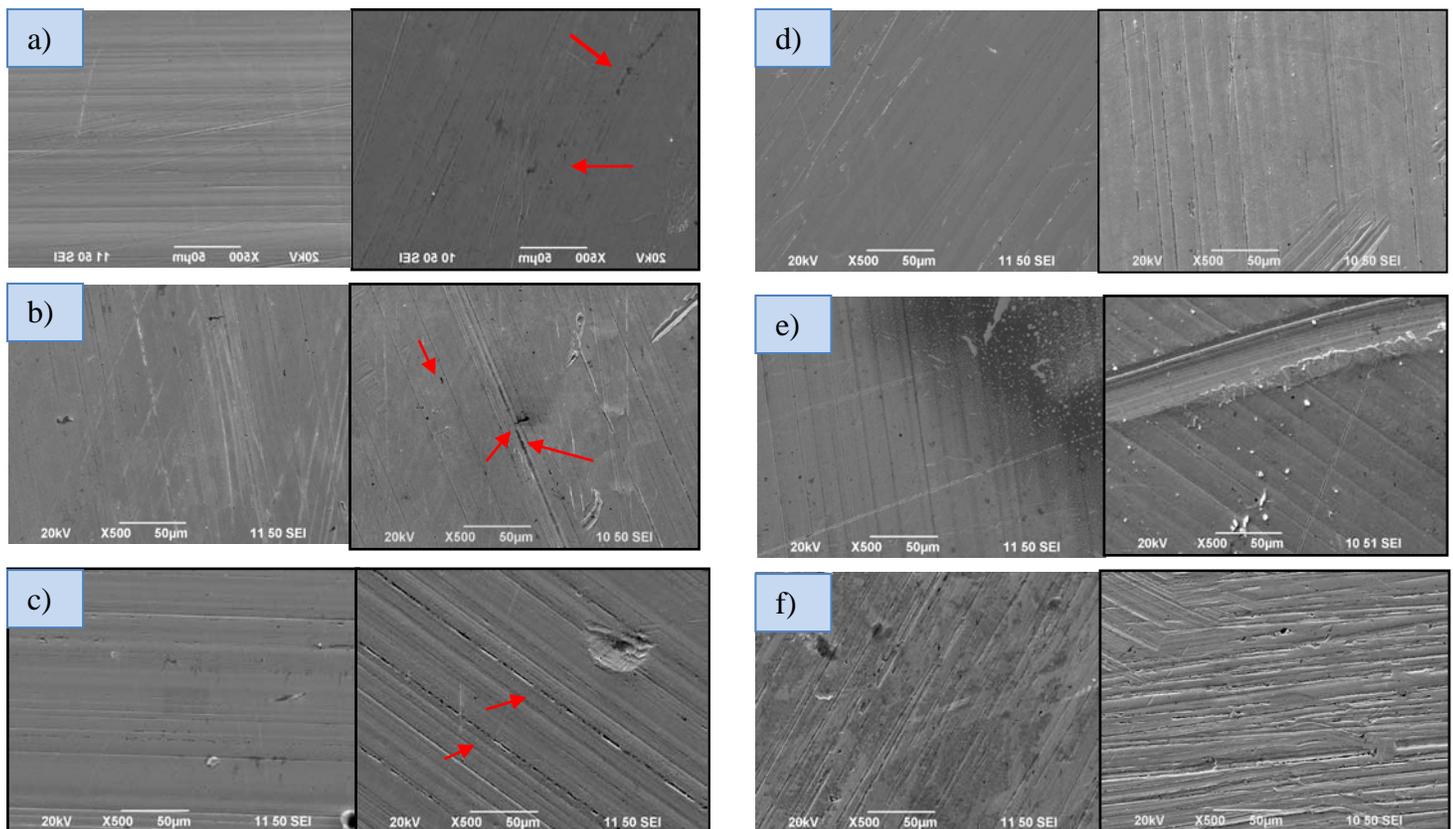
Las muestras de la tabla 7 que presentan un cambio en su coloración son las corridas 1, 4, 5, 6 y 13. Se ha reportado que la reducción de oxidación interna se produce cuando el contenido de Sn es arriba del 4 %. Por otra parte, si el contenido de Sn es superior a 8 %, se forma una capa de oxidación preferencial en la superficie y efectivamente previene la oxidación interna de la aleación [66].

En nuestro caso las muestras 13 y 1 son propensas a oxidarse por el bajo contenido de Sn a esto le podemos atribuir su cambio de color además de que ambas muestras presentan los más altos contenidos de NPs de Ag lo que nos puede indicar que no es tan favorable esta concentración. A partir de aleaciones base plata se reportan la formación de estos productos: AgO, AgOH, AgCl y



AgSCN donde algunos son benéficos para evitar corrosión pero otros son tóxicos [24].

Las otras muestras presentan Cl y O elementos que reaccionan con la Ag y Sn provocando un cambio en el color. Sin embargo no todas las muestras sufrieron modificaciones en color algunas como la 10 y 7 solo se opacaron es decir perdieron brillo. La mayoría de las muestras tienen en común estas muestras es que ambas presentan Cl que fácilmente reacciona con Ag formando AgCl y el ataque solo es superficial con pérdida de brillo. La muestra 5 tiene cambio de color y pérdida de brillo esta presenta Cl, O y también magnesio este último pudo contribuir a que fuera la pérdida de brillo. Es importante mencionar que se reporta la formación de películas de hidroxocloruro [67], que puede ser nuestro caso.



**Figura 34.** Imágenes de SEM de muestras antes (del lado izquierda) y después (del lado derecha) de la prueba de corrosión de las corridas: a) 4, b) 10, c) 13, d) 2 e) 8 y f) 9



Por otro lado se ha reportado que los iones de flúor, cloruro y de tiocianato en la solución o saliva reducen la resistencia a la corrosión de diversas aleaciones [24,68], de ahí el interés de observar que elementos se depositaron en la superficie de nuestro material.

En la figura 34 se muestran las imágenes de las muestras antes y después de la prueba de corrosión. En esta solución tenemos una diversidad de iones que frecuentemente se encuentran en la boca. Es importante su presencia ya que se ha reportado que la solución dentro de una grieta provoca que se agote el oxígeno y se acumulen especies agresivas (iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$ ), lo que causa la disolución del metal [65]. Esto último es de interés ya que las imágenes de la figura 34 a), b) y c) se indica en flechas de color rojo las zonas afectadas por la solución después de 60 días a  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  que muestran corrosión localizada, por grieta y picadura. La muestra 4 y diez mostraron que se les formo una capa de  $\text{Cl}$  mientras que la trece puede deber su corrosión a la falta de contenido de estaño ya que es menor a 4%. Mientras que las micrografías de la figura 34 d), e) y f) se tomaran más cerca (con mayor magnificación), se observo se mantuvo la estructura casi intacta (se menciona que las marcas son debidas a una mala manipulación).Mostrando con ello que son más resistentes a este medio incluso la muestra 8 que contiene 100%  $\text{Ag}$  y nada de estaño pero si tiene nanopartículas que en este caso fungieron como pasivadores. Corroborando estos resultados, se reporta que al adicionar  $\text{Ag}$  a una aleación ofrece una excelente resistencia a la corrosión en muchas soluciones acuosas ya que es un metal noble y es biocompatible [68].

Por lo tanto, en cuanto menos posible las aleaciones de metales se corroan se podrán utilizar para los dientes artificiales y mantener una cavidad bucal en buena salud [2]. Las muchas variables que pueden afectar in vitro experimentos, hacen que la interpretación del proceso de corrosión sea difícil [4]. Además, la degradación de la aleación debe limitarse a fin de garantizar su vida útil [64]. Otra situación es que las nanopartículas pueden desprenderse a través de la degradación de los materiales implantados a través de su exposición a la



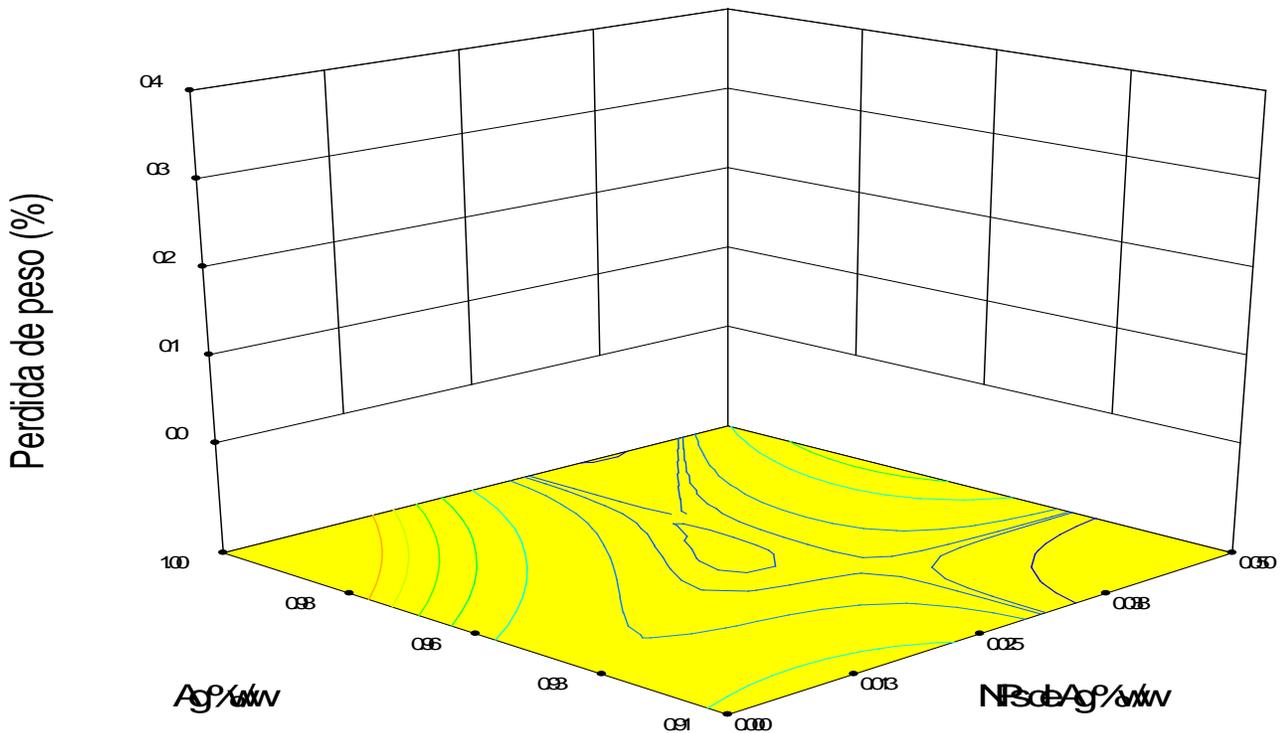
oxidación y / o hidrólisis de sus matrices [50] provocando con ello riesgos a la salud.

Otra forma de evaluar la corrosión de los materiales fue a través de la prueba de pérdida de peso a partir de la cual se determina qué porcentaje de material se perdió durante el análisis de corrosión.

Para ello se empleó una evaluación estadística de los resultados, obteniendo un modelo matemático ajustado presentado en la ecuación 20. El análisis de varianza indica que el modelo tiene un  $R^2 = 0.8860$ , con una probabilidad de 0.03 por lo que el modelo es adecuado para realizar la superficie de respuesta y evaluar los factores sobre pérdida de peso en la aleación  $Ag_xSn_x$  con y sin nanopartículas de Ag.

$$\begin{aligned}
 & \text{Pérdida de peso (\%)} \\
 & = 51.62256 - 1667.08589(NPs) - 110.86275(Ag) \\
 & + 3686.21874(NPs)(Ag) - 3278.32604(NPs)^2 + 59.54551(Ag)^2 \\
 & + 3505.87897(NPs)^2(Ag) \\
 & - 2035.84597(NPs)(Ag)^2 \\
 & \dots\dots\dots(20)
 \end{aligned}$$

Al analizar la ecuación 20 se observa que el porcentaje en peso de las nanopartículas de plata es el factor de mayor importancia sobre la pérdida de peso de la aleación con y sin NPs de Ag después de las pruebas de corrosión.



**Figura 35.** Superficie de respuesta de pérdida de peso de la aleación  $Ag_xSn_x$  con y sin NPs de plata

En la figura 35 se observa que al no adicionar nanopartículas de plata e ir incrementando el contenido de Ag respecto del estaño se incrementa el porcentaje de pérdida de peso. Esto nos indica que existe mayor ataque corrosivo sobre la muestra lo que implica no solo un debilitamiento de la estructura sino que además con lleva la posible ingestión de las partículas perdidas [69]. Mientras que a partir de 0.030 %p de NPs de Ag y menores porcentajes de Ag en la aleación no se tienen pérdidas de peso. En general se observa que la introducción de NPs en la aleación es favorable para evitar la disolución de nuestro material con mayor facilidad.



## 7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de las pruebas de tracción mostraron que a mayores porcentajes de NPs de Ag y mayores porcentajes de Ag respecto del Sn se tiene un material menos dúctil. Mientras que a menores porcentajes de NPs de Ag y menor porcentajes de Ag en la aleación se obtienen aleaciones más dúctiles. El esfuerzo ultimo también se ve modificado, en este caso el máximo se obtiene al disminuir el porcentaje de Ag y disminuir el porcentaje de NPs de Ag en la aleación; pero al disminuir NPs de Ag e incrementar el porcentaje de plata el esfuerzo Ultimo es el mínimo.

Se observo que existe una modificación en las propiedades de este material a través de los resultados obtenidos por SEM ya que la aleación sin nanoparticulas de plata presenta la falla típica de la aleación dúctil mientras que las aleaciones con nanoparticulas de plata muestran un tipo de falla mixta mostrando con ello la existencia de otra fase y refinamiento de grano.

Por DRX se corrobora la fase hexagonal de la aleación AgSn y cuando se tiene NPs de plata se tiene una fase cubica centrada en las caras. La aleación que tiene nanopartículas de plata presenta otro pico adicional, corrimiento de los picos característicos de la fase hexagonal y modificación de la intensidad de algunos planos por lo que indica la presencia de una fase nueva, estos resultados de DRX corroboran lo observado por SEM y TEM.

Al evaluar la dureza del material se observo que al incrementar el contenido de NPs de plata y disminuir o incrementar la concentración de Ag de la aleación se obtienen durezas que se encuentran entre 1200 y 1100 VHN mientras que en aleaciones sin nanopartículas de plata se ubican entre 500 VHN, teniendo un incremento en la dureza a más de doble bajo estas condiciones.



---

Respecto a las propiedades térmicas de difusividad esta se ve mejorada al tener mayores porcentajes de Ag en la aleación e incrementar el contenido de NPs de Ag logrando tener difusividad de  $3.2 \text{ cm}^2/\text{s}$  valor mucho mayor a la plata pura.

Por la prueba de corrosión se observo que la adición de NPs Ag, mantuvieron color y brillo del material y se tiene la menor pérdida de peso, indicando que se tienen materiales más resistentes.

Finalmente se concluye que dependiendo del tipo de aplicación u uso podemos con los resultados obtenidos, seleccionar aquel material que sea de mayor utilidad para el fin odontológico deseado.



---

## 8. SUGERENCIAS

Se recomienda realizar las pruebas de tracción después de una prueba de corrosión.

Evaluar su efecto en otra proporción de la aleación.

Evaluar el efecto de adicionar diferentes geometrías de NPs deAg.

Evaluar que efecto que tiene el adicionar otro tipo de nanomateriales a esta aleación.

Caracterizar las muestras por FTIR y Raman para evaluar el fenómeno de interacción de las NPs con la aleación.

Realizar pruebas de citotoxicidad en vivo e in vitro.



## 9. BIBLIOGRAFÍA

1. Poffo C.M., de Lima J.C., Souza S.M., Triches D.M., Grandi T.A., de Biasi R.S.. *Photoacoustic study of nanocrystalline silicon produced by mechanical grinding*. Physica B 406 (2011) 1627-1632.
2. Deepti Upadhyay, Manoj A. Panchal, R.S. Dubey, V.K. Srivastava. *Corrosion of alloys used in dentistry: A review*. Materials Science and Engineering A 432 (2006) 1–11
3. Wolf-Dieter Muelle R, C. Schoepf, M. L. Nascimento, A. C. Carvalho, M. Moisel, A. Schenk, F. Scholz y K. P. Lange. *Electrochemical characterisation of dental alloys: its possibilities and limitations*. Anal Bioanal Chem (2005) 381: 1520–1525. DOI 10.1007/s00216-005-3093-8
4. Heloísa A. Acciari, Antonio C. Guastaldi , Christopher M.A. Brett. *Corrosion of dental amalgams: electrochemical study of Ag–Hg, Ag–Sn and Sn–Hg phases*. Electrochimica Acta 46 (2001). Pág. 3887–3893
5. Laura Guadalupe Dorbecker Castillo. *Uso en el laboratorio de las aleaciones de plata-paladio*. Iztacala México, 1983. Tesis: Carrera Cirujano Dentista. Pág. 30
6. Brace R. G. C., Carl T. H., Kohn D. H., Andrew K. III, William J. O´B., Powers J. M, Warren C. W. y Wataba J.C. *Materiales de Odontología Restauradora*. Edt. Harcourt. Decima Edición. (1998). Madrid, Barcelona, Boston, Buenos Aires, Caracas, Filadelfia, Londres, México D.F., Orlando Sydney, Tokio, Toronto y Santa fe de Bogotá. Pág. 584.
7. Socorro Ma. Del Carmen López Campos. *Las aleaciones de plata-paladio como una opción en la elaboración de incrustaciones coladas*. UNAM, México. Tesis: Área Materiales dentales.
8. Bottino M. A. (2008). *Nuevas tendencias 2 prótesis*. Editorial artes Médicas Latinoamérica. Brasil. 180-258.
9. Such Y. C. and Lee Z. H. (2000). Precipitation behaviour of Ag-Pd-In dental alloys. *Journal of materials science: materials in medicine* 11, 43-48.
10. Stéphane Viennot, Francis Dalard, Michéle Lissac and Brigitte Grosogeat. B. *Corrosion Resistance of Cobalt- chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations*. Eur. J. Oral Sci. 113:90 (2005).
11. Syutkina V.I. and Syutkin N. N. (2004). *The formation of an ultrafine-grained structure in long-range order metals and alloys subjected to phase transformations and irradiation*. Russia Physical Journal. 47:8, 872-881.
12. Nalw H.S (2000). *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. Academic Press.
13. Such Y. C. and Lee Z. H. (2000). Precipitation behaviour of Ag-Pd-In dental alloys. *Journal of materials science: materials in medicine* 11, 43-48.
14. Alam M.E., Nai S.M.L. and Gupta M. (2009). Development of high strength Sn–Cu solder using copper particles at nanolength scale. *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 199–206.
15. Shillingburg, Herbert T. y colaboradores (2000). *Fundamentos esenciales en prótesis fijas*. (3a edición) Quintessence S.L. Barcelona, Berlín, Chicago, Londres, París, Tokio, Moscú, São Paulo, Praga, Varsovia y España.
16. Sydney H. Avner (1991). *Introducción a la Metalurgia Física*. 2da edición. McGraw Hill. México, Bogotá, Guatemala, Lisboa, Madrid, Nueva York, Panamá, San Juan, Sao Paulo, Auckland, Hamburgo, Londres, Montreal, Nueva Delphi, Paris, San Francisco, Singapur, St. Louis, Sydney, Tokio y Toronto. Pág .695
17. Bastida F. R.(2008). *Propiedades de los materiales II*. Instituto Politécnico Nacional. México D.F.



18. Macchi R.L. *Materiales Dentales*. Tercera Edición. Edt. Medicapanamericana. México, 2000. Pág. 373.
19. William D. Callister, Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, S.A. Barcelona, Bogota, Buenos Aires, Caracas y México. Pág.803
20. Donald R. Askeland. (2005). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 4ta edición. Thomson.
21. Sarkar N.K. *Mecchanism of  $\beta_1$  formation in conventional dental amalgams*. Journal of materials Science: Materials in medicine. 6 (1995).Pág. 552-556
22. Chen S. W. y Yen Y. W. *Interfacial Reactions in Ag-Sn/Cu couples*. Journal of Electronic Materials. Vol. 28, No.11 (1999).Pág. 1203-1208
23. Kenneth J.A. y col. *Ciencia de los Materiales Dentales de Phillips*.McGraw Hill Interamericana. Decima Edición. México, Auckland, Bogota, Caracas, Lisboa, Londres, Madrid, Milán, Montreal, Nueva Delhi, Nueva York, San Francisco, San Juan, Singapur, Sidney y Toronto. 2003.Pág.746
24. Joska L., Marek M.and Leitner J. *The mechanism of corrosion of palladium–silver binary alloys in artificial saliva*. Biomaterials 26 (2005) 1605–1611.
25. Taher M. N. and Al Jabab A. S. *Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys*. Dental Materials 19 (2003). Pág. 54-59.
26. Guin A. K., Nayak S. K., Rout T. K., Bandyopadhyay N., Sengupta D. K. *Corrosion behavior of nanohybrid titania–silica composite coating on phosphated steel sheet*. J. Coat. Technol. Res. DOI 10.1007/s11998-011-9321-6
27. Yao Y., Yao S., Zhang L. and Wang H. *Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni–W/SiC nanocomposite coatings*. Materials Letters 61 (2007) Pág. 67–70
28. Abdel A. A. *Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy*. Materials Science and Engineering A 474 (2008). Pág. 181–187
29. William F. Smith. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Tercera Edición. Mc Graw Hill. Madrid, Buenos Aires, Caracas, Guatemala, Lisboa, México, Nueva York, Panamá, San Juan, Santa Fé de Bogotá, Santiago, Sao Paulo, Auckland, Hamburgo, Londres, Milán, Montreal, Nueva Delhi, París, San Francisco, Sídney, Singapur, St. Louis, Tokio y Toronto. 1998. Pág. 716
30. Hibbeler R.C. (1998). *Mecánica de Materiales*. 3ra edición. Pearson Prentice Hall. México, Argentina, Brasil, Colombia, Chile, Costa Rica, España Guatemala, Perú, Puerto Rico y Venezuela. Pág .855
31. Ferrer J. C. y Amigó B. V. (2005). *Tecnología de Materiales*. Alfaomega. Valencia España. Pág.560
32. Ohkubo C., Shimura I., Aoki T., Hanatani S., Hosoi T., Hattori M., Oda Y., Okabe T. *Wear resistance of experimental Ti–Cu alloys*. Biomaterials 24 (2003). Pág. 3377–3381
33. Humberto José Guzmán Báez (1990). *Biomateriales Odontologicos de uso Clinico*. Cat editores. Colombia. Pág. 283
34. Federico Huberto Barceló Santana y Jorge Mario Palma Calero (2008). *Materiales Dentales Conocimientos Básicos Aplicados*. Trillas. México. Pág.264
35. Cao G., Konishi H., Li X. *Mechanical properties and microstructure of SiC-reinforced Mg-(2,4)Al-1Si nanocomposites fabricated by ultrasonic cavitation based solidification processing*. Materials Science and Engineering A 486 (2008) 357–362
36. Forn A., Baile M T., Rupérez E., Martín E., Rapoport A. *Comportamiento a fractura de la aleación 6061 reforzada con alúmina*. Bol. Soc. Esp. Ceram. 43 [2] (2004) 434-437.
37. Shen T.D., Zhang X., Han K., Davy C.A., Aujla D., Kalu P.N. and Schwarz R.B. *Structure and properties of bulk nanostructured alloys synthesized by flux-melting*. J. Mater Sci (2007).Pág. 1638-1648.



38. Suh Y. C. and Lee Z. H. *Precipitation behaviour of Ag-Pd-In dental alloys*. Journal of materials science: materials in medicine 11, 2000. Pág. 43-48.
39. Syutkina V.I. and Syutkin N. N.. *The formation of an ultrafine-grained structure in long-range order metals and alloys subjected to phase transformations and irradiation*. Russia Physical Journal. Vol. 47, No 8, 2004. Pág. 872-881.
40. Hanadi G. Salem, Sherif El-Eskandarany, Amr Kandil, and Hassan Abdul Fattah. *Bulk Behavior of Ball Milled AA2124 Nanostructured Powders Reinforced with TiC*. Journal of Nanomaterials . Volume 2009, Article ID 479185, 12 pages. doi:10.1155/2009/47918
41. Razavi M., Fathi M.H., Meratian M.. *Microstructure, mechanical properties and biocorrosion evaluation of biodegradable AZ91-FA nanocomposites for biomedical applications*. Materials Science and Engineering A 527 (2010) 6938–6944.
42. Nakayama T., Kim B.S., Kondo H., Choa Y. H., Sekino T., Nagashima M., Kusunose T., Hayashi Y. and Niihara K. *Fabrication of MgO based nanocomposites with multifunctionality*. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 259–264
43. Venugopal T., Prasad Rao K., Murty B.S. *Mechanical and electrical properties of Cu–Ta nanocomposites prepared by high-energy ball milling*. Acta Materialia 55 (2007) 4439–4445
44. Song J. M., Lin J. J., Huang C. F., Chuang H. Y. *Crystallization, morphology and distribution of Ag<sub>3</sub>Sn in Sn–Ag–Cu alloys and their influence on the vibration fracture properties*. Materials Science and Engineering A 466 (2007). Pág. 9–17
45. Cvijović Z., Vratnica M., Cvijović-Alagić I. *The influences of multiscale-sized second-phase particles on fracture behaviour of overaged 7000 alloys*. Procedia Engineering 1 (2009). Pág. 35–38.
46. Ortega A. L., San Martin M. E., Aguilar M. M. A., Cruz O. A., Tamayo M. P. A., Sánchez E. M. E. *Síntesis ecológica: efecto de la glucosa, pH y temperatura en el tamaño y distribución de nanopartículas de plata*. XXIX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, 8, 293-300, 2008.
47. Marquezini M. V., Cella N., Mansanares A. M., Vargas H. y Miranda L.C.M. *Open photoacoustic cell spectroscopy*. Meas. Sci. Technol. 2 (1991). Pág. 396-401.
48. Calderón A., Muñoz Hernández R. A., S. A. Tomás, Cruz-Orea A. y Sánchez Sinencio F. *Method for measurement of the thermal diffusivity in solids: Application to metals, semiconductors, and thin materials*. Journal of Applied Physics. Vol. 84 No11 (1998). Pág. 6327-6329
49. Douglas C. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. 2º edición. Limusa Wiley. México, 2004. Pág. 686.
50. Tasker L. H., Sparey T. G. J. and Nokes L. D. M.. *Applications of Nanotechnology in Orthopaedics*. Clinical Orthopaedics and Related Research. 456 (2007) Pág. 243–249
51. Apps P.J., Bowen J.R., Prangnell P.B. *The effect of coarse second-phase particles on the rate of grain refinement during severe deformation processing*. Acta Materialia 51 (2003). Pág. 2811–2822.
52. Yeung B., Jang J.W. *Correlation between mechanical tensile properties and microstructure of eutectic Sn-3.5Ag solder*. Journal of Materials Science Letters 21 ( 2002) Pág. 723– 726.
53. Zhu Q.S., Wang Z.G., Wu S.D., Shang J.K. *Enhanced rate-dependent tensile deformation in equal channel angularly pressed Sn–Ag–Cu alloy*. Materials Science and Engineering A 502 (2009). Pág. 153–158
54. Oh S.T., Sando M. and Niihara K. *Processing and properties of Ni-Co alloy dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites*. Scripta Materialia, Vol. 39, No. 10 (1998) Pág. 1413–1418.
55. Chang K., Feng W., Chen L. Q. *Effect of second-phase particle morphology on grain growth kinetics*. Acta Materialia 57 (2009). Pág. 5229–5236



56. Cao G., Choi H., Oportus J., Konishi H., Li X.. *Study on tensile properties and microstructure of cast AZ91D/AlN nanocomposites*. Materials Science and Engineering A 494 (2008) 127–131
57. Tobler R.L., Rostoker W. y Massler M. *Development of a Ductil Dental Amalgam*. J. Dent Res . Vol.53 No.4 (1974). Pág. 907-911.
58. Nayaka S.S., Wollgarten M., Banhart J., Pabi S.K., Murty B.S. *Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al–Fe alloys prepared by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering A 527 (2010) 2370–2378.
59. Zhang H., Tang W. M., Xu G. Q., Wu Y.Ch., Zheng Z. X. *Synthesis of Sn–Ag binary alloy powders by mechanical alloying*. Materials Chemistry and Physics 122 (2010) 64–68.
60. Seol H.J., Park Y.G., Kwon Y.H., Takada Y., Kim H. I. *Age-hardening behaviour and microstructure of a silver alloy with high Cu content for dental application*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 16 (2005). Pág. 977– 983
61. Raveendranath K., Ravi J., Jayalekshmi S., Rasheed T.M.A. y Nair K.P.R. *Thermal diffusivity measurement on LiMn2O4 and its de-lithiated form ( $\lambda$ -MnO2) using photoacoustic technique*. Materials Science and Engineering B 131 (2006) 210–215
62. Ersching K., Campos C.E.M., de Lima J.C., Grandi T.A., Souza S.M., Pizani P.S.. *X-ray diffraction, Raman and photoacoustic studies of InSb nanocrystals*. Materials Chemistry and Physics 122 (2010) Pág. 528–532
63. Incopera, F. De Witt, David. *Fundamentos de transferencia de calor*. Prentice Hall, 4ª. ed. , México DF. 1999.
64. Duffó G. S. and Farina S. B.. *Corrosion behaviour of a dental alloy in some beverages and drinks*. Materials Chemistry and Physics 115 (2009). Pág.235–238
65. Wylie C. M., Shelton R. M., Fleming G. J.P., Davenport A. J. *Corrosion of nickel-based dental casting alloys*. Dental Materials 23 ( 2007 ). Pág. 714–723
66. Kim J. K., Jang D. J., Kwon G. B., Cho D. H., Um S. Y., Kim J. K. and Nam T. W. *The Effects of Te and Misch Metal Additions on the Microstructure and Properties of Rapidly Solidified Ag-Sn-In Alloy for Electrical Contact Applications*. Metals and Materials International, Vol. 14, No. 4 (2008). Pág. 403-409. Doi: 10.3365/met.mat.2008.08.403
67. Brett C. M.A. and Trandafir F. *The corrosion of dental amalgam in artificial salivas: an electrochemical impedance study*. Journal of Electroanalytical Chemistry 572 (2004). Pág. 347–354.
68. Zhang B.B., Zheng Y.F. and Liu Y. *Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti–Ag alloys in artificial saliva solutions*. Dental Materials 25 ( 2009 ). Pág. 672–677
69. Smith B.G.N., Wright P.S. y Brown D. *Utilización clínica de Materiales Dentales*. México, Asunción, Bogotá, Santiago de Chile, Lisboa, Paris, Madrid, Minalo, Montevideo, Buenos Aires, Caracas, Lima, Río de Janeiro, San Juan de Puerto Rico y Barcelona. Editorial. MASSON S.A. (1996). Pág. 314
70. Capell Eduardo. *Tecnología de la fundición*. Barcelona: GILI, c 1966. Pág.493.



## 10. GLOSARIO

**Adhesión.-** Unión íntima entre dos superficies diferentes por fuerzas inter-faciales.

**Cohesión.-** Unión íntima entre dos superficies de la misma naturaleza, por fuerzas inter-faciales.

**Componente.-** Término referido a un metal y/o compuesto que forma parte de una aleación.

**Disolución sólida.-** Consiste en átomos de dos tipos diferentes; los átomos del soluto ocupan posiciones sustitucionales o intersticiales en la red del disolvente y se mantiene la estructura cristalina del disolvente.

**Ductilidad.-** Es la habilidad de un material para deformarse antes de fracturarse. Es una característica muy importante en el diseño, puesto que un material dúctil es usualmente muy resistente a cargas por impacto.

**Elasticidad.-** Es la habilidad que tiene un material que ha sido deformado de alguna manera para regresar a su estado y tamaño original, cuando cesa la acción que ha producido la deformación. Cuando el material se deforma permanentemente, de tal manera que no pueda regresar a su estado original, se dice que ha pasado su límite elástico.

**Enfriamiento por inmersión.-** Es el enfriamiento rápido de un metal de una temperatura elevada a la temperatura ambiente o más baja, para mantener estable una fase, comúnmente estable a temperaturas altas o para terminar rápidamente un proceso

**Esfuerzo.-** Fuerza aplicada a un área conocida.

**Fase.-** Una porción homogénea de un sistema que tienen características físicas y químicas uniformes. Un material puro, un sólido, un líquido, una disolución gaseosa se consideran fases. Además hay una interfase definida entre la fase y cualquiera de las otras fases circundantes.

**Fragilidad.-** Es lo opuesto de ductilidad. Un material frágil no tiene resistencia a cargas de impacto y se fractura aún en cargas estática sin previo aviso. Tanto la fragilidad como la ductilidad de un material son mediadas arbitrarias, pero puede



decirse que un material con un alargamiento mayor de 5% es dúctil y menor de 5% es frágil

**Homogenización.-** La estructura de segregación dendrítica es más común en los metales colados, que no se han tratado térmicamente. Existen 2 métodos para poder resolver el problema de segregación dendrítica: uno es impedir su formación a través de un lento congelamiento del líquido, esto origina granos de gran tamaño y requiere un tiempo muy largo y el otro es igualar la composición u homogeneización, de la estructura dendrítica segregada mediante difusión en el estado sólido. Este método consiste en calentar una aleación colada para eliminar las diferencias de composición.

**Isotrópico.-** Que exhiben los mismos valores de una propiedad independientemente que las medidas que se efectúen a lo largo de unos u otros ejes direccionales.

**Isomorfo.-** Solubilidad total de dos componentes en estados sólido y líquido.

**Maleabilidad.-** Es la propiedad que permite que un material se deforme mediante martilleo, rolado o prensado, sin romperse.

**Sistema.-** Se refiere a un cuerpo específico de un material considerado y por otro lado se relacionan con una serie de posibles aleaciones consistentes en los mismos componentes.

**Tratamiento térmico.-** Un metal es elevado a una temperatura mayor que la del ambiente y se mantiene durante algún tiempo así, éste proceso tiene por objetivo endurecer el metal, suavizarlo, cambiar su resistencia a la corrosión o cambiar el tamaño de los granulos.

**Tratamiento térmico de solución.-** Es el proceso por medio del que se pone una aleación a alta temperatura para obtener una solución sólida y enseguida el enfriamiento brusco por inmersión. Si después de este proceso hay calentamiento para producir precipitación de la segunda fase se le llama tratamiento térmico por envejecimiento.

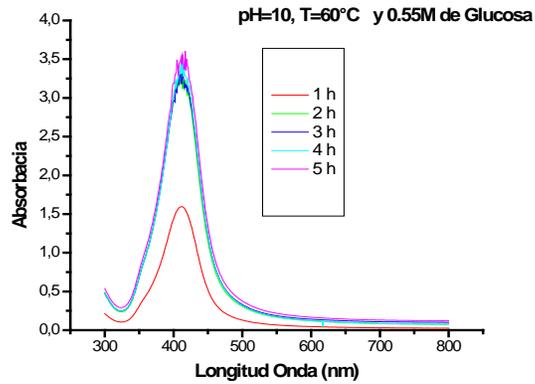
**Tenacidad.-** Es la propiedad de resistencia a la ruptura por un esfuerzo de tensión.



## 11. ANEXOS

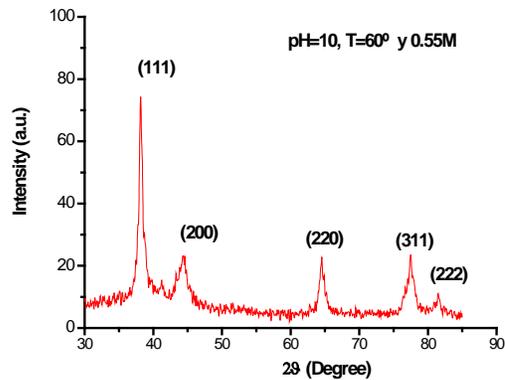
### Anexo 11.1

Espectros de UV-Vis de nanopartículas de plata empleadas.



### Anexo 11.2

Patron de DRX de nanopartículas empleadas.

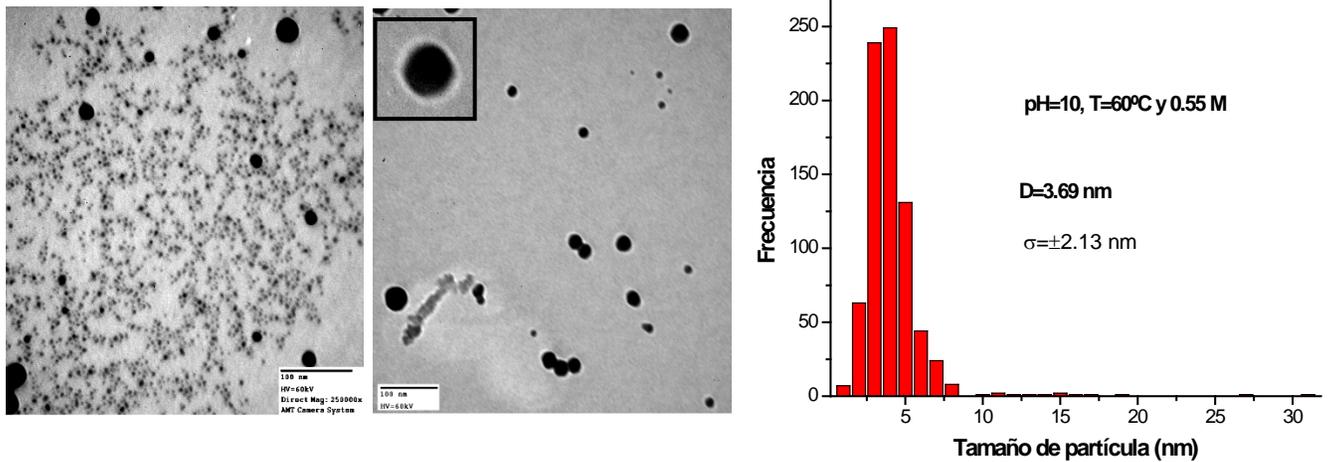




### Anexo 11.3

Micrografías obtenidas por TEM de nanopartículas de plata empleadas.

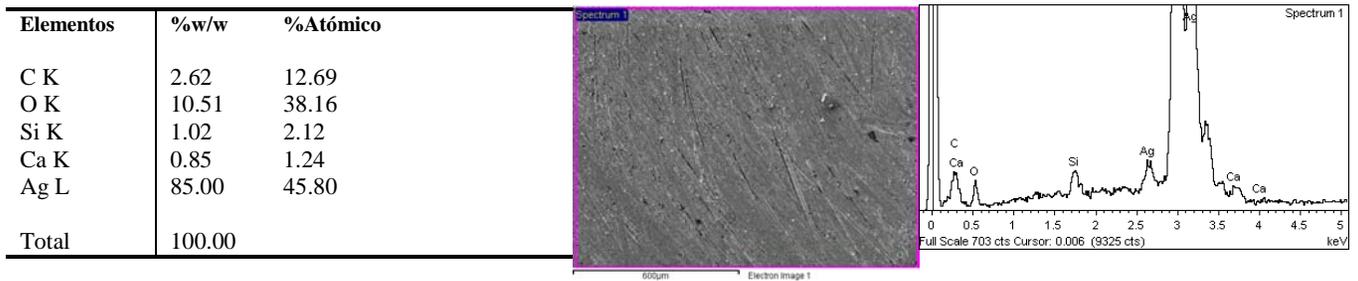
a)



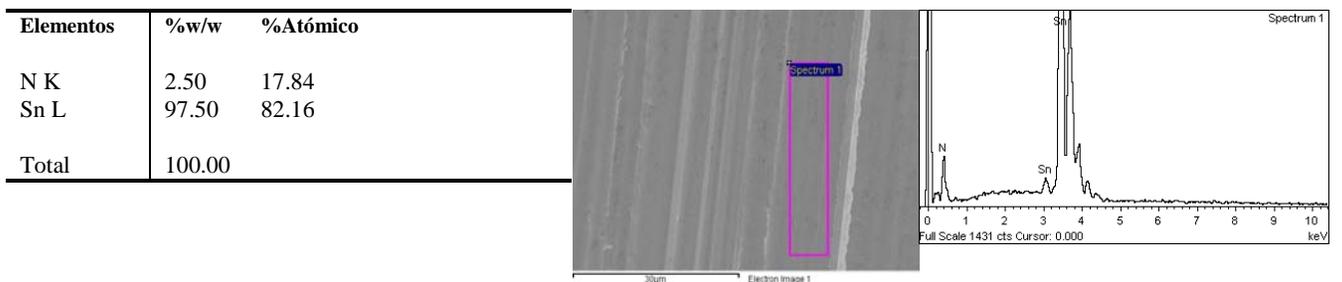
### 11.4

Análisis de Dispersión de Energía de la a)Ag, b)Sn y aleación c) y d) Ag<sub>x</sub>Sn<sub>x</sub>.

a) Análisis de plata pura



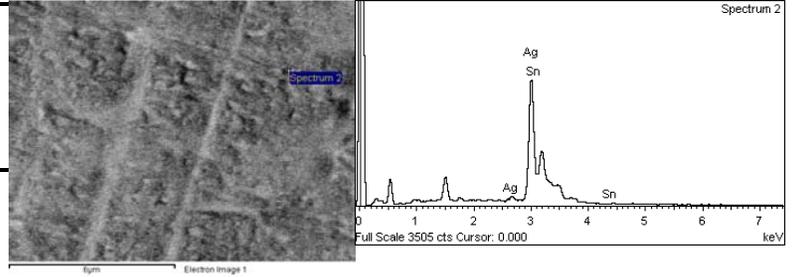
b) Análisis de estaño puro



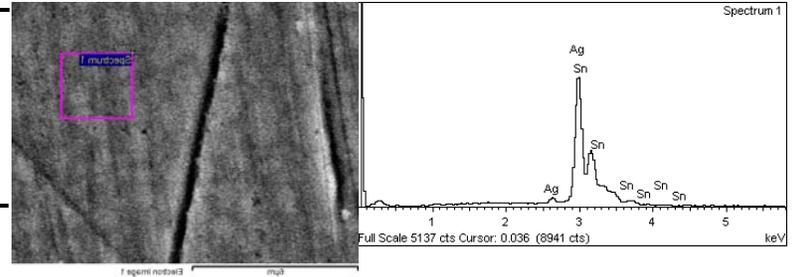


### c) Análisis de $Ag_xSn_x$

Elementos	%w/w	%Atómico
Ag L	88.16	89.12
Sn L	11.84	10.88
Total	100.00	



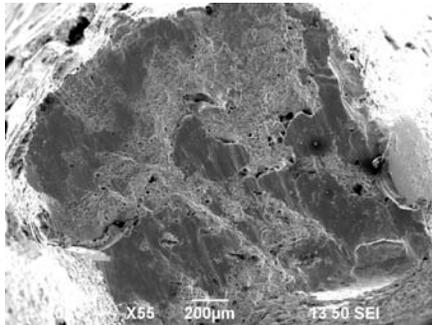
Elementos	%w/w	%Atómico
Ag L	92.26	92.91
Sn L	7.74	7.09
Total	100.00	



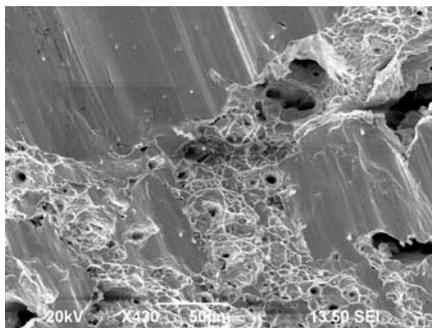
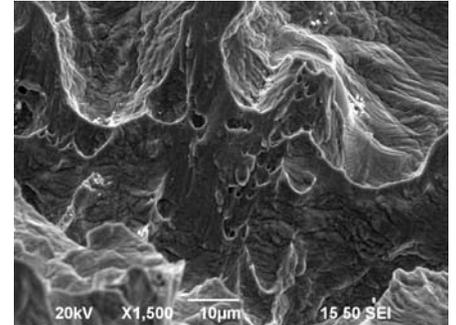
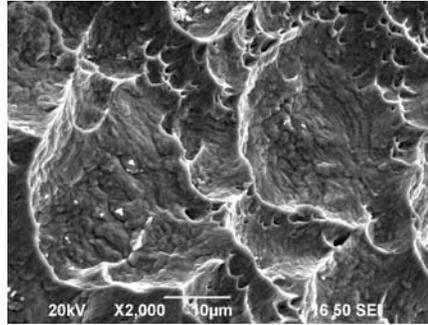


## Anexo 11.5

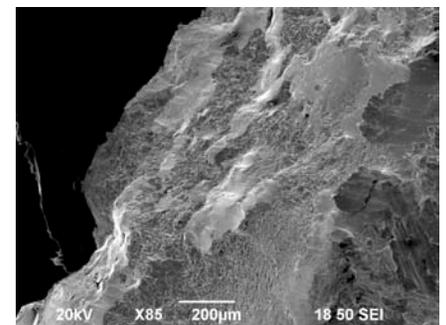
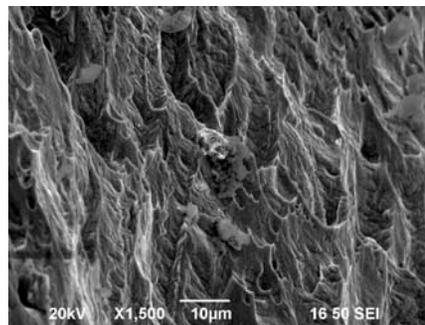
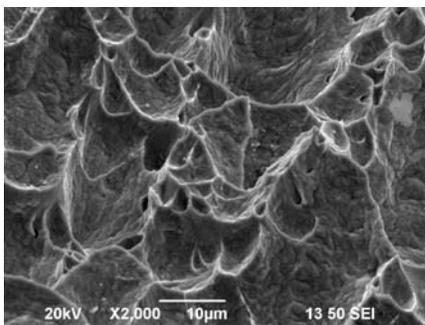
Imágenes de SEM de las muestras sometidas a tracción



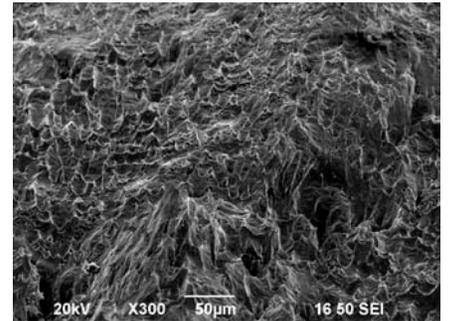
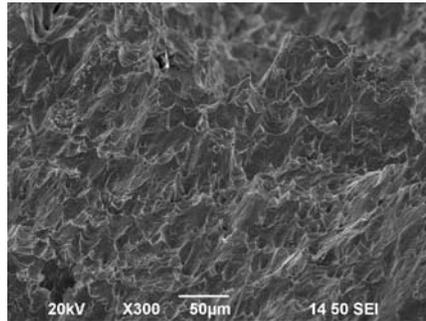
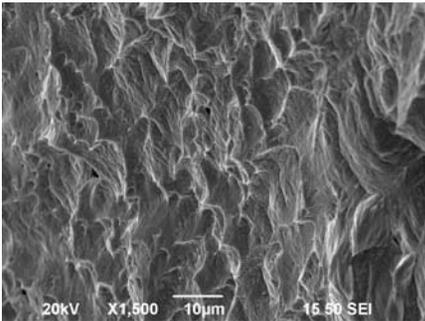
Corrida 1



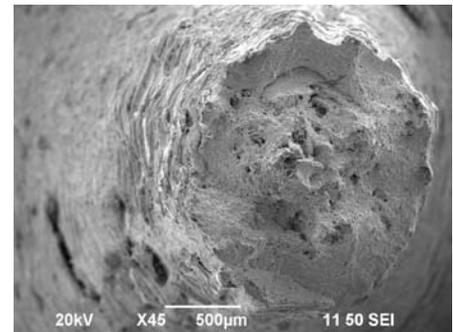
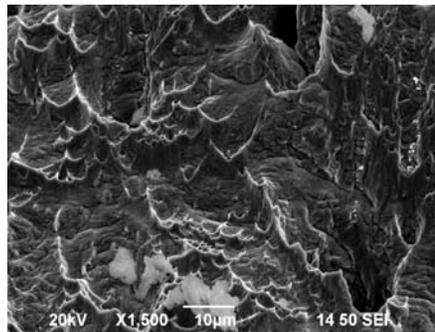
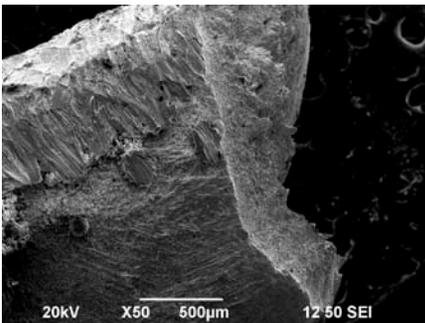
Corrida 2



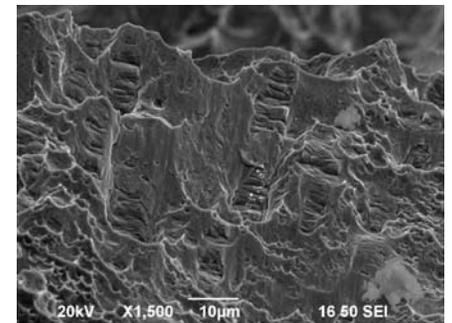
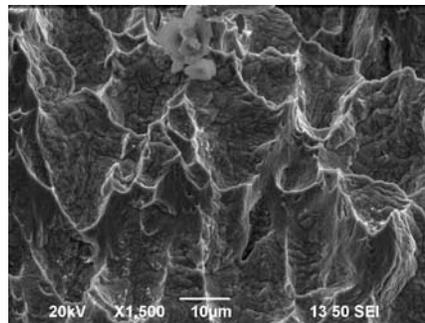
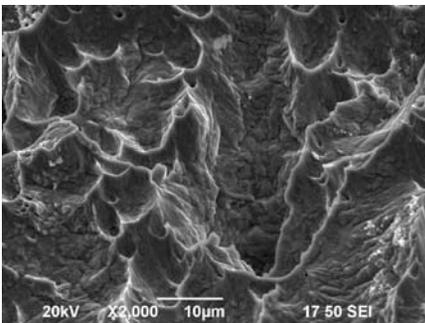
Corrida 3



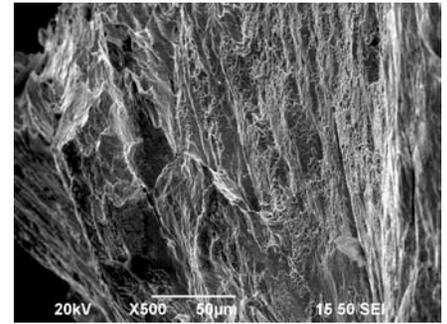
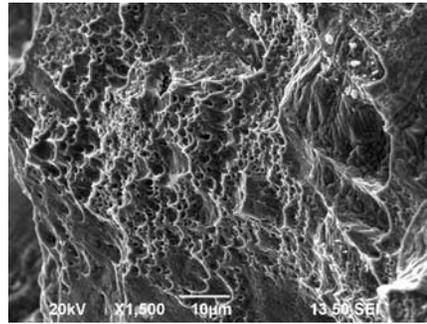
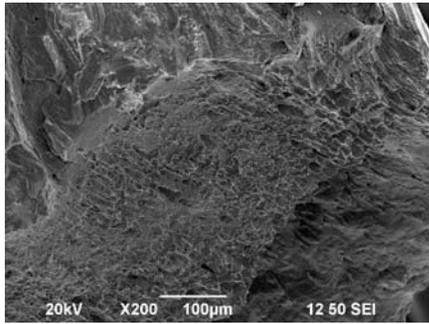
### Corrida 4



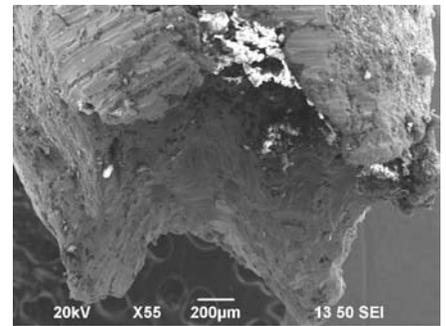
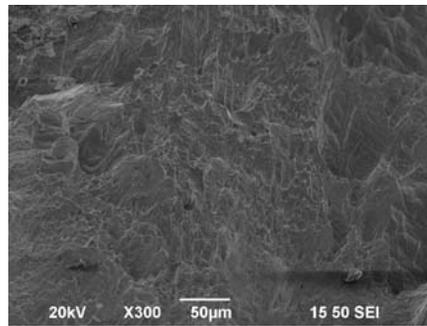
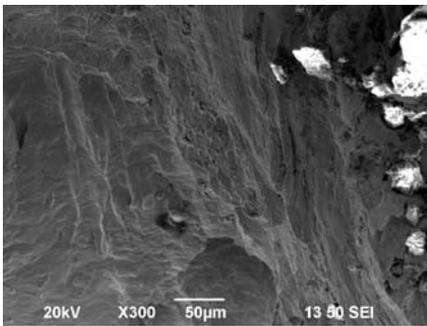
### Corrida 5



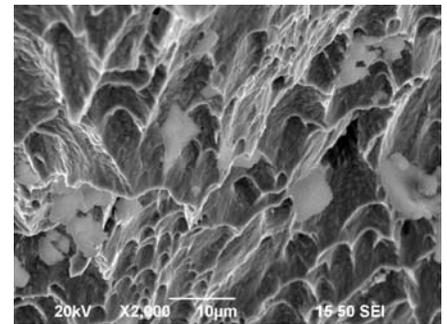
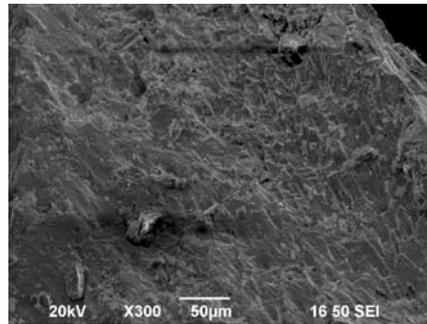
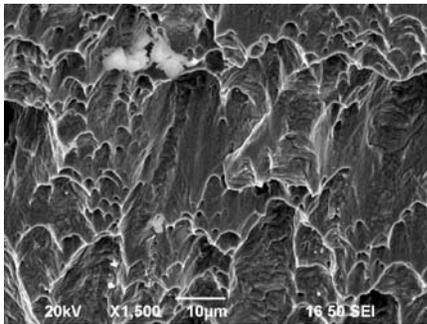
### Corrida 6



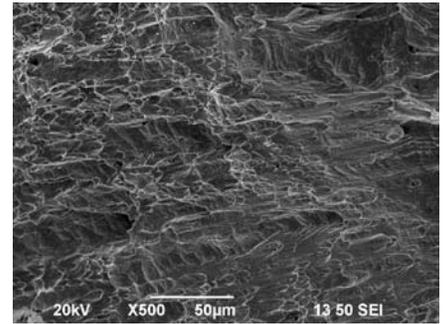
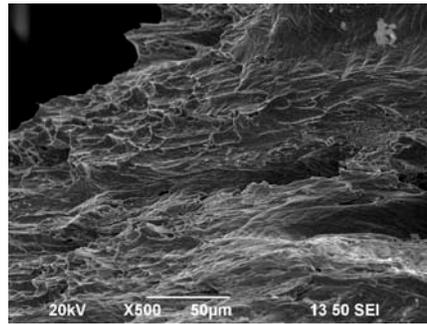
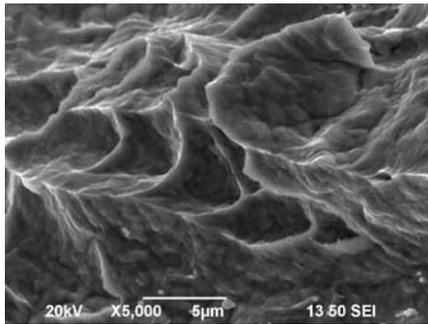
### Corrida 7



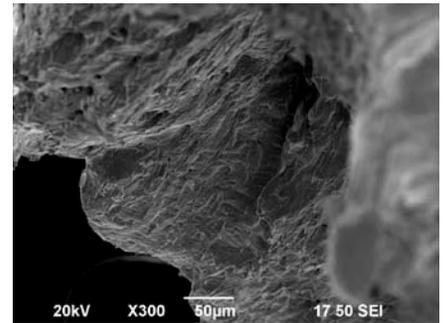
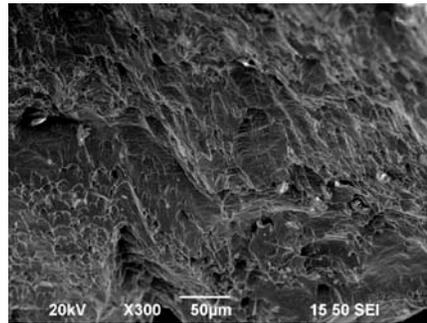
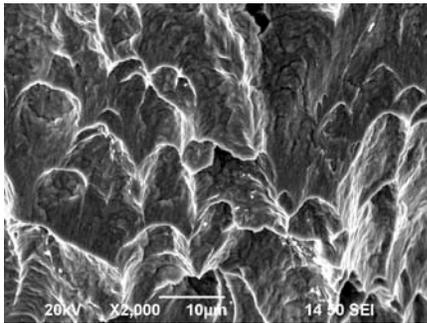
### Corrida 8



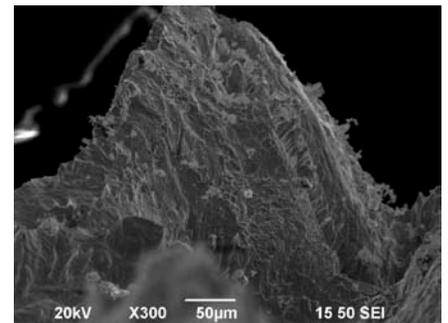
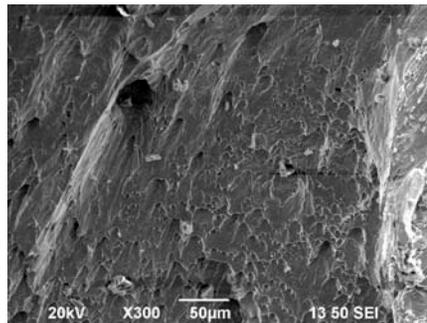
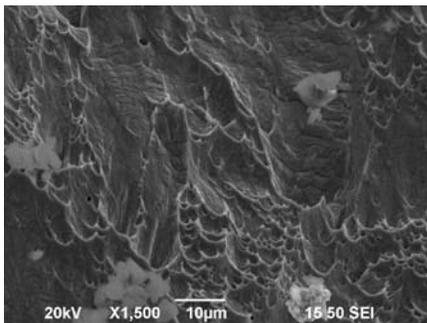
### Corrida 9



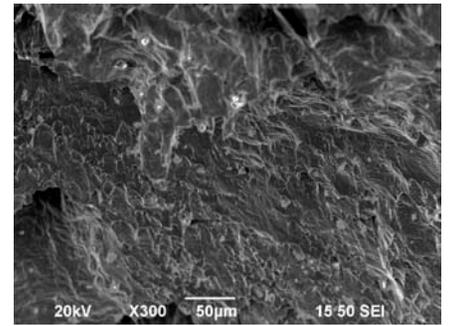
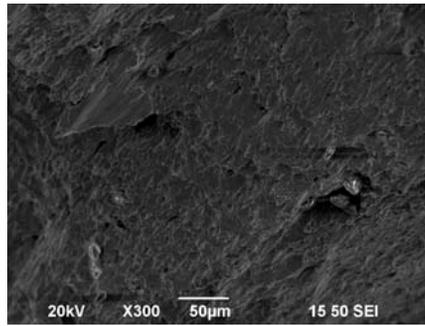
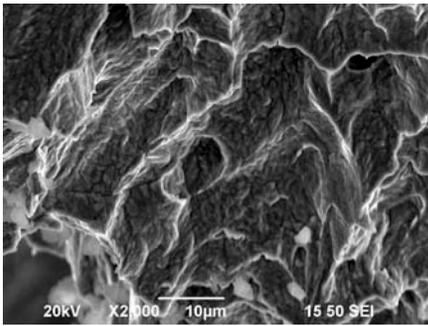
Corrida 10



Corrida 11



Corrida 12

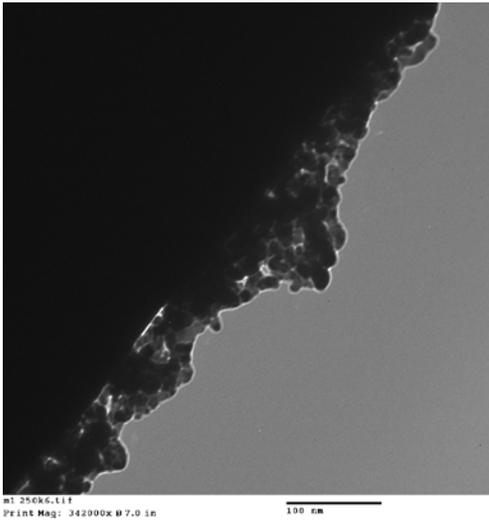


Corrida 13

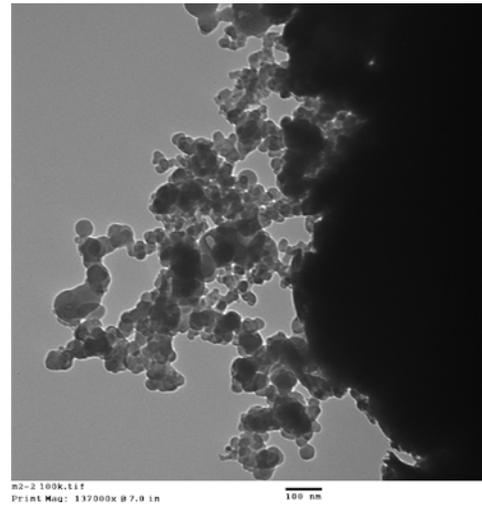


## Anexo 11.6

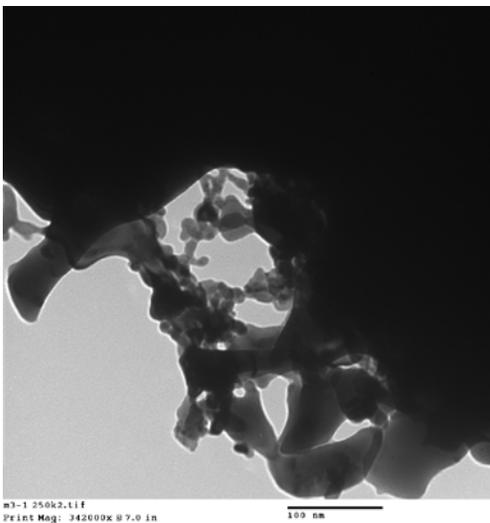
Micrografías de TEM de las muestras del diseño experimental.



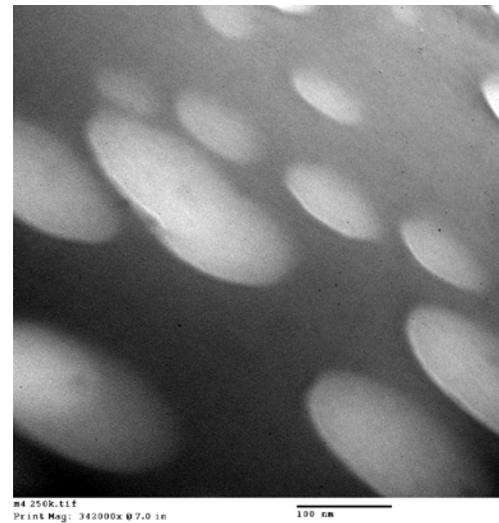
**Corrida 1**



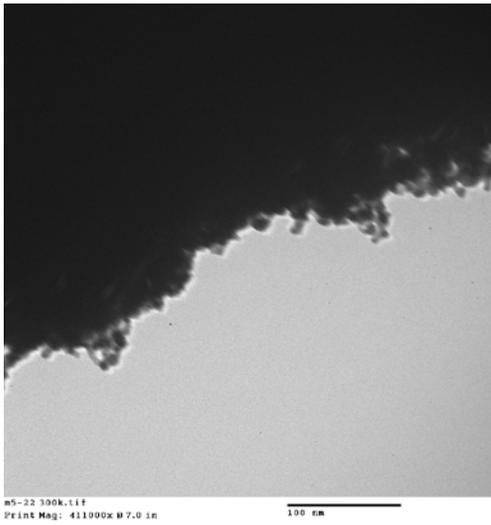
**Corrida 2**



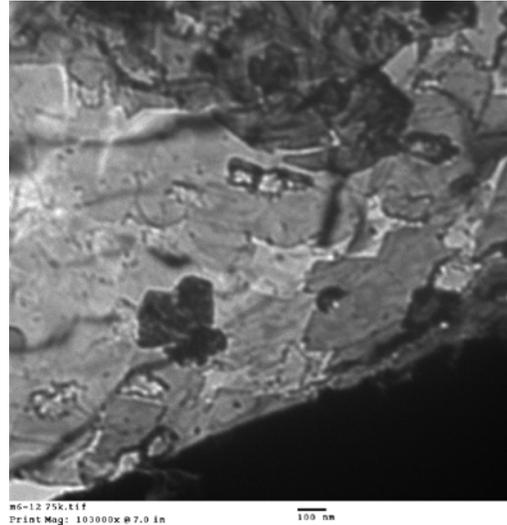
**Corrida 3**



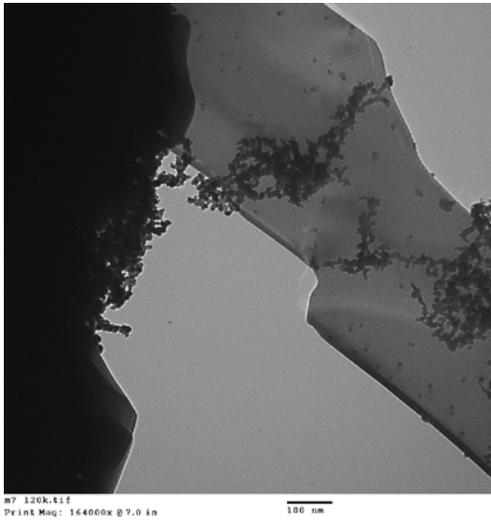
**Corrida 4**



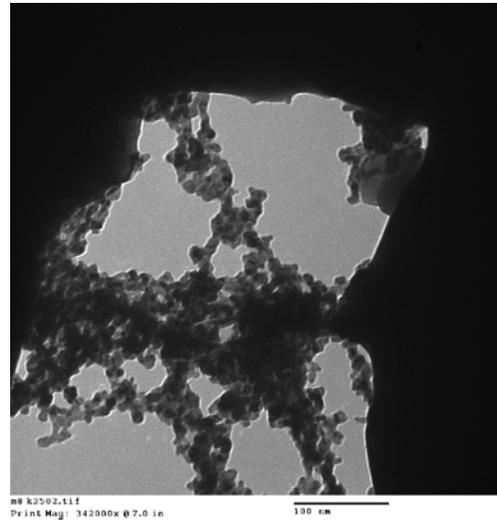
**Corrida 5**



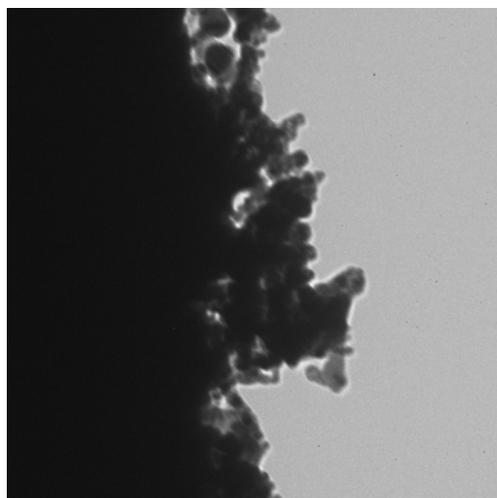
**Corrida 6**



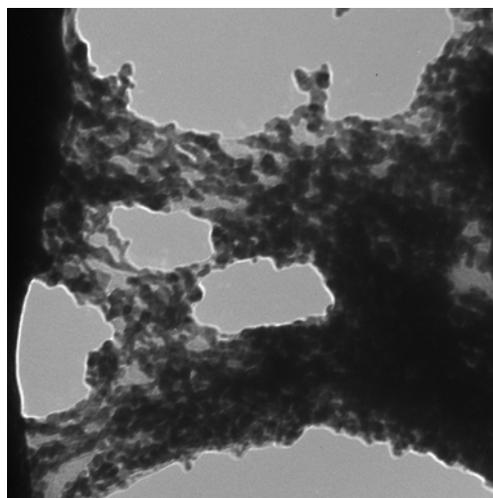
**Corrida 7**



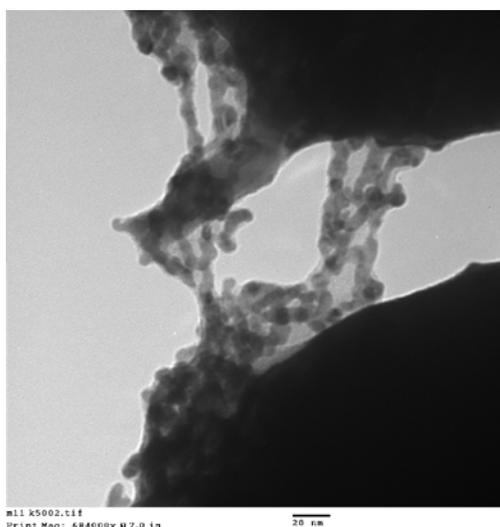
**Corrida 8**



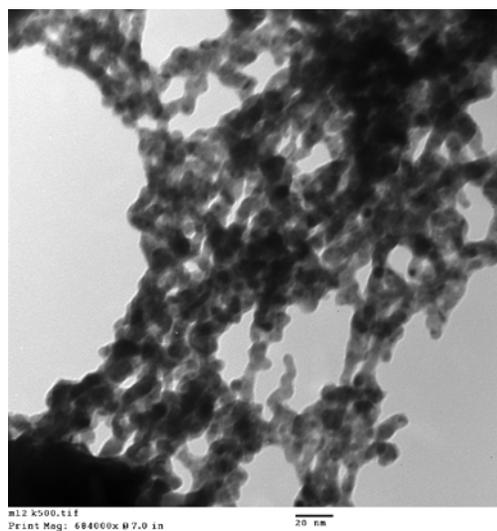
**Corrida 9**



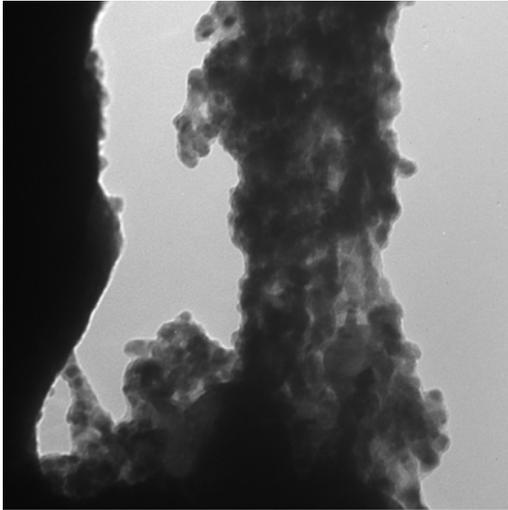
**Corrida 10**



**Corrida 11**



**Corrida 12**



m13 k500.tif  
Print Mag: 684000x @ 7.0 in

20 nm

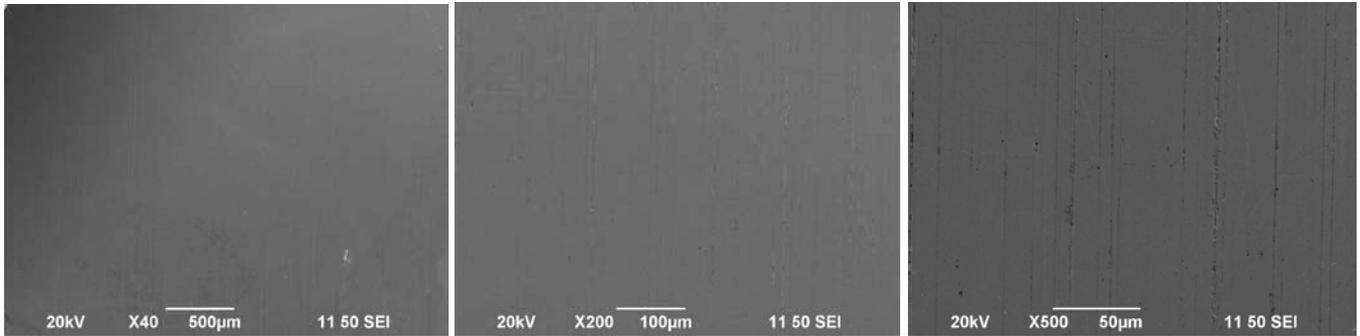
### Corrida 13



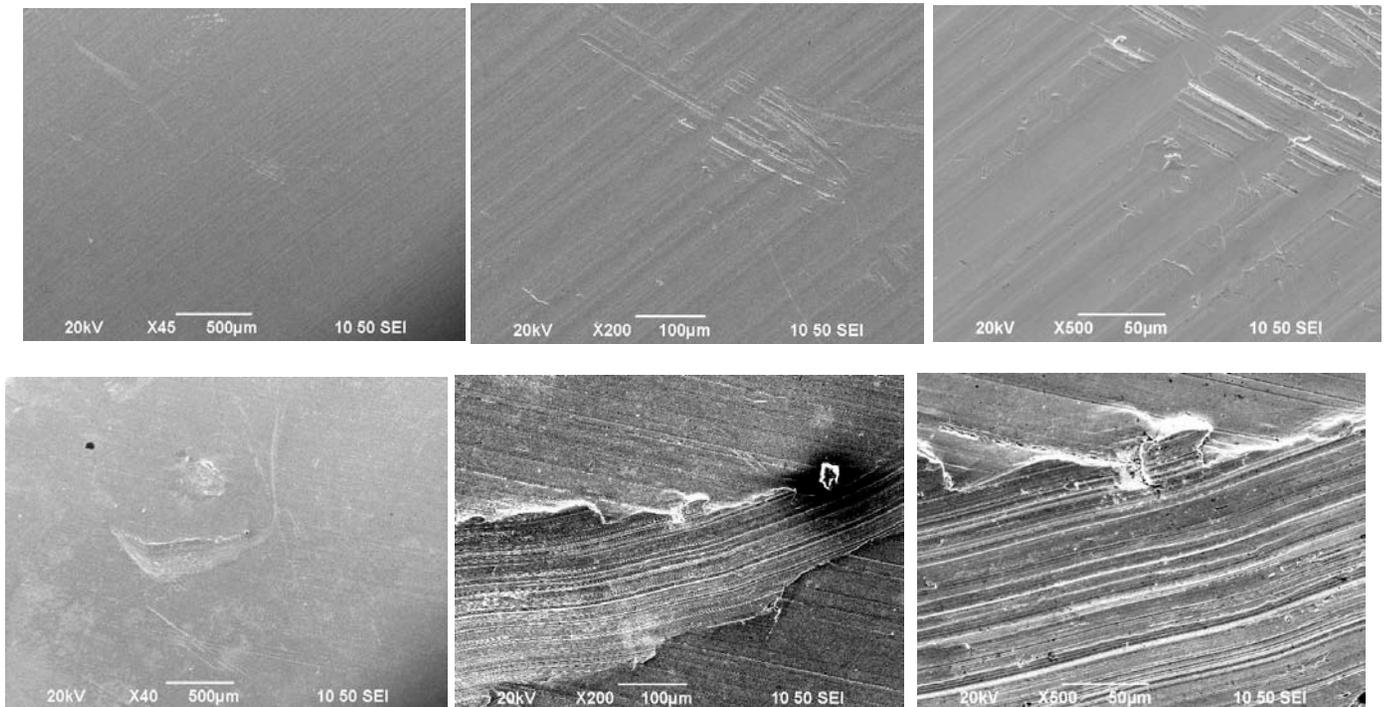
## Anexo 11.7

Imágenes de SEM de las muestras antes y después de las pruebas de corrosión en saliva sintética.

Muestra 1 3/3/11

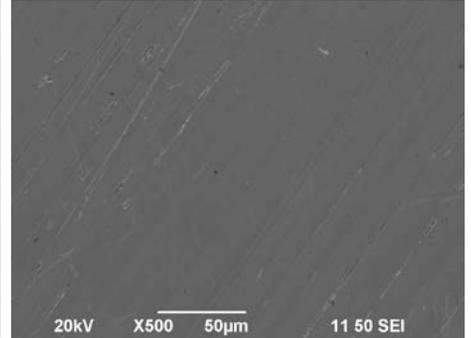
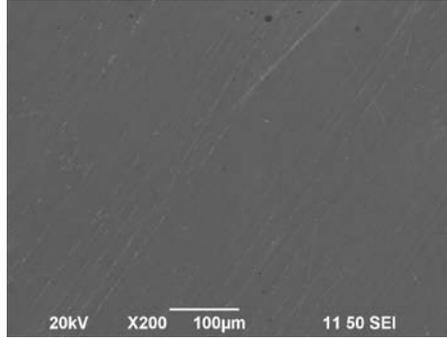
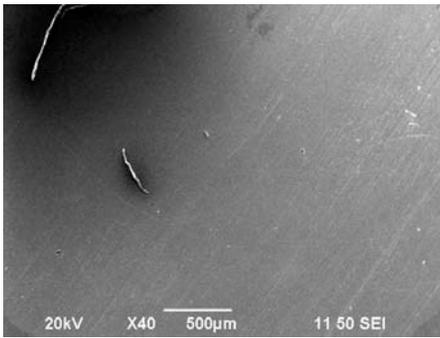


Muestra 1 17/05/11

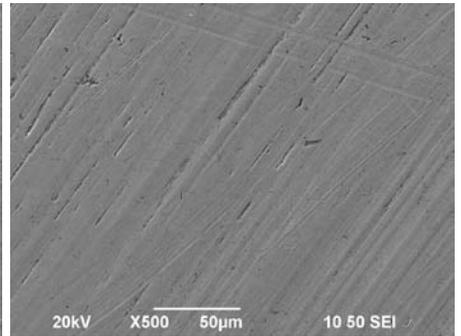
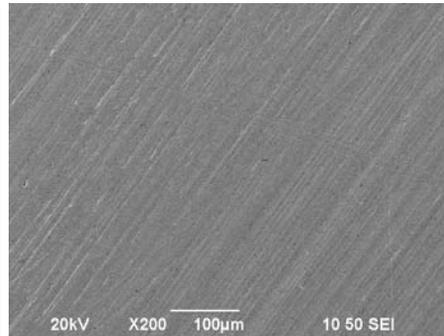
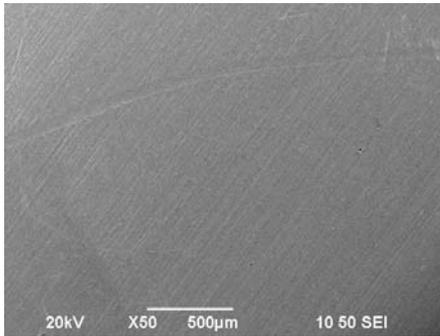




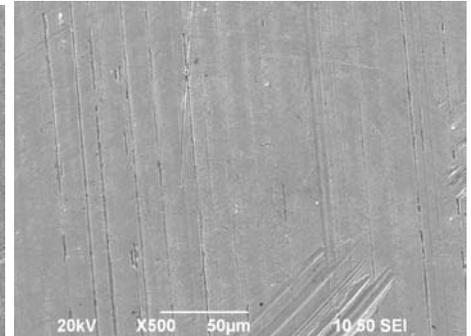
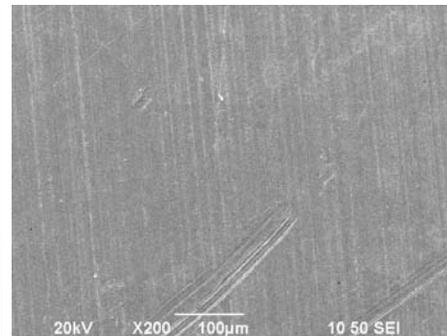
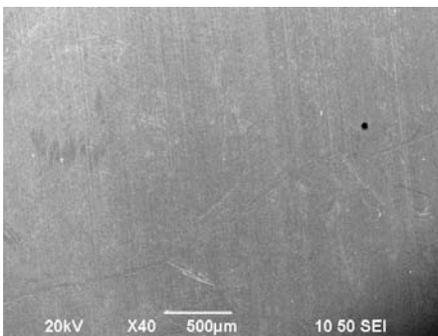
Muestra 2 3/3/11



Muestra 2 17/05/11

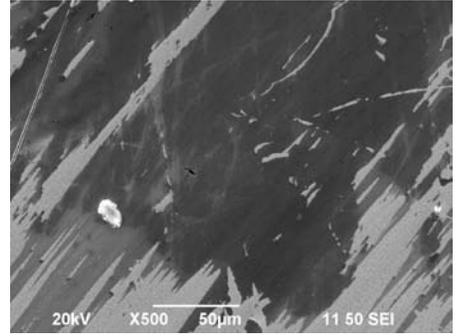
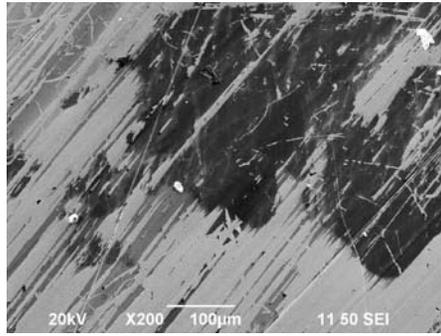
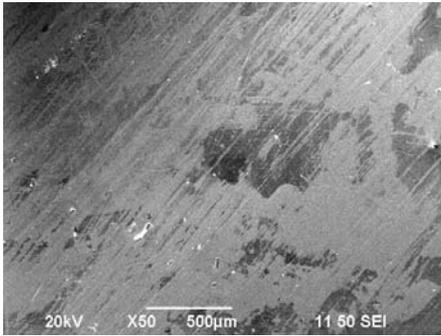


M2-C

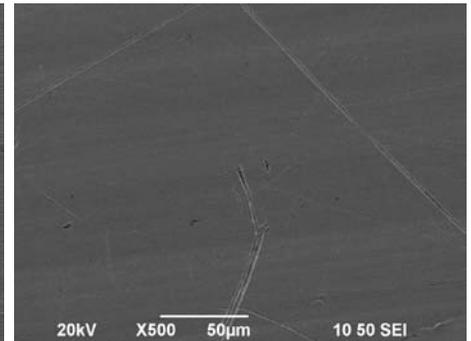
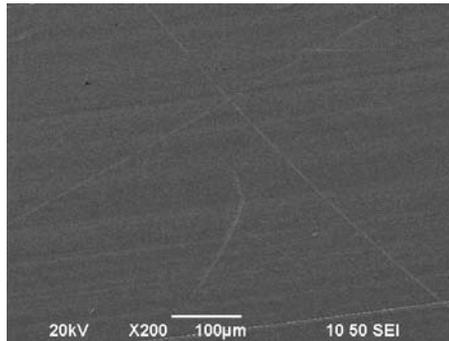
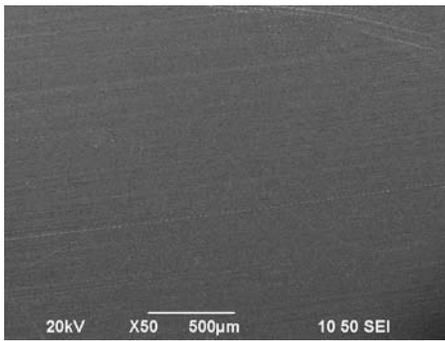




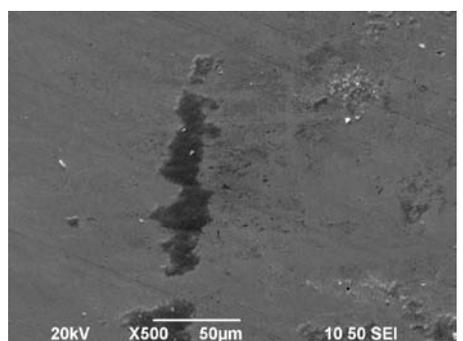
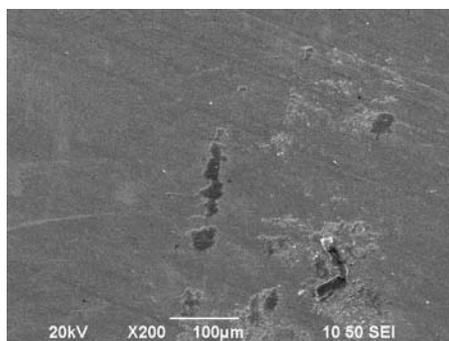
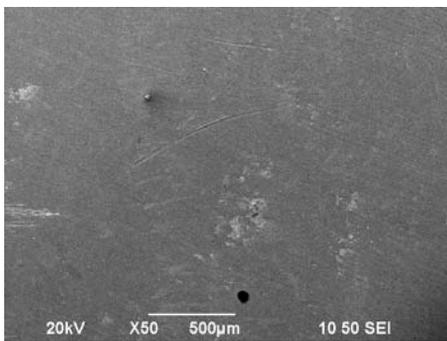
Muestra 3 3/3/11



M 3 17/05/11

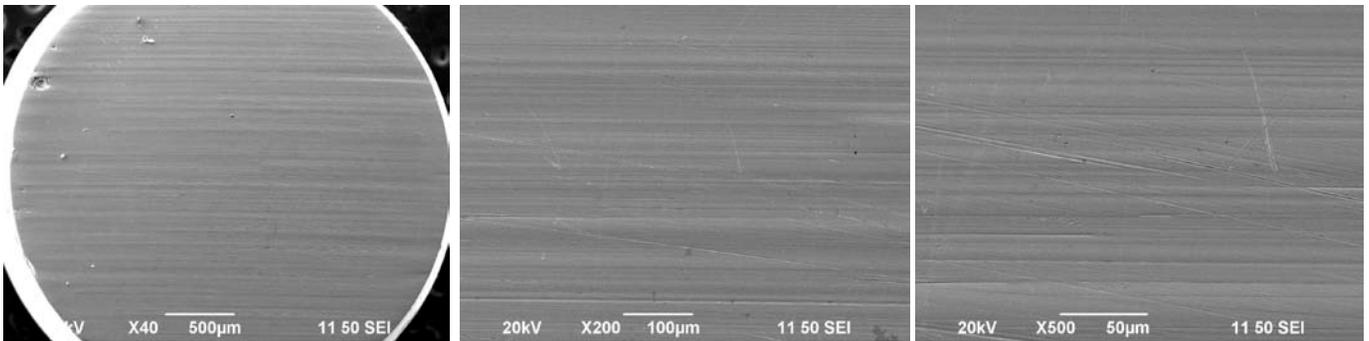


M 3C

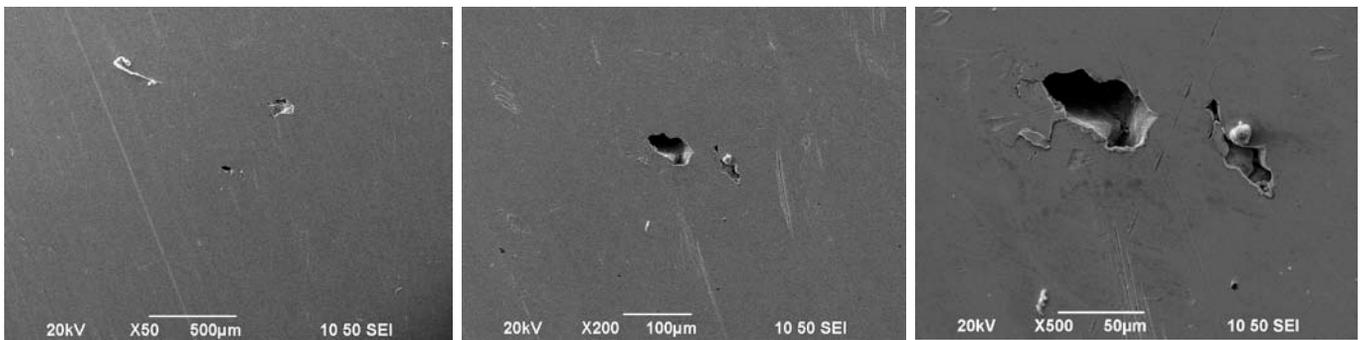




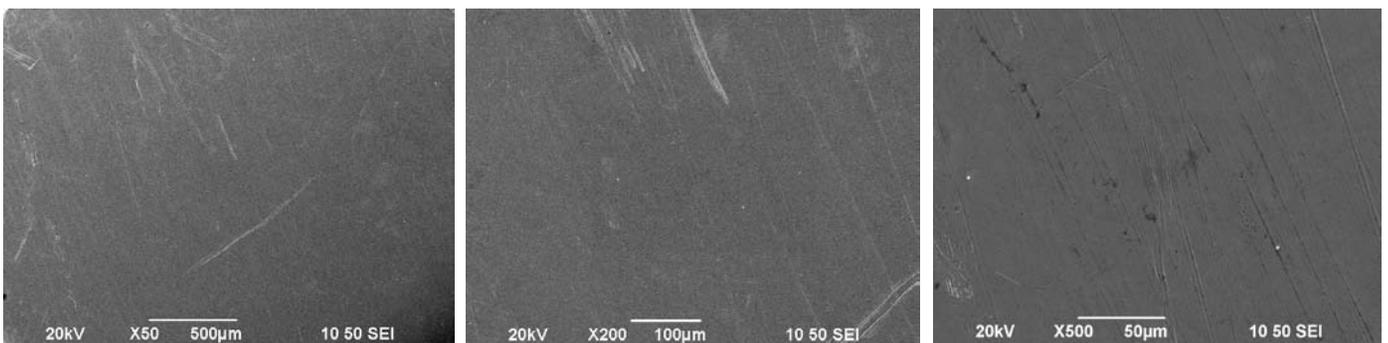
Muestra 4 3/3/11



Muestra 4 17/05/11

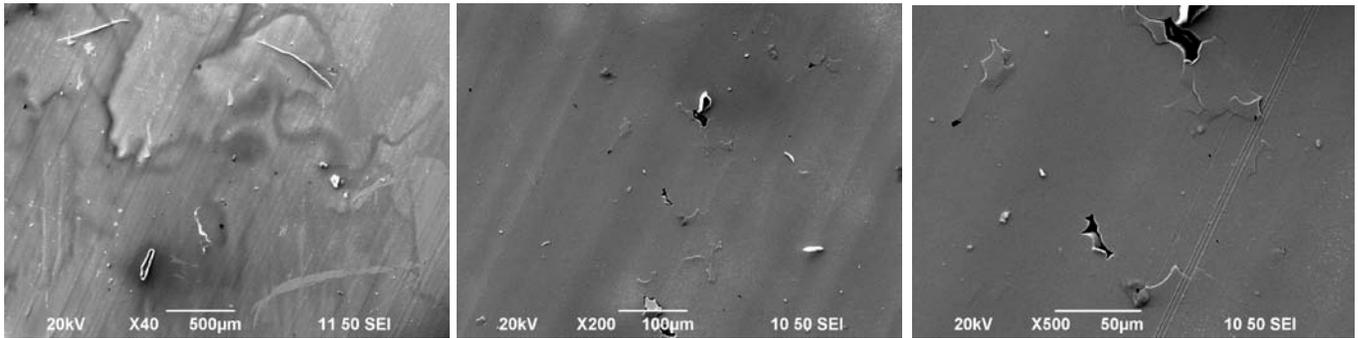


M 4C

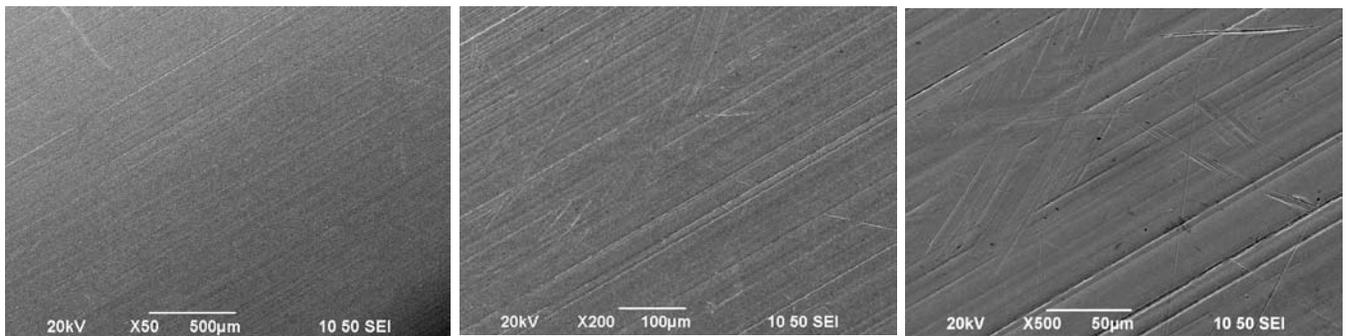




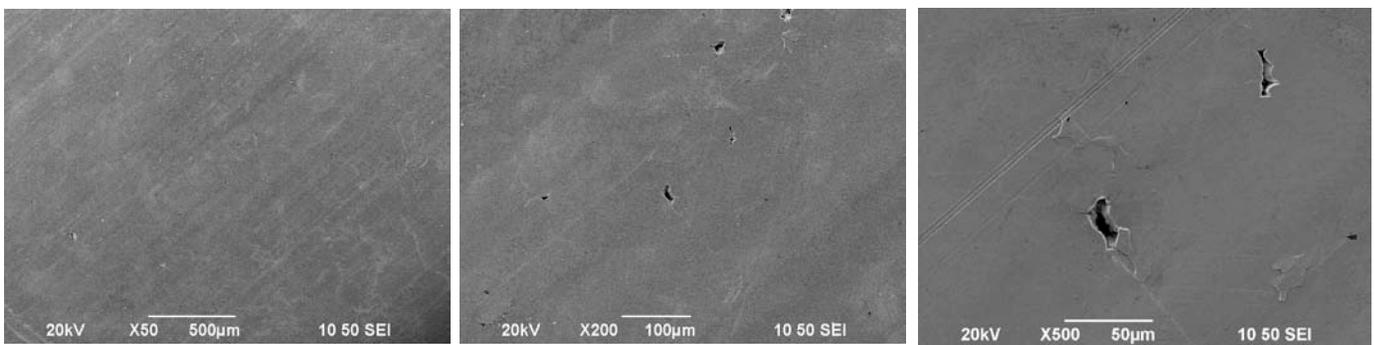
Muestra 5 3/3/11



Muestra 5 17/05/11

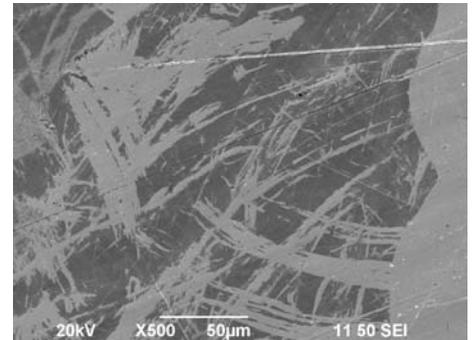
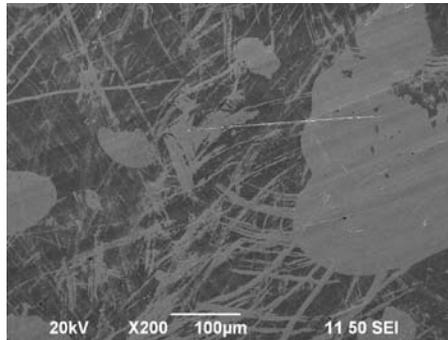
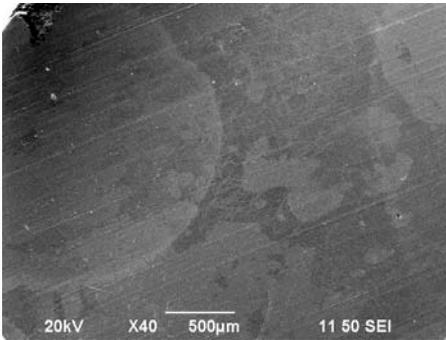


M5-C

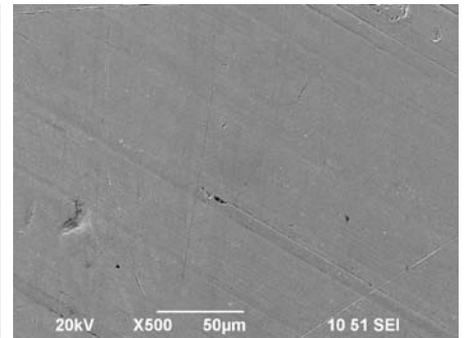
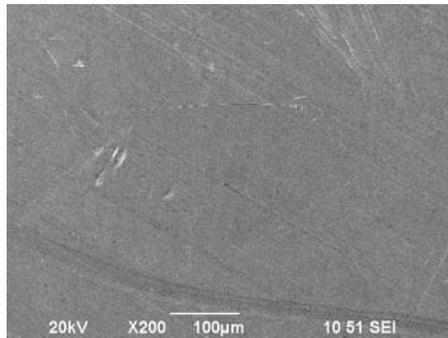
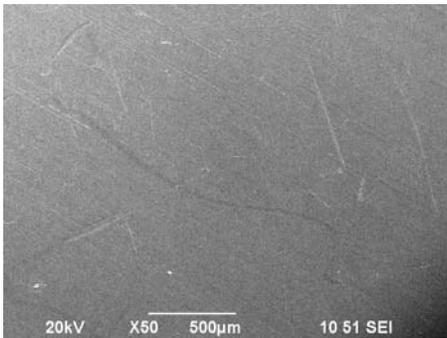




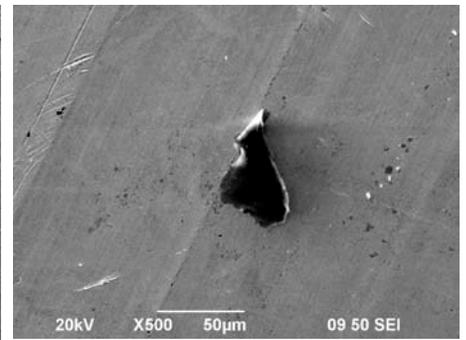
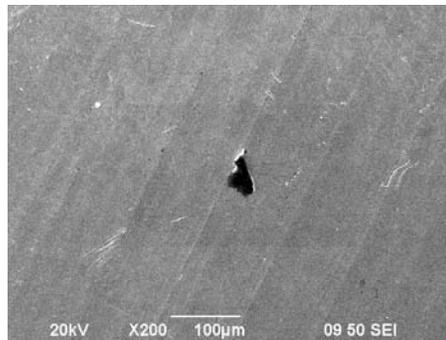
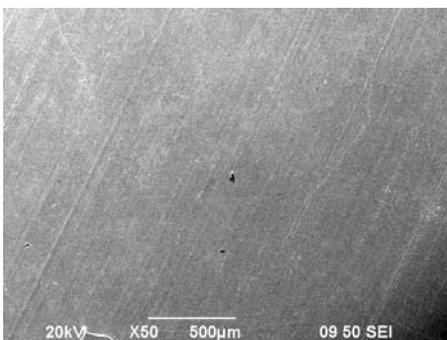
Muestra 6 3/3/11



Muestra 6 17/05/11

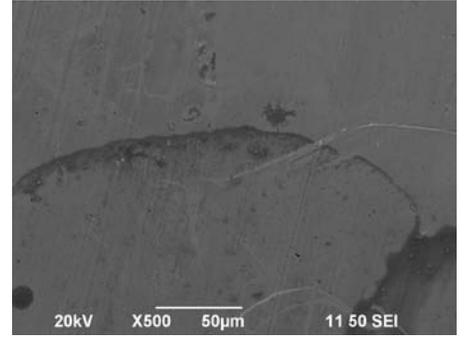
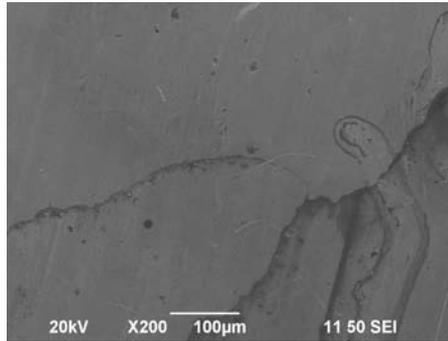
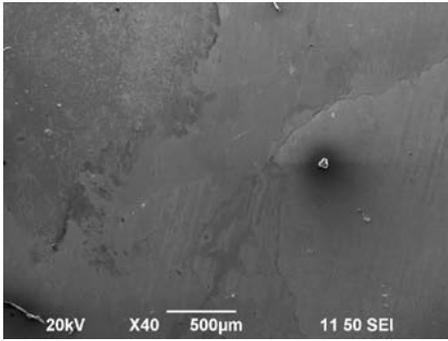


M-6C

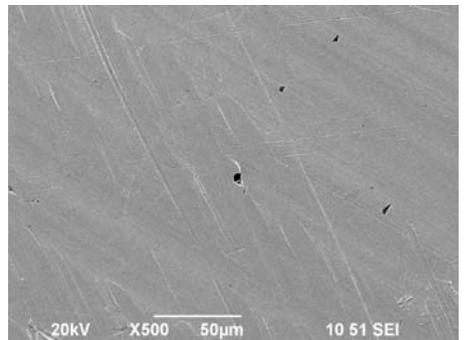
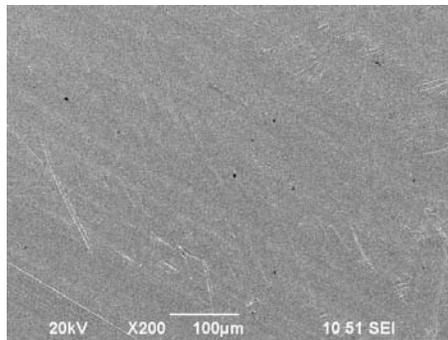
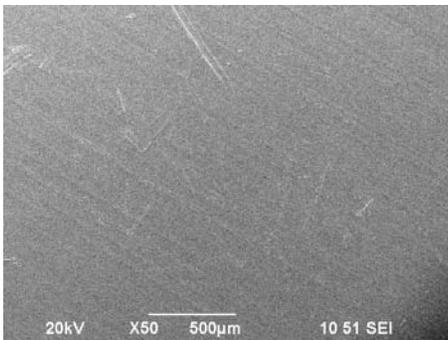




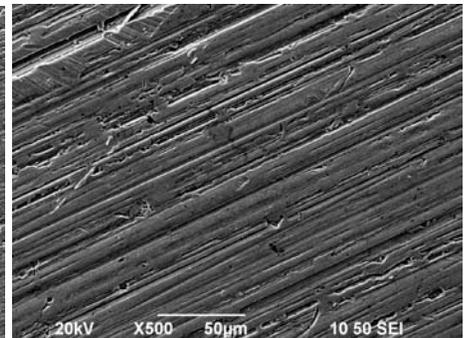
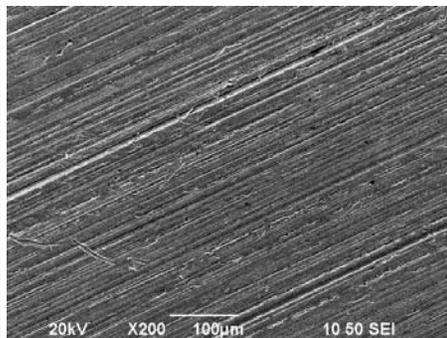
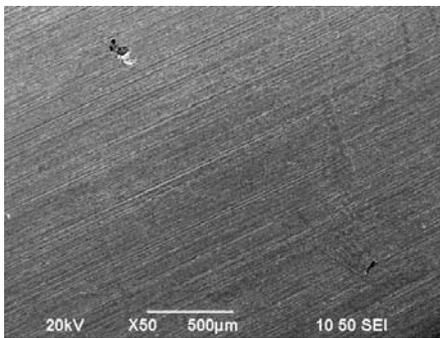
Muestra 7 3/3/11



Muestra 7 15/05/11

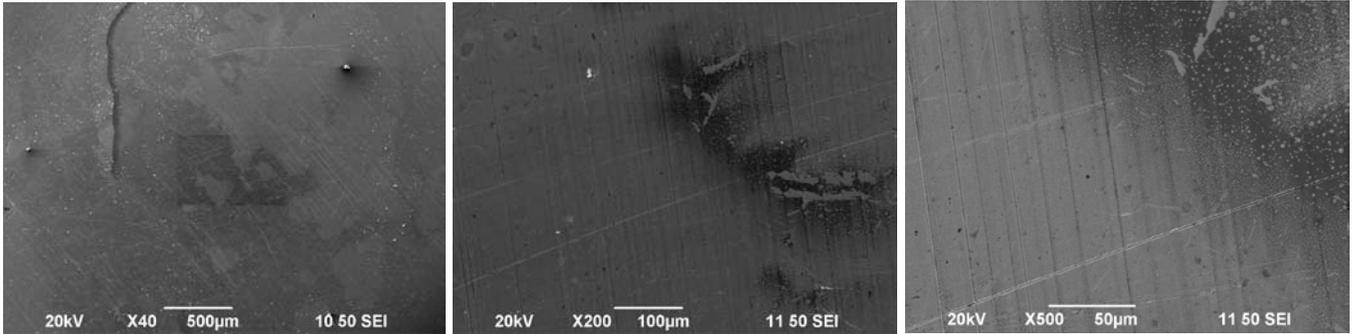


M-7C

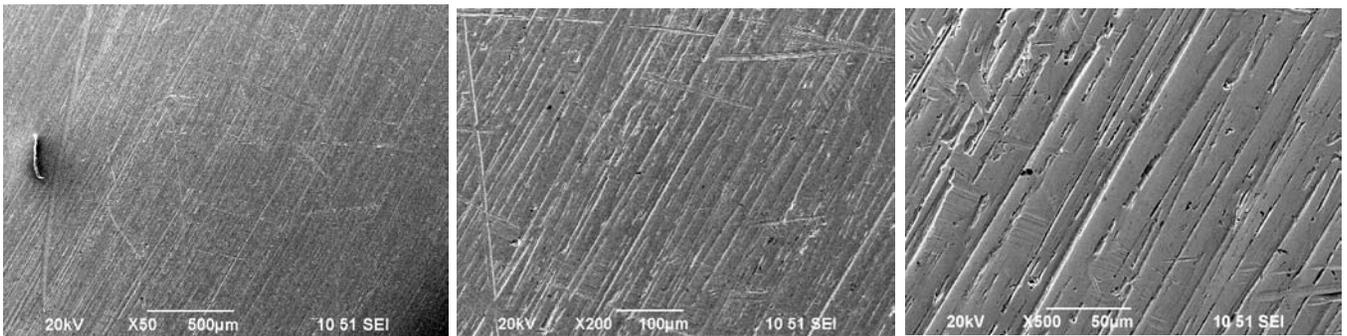




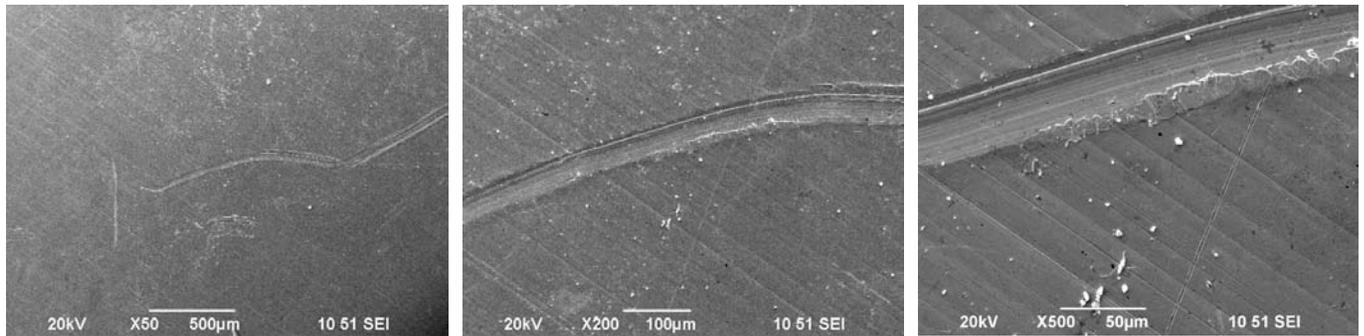
Muestra 8 3/3/11



Muestra 8 17/05/11

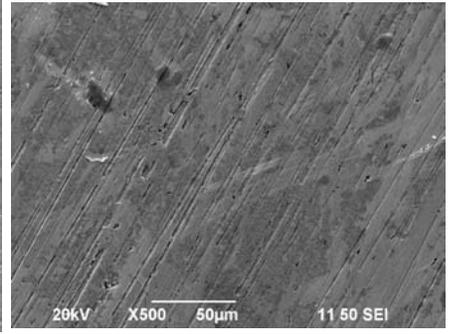
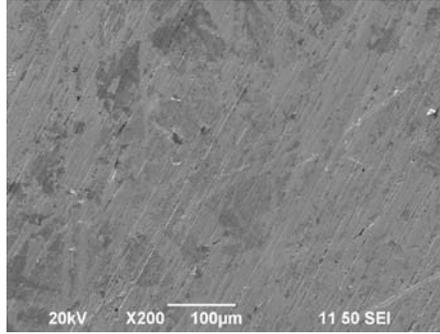
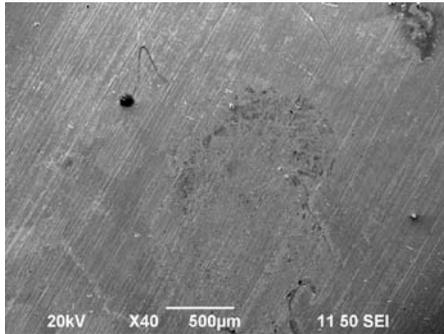


M8-C

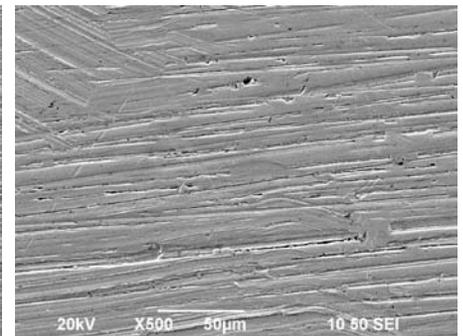
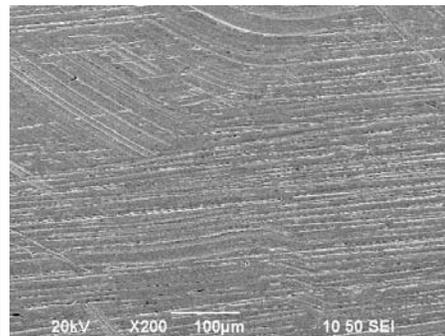
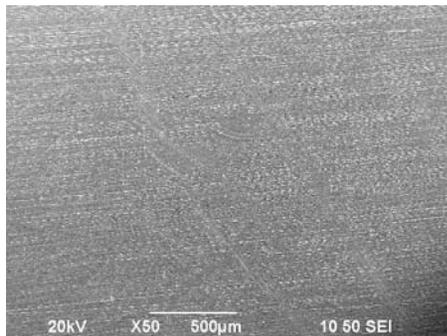




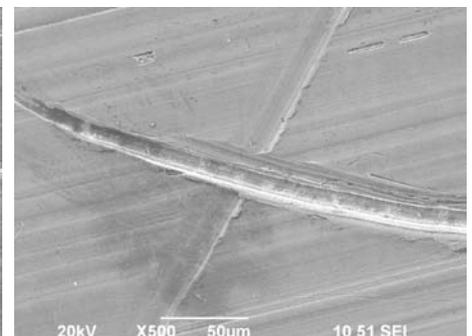
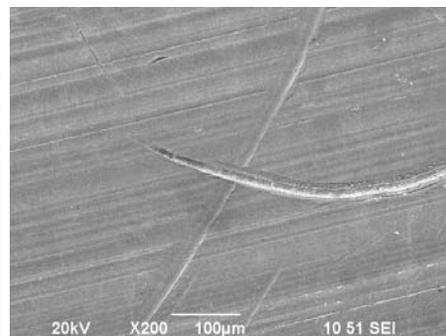
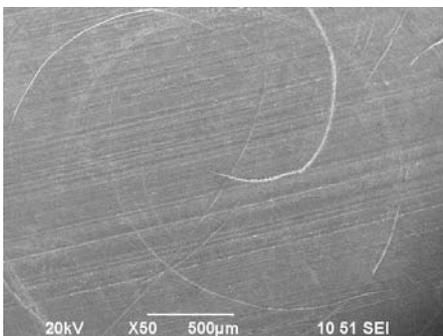
Muestra 9 3/3/11



Muestra 9 17/05/11

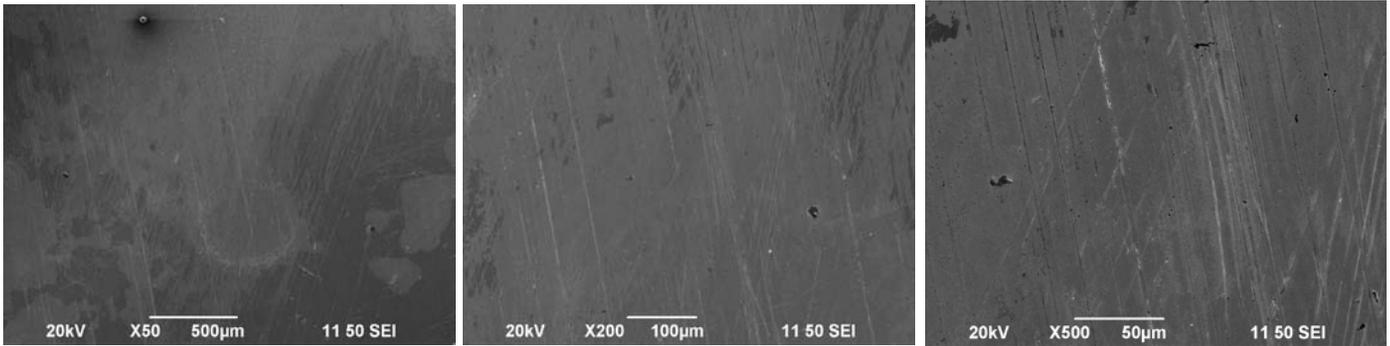


M9-C

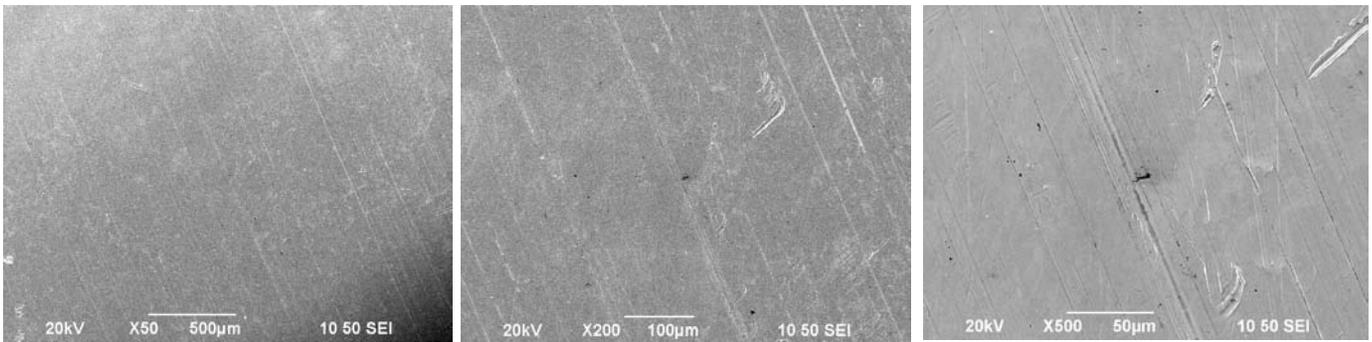




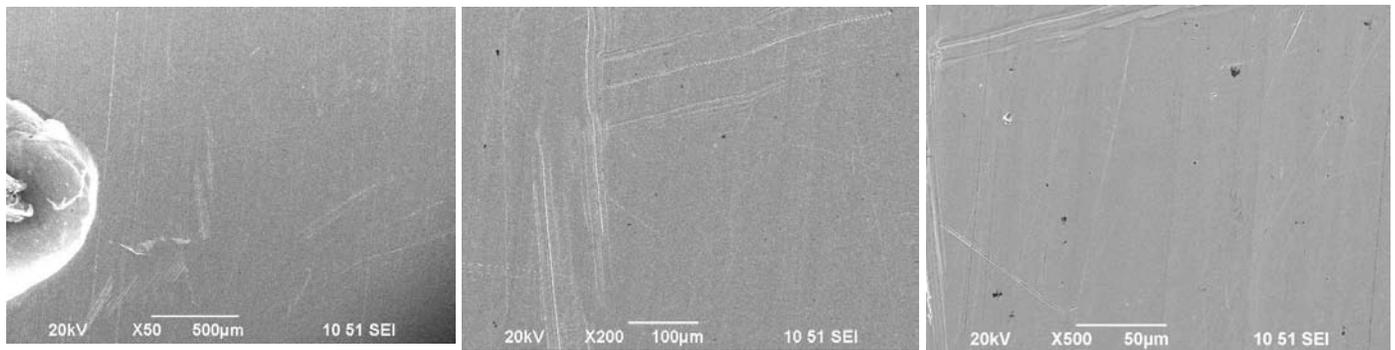
Muestra 10 3/3/11



Muestra 10C 17/05/11

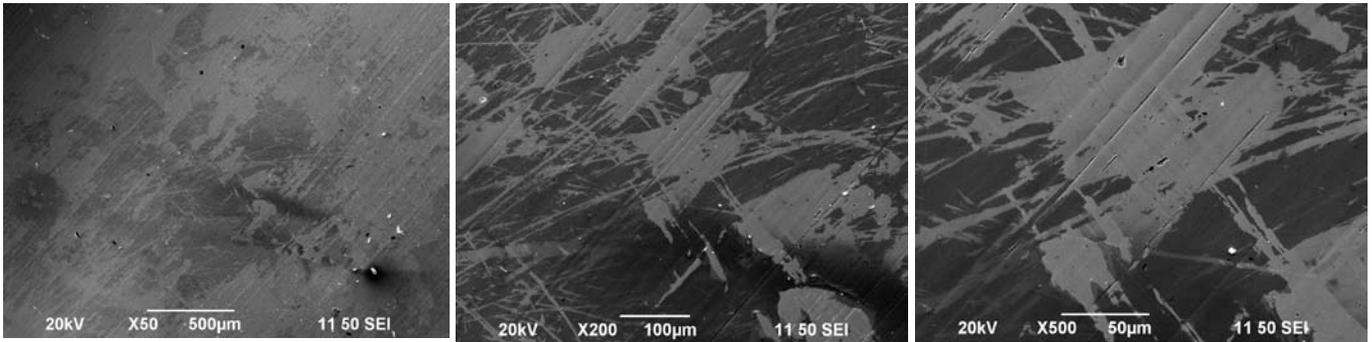


M-10

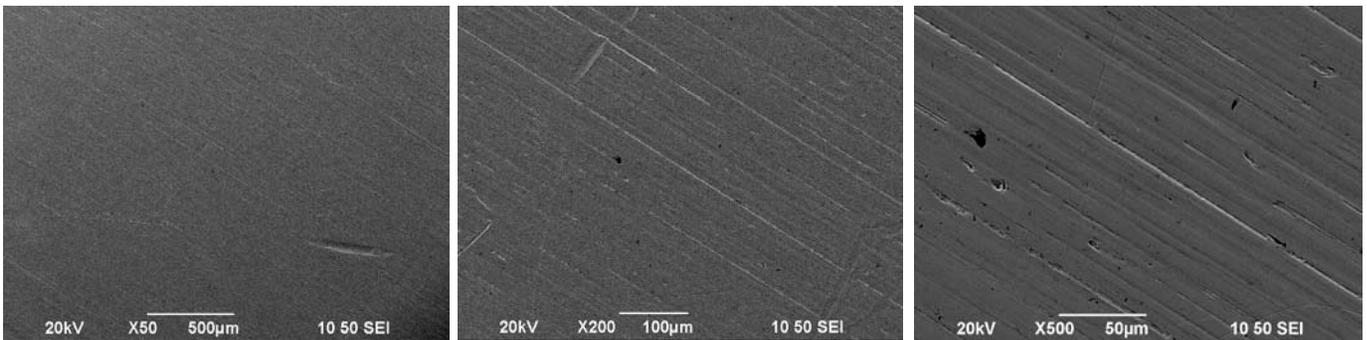




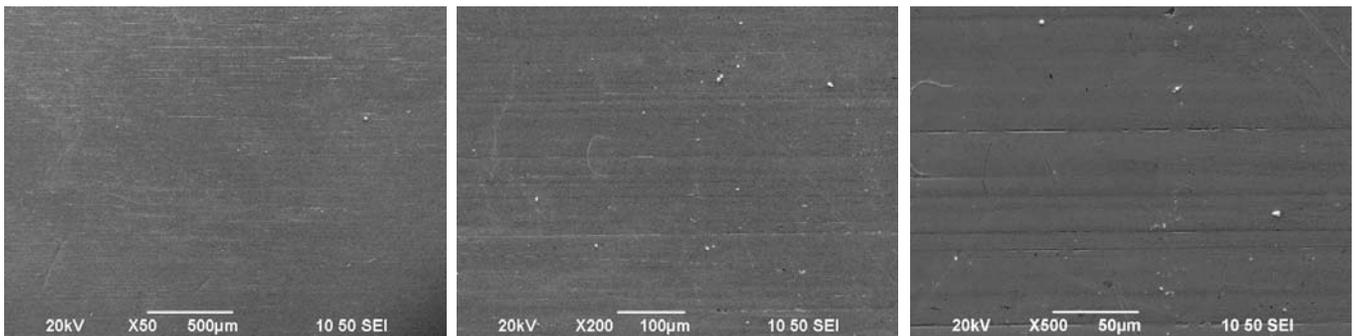
Muestra 11 3/3/11



Muestra 11 17/05/11

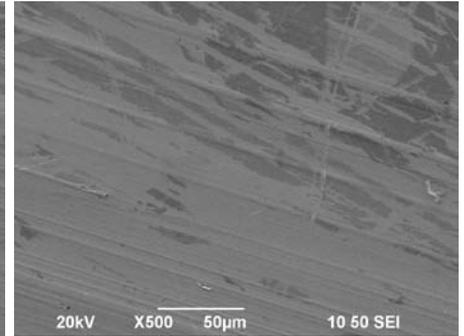
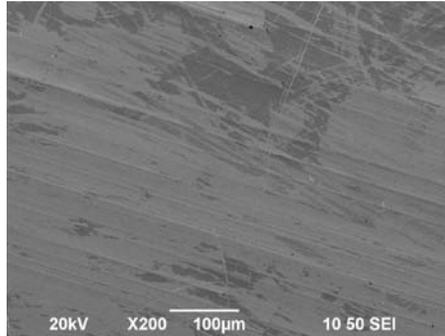
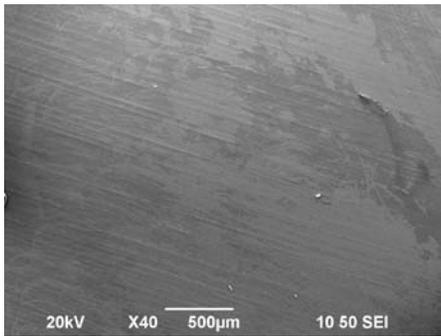


M11-C

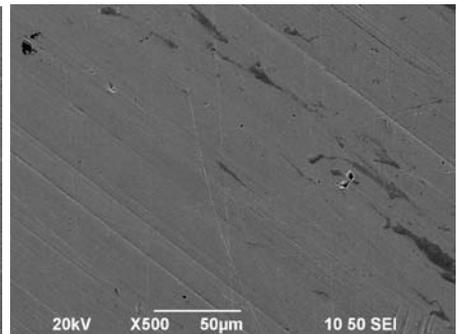
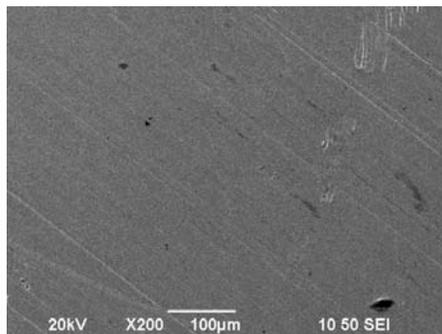
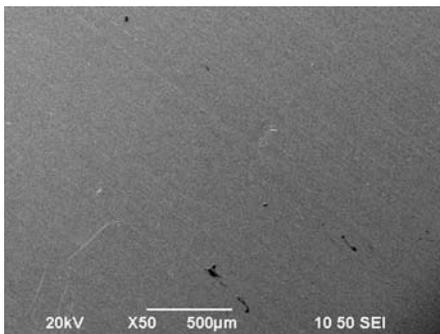




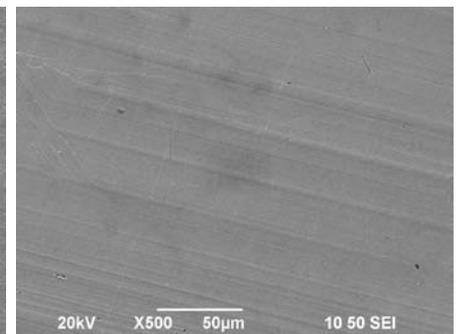
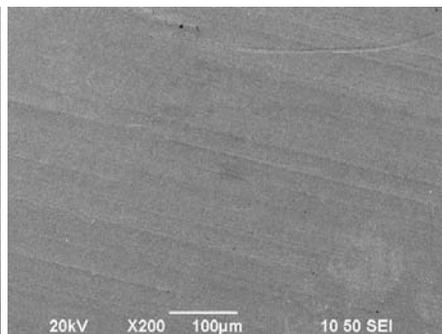
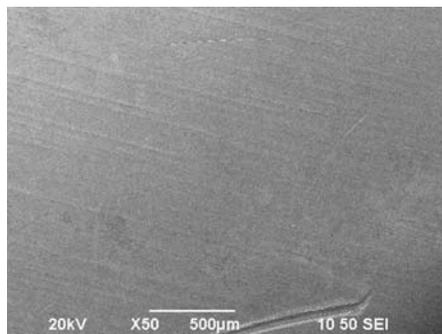
Muestra 12 3/3/11



Muestra 12 17/05/11

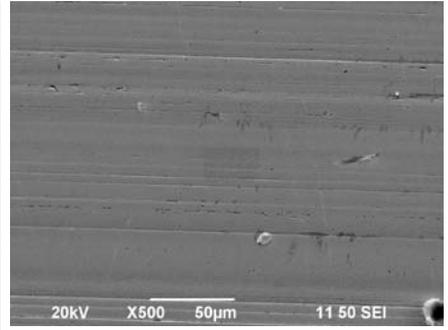
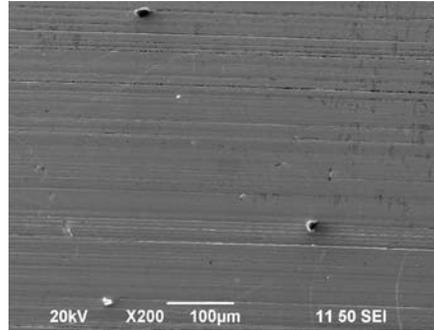
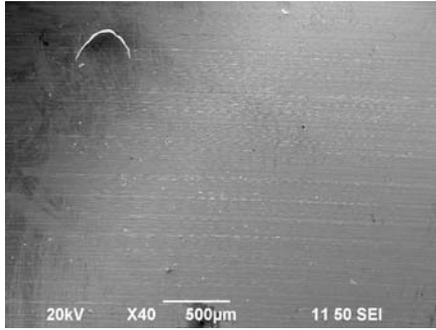


M12-C

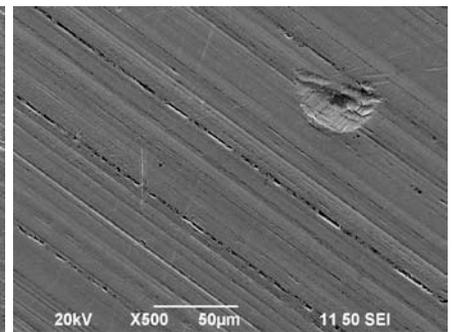
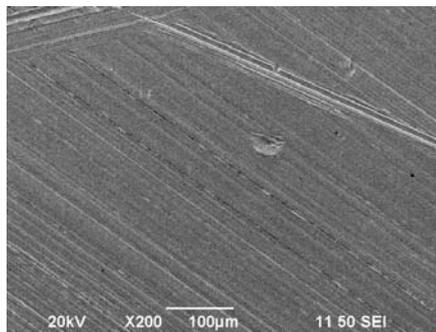
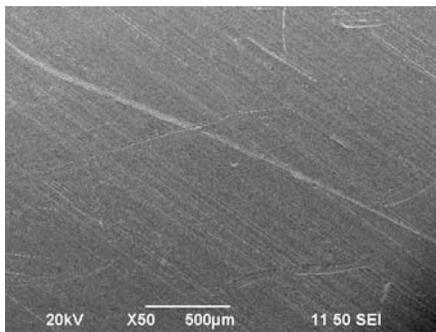




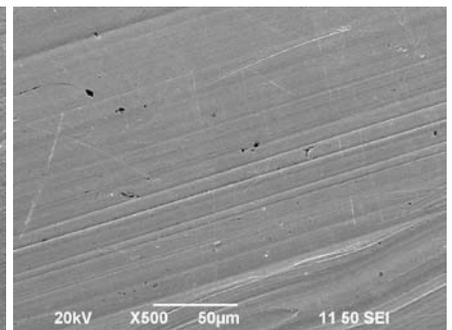
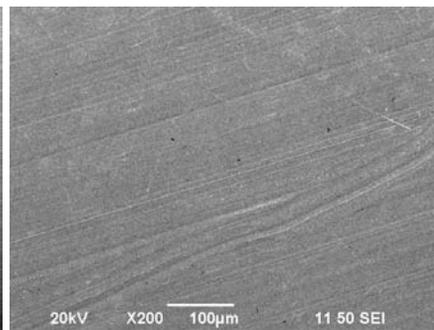
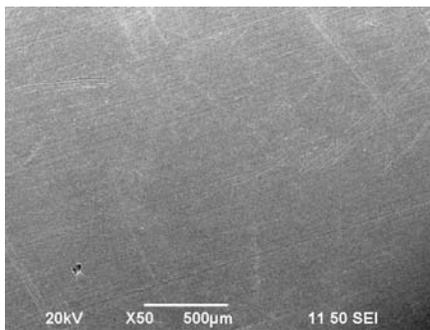
Muestra 13 3/3/11



Muestra 13 17/05/11



M13-C





## Anexo 11.8



Foto de probetas después de prueba de corrosión donde se indican con las flechas de color verde las muestras con cambio de color y las de color azul con pérdida de brillo.



## Anexo 11.9

### Anova de Elongación

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 % Elongación

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	17.25	5	3.45	10.59	0.0037	significant
A-NPs	7.93	1	7.93	24.33	0.0017	
B-Plata	3.87	1	3.87	11.88	0.0107	
AB	2.18	1	2.18	6.68	0.0362	
A <sup>2</sup>	1.50	1	1.50	4.61	0.0689	
B <sup>2</sup>	2.19	1	2.19	6.74	0.0357	
Residual	2.28	7	0.33			
Lack of Fit	2.06	3	0.69	12.25	0.0175	significant
Pure Error	0.22	4	0.056			
Cor Total	19.53	12				

The Model F-value of 10.59 implies the model is significant. There is only a 0.37% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B, AB, B<sup>2</sup> are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 12.25 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 1.75% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	0.57	R-Squared	0.8832
Mean	8.05	Adj R-Squared	0.7998
C.V. %	7.09	Pred R-Squared	0.2339
PRESS	14.96	Adeq Precision	9.655

The "Pred R-Squared" of 0.2339 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.7998 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 9.655 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	8.68	8.68	1	0.26	8.08	9.28
A-NPs	-0.99	1	0.20	-1.47	-0.52	1.00
B-Plata	-0.70	1	0.20	-1.17	-0.22	1.00
AB	0.73	1	0.28	0.062	1.41	1.00
A <sup>2</sup>	-0.46	1	0.22	-0.97	0.047	1.02
B <sup>2</sup>	-0.56	1	0.22	-1.07	-0.050	1.02

#### Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \% \text{ Elongación} &= \\ &+8.68 \\ &-0.99 * A \end{aligned}$$



---

-0.70	* B
+0.73	* A * B
-0.46	* A <sup>2</sup>
-0.56	* B <sup>2</sup>

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

% Elongación	=
-444.56622	
-1228.57087	* NPs
+1004.69391	* Plata
+1305.31750	* NPs * Plata
-1483.67311	* NPs <sup>2</sup>
-554.54578	* Plata <sup>2</sup>

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.  
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.



## Anexo 11.10

### Anova de Esfuerzo Último

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

**Response 1 Esfuerzo maximo**

**ANOVA for Response Surface Quadratic Model**

**Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	4443.23	5	888.65	4.27	0.0422	significant
A-NPs	152.29	1	152.29	152.29	0.73	0.4206
B-Plata	2898.34	1	2898.34	13.93	0.2187	0.0073
AB	379.72	1	379.72	1.83	0.2187	
A <sup>2</sup>	273.73	1	273.73	1.32	0.2891	
B <sup>2</sup>	812.12	1	812.12	3.90	0.0887	
Residual	1456.37	7	208.05			
Lack of Fit	1353.06	3	451.02	17.46	0.0092	significant
Pure Error	103.31	4	25.83			
Cor Total	5899.60	12				

The Model F-value of 4.27 implies the model is significant. There is only a 4.22% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case B are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 17.46 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.92% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	14.42		R-Squared	0.7531
Mean	170.00	Adj R-Squared	0.5768	
C.V. %	8.48	Pred R-Squared	-0.6662	
PRESS	9829.75	Adeq Precision	5.914	

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 5.914 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Coefficient	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Factor Estimate	df			
Intercept	159.46	1	6.45	174.72
A-NPs -4.35	1	5.09	-16.38	1.00
B-Plata -19.03	1	5.10	-31.09	1.00
AB 9.70	1	7.18	-7.28	1.00
A <sup>2</sup> 6.26	1	5.46	-6.64	1.02
B <sup>2</sup> 10.80	1	5.47	-2.13	1.02

#### Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Esfuerzo maximo} &= \\
 &+159.46 \\
 &-4.35 \quad * A \\
 &-19.03 \quad * B \\
 &+9.70 \quad * A * B \\
 &+6.26 \quad * A^2 \\
 &+10.80 \quad * B^2
 \end{aligned}$$



**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned} \text{Esfuerzo maximo} &= \\ +10890.75567 & \\ -17714.82351 & * \text{ NPs} \\ -21405.53550 & * \text{ Plata} \\ +17243.18616 & * \text{ NPs} * \text{ Plata} \\ +20026.55483 & * \text{ NPs}^2 \\ +10668.20082 & * \text{ Plata}^2 \end{aligned}$$

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.  
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.



## Anexo 11.11

### Anova de Dureza (VHN)

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

**Response 1 Dureza**  
**ANOVA for Response Surface Quadratic Model**  
**Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	2.593E+005	5	51858.53	8.89	0.0061	significant
A-NPs	81100.79	1	81100.79	13.91	0.0074	
B-Plata	25348.04	1	25348.04	4.35	0.0755	
AB	18644.83	1	18644.83	3.20	0.1169	
A <sup>2</sup>	5088.46	1	5088.46	0.87	0.3813	
B <sup>2</sup>	1.342E+005	1	1.342E+005	23.01	0.0020	
Residual	40815.80	7	5830.83			
Lack of Fit	39914.83	3	13304.94	59.07	0.0009	significant
Pure Error	900.96	4	225.24			
Cor Total	3.001E+005	12				

The Model F-value of 8.89 implies the model is significant. There is only a 0.61% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B<sup>2</sup> are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 59.07 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.09% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	76.36	R-Squared	0.8640
Mean	749.02	Adj R-Squared	0.7669
C.V. %	10.19	Pred R-Squared	0.0459
PRESS	2.863E+005	Adeq Precision	8.586

The "Pred R-Squared" of 0.0459 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.7669 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 8.586 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	646.94	1	34.15	566.19	727.69	1.00
A-NPs	100.46	1	26.94	36.76	164.15	1.00
B-Plata	-56.29	1	27.00	-120.13	7.55	1.00
AB	67.97	1	38.01	-21.91	157.84	1.00
A <sup>2</sup>	26.98	1	28.88	-41.32	95.28	1.02
B <sup>2</sup>	138.84	1	28.94	70.40	207.28	1.02

#### Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Dureza} &= \\
 &+646.94 \\
 &+100.46 * A \\
 &-56.29 * B \\
 &+67.97 * A * B
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} &+26.98 && * A^2 \\ &+138.84 && * B^2 \end{aligned}$$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned} \text{Dureza} &= \\ +1.30198\text{E}+005 & \\ -1.14025\text{E}+005 & * \text{NPs} \\ -2.66705\text{E}+005 & * \text{Plata} \\ +1.20828\text{E}+005 & * \text{NPs} * \text{Plata} \\ +86345.84926 & * \text{NPs}^2 \\ +1.37128\text{E}+005 & * \text{Plata}^2 \end{aligned}$$

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.  
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.



## Anexo 11.12

### Anova de Difusividad Térmica

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

**Response 1 Difusividad**

**ANOVA for Response Surface 2FI Model**

**Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model1.68		3	0.56	13.14	0.0012	significant
A-NPs	0.99	1	0.99	23.14	0.0010	
B-Plata	0.033	1	0.033	0.033	0.78	0.3998
AB0.67	0.67	1	0.67	15.75	0.0033	
Residual	0.38	9	0.043			
Lack of Fit	0.30	5	0.060		2.87	0.1648
Pure Error	0.084	4	0.021			not significant
Cor Total	2.06	12				

The Model F-value of 13.14 implies the model is significant. There is only a 0.12% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, AB are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 2.87 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 16.48% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Std. Dev.	0.21	R-Squared	0.8142
Mean1.93		Adj R-Squared	0.7522
C.V. %10.72		Pred R-Squared	0.5150
PRESS1.00		Adeq Precision	13.240

The "Pred R-Squared" of 0.5150 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.7522 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 13.240 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	1.93	1	0.057	1.80	2.06	2.06
A-NPs	0.35	1	0.073	0.19	0.51	1.00
B-Plata	-0.064	1	0.073	-0.23	0.10	1.00
AB0.41	0.41	1	0.10	0.18	0.64	1.00

#### Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \text{Difusividad} &= \\ &+1.93 \\ &+0.35 \quad * A \\ &-0.064 \quad * B \\ &+0.41 \quad * A * B \end{aligned}$$

#### Final Equation in Terms of Actual Factors:



---

Difusividad	=
+20.66966	
-672.32482	* NPs
-20.14545	* Plata
+724.75032	* NPs * Plata

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.  
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.



## Anexo 11.13

### Anova de Pérdida de peso (%)

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

**Response 1 Perdida de Peso**

**ANOVA for Response Surface Reduced Cubic Model**

**Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	0.015	7	2.098E-003	5.55	0.0386	significant
A-NPs	0.000	1	0.000	0.000	1.0000	
B-Plata	7.051E-008	1	7.051E-008	1.867E-004	0.9896	
AB	9.275E-004	1	9.275E-004	2.46	0.1779	
A <sup>2</sup>	3.324E-003	1	3.324E-003	8.80	0.0313	
B <sup>2</sup>	5.338E-004	1	5.338E-004	1.41	0.2879	
A <sup>2</sup> B	2.475E-003	1	2.475E-003	6.55	0.0507	
AB <sup>2</sup>	2.667E-003	1	2.667E-003	7.06	0.0450	
Residual	1.889E-003	5	3.778E-004			
Lack of Fit	1.736E-003	1	1.736E-003	45.38	0.0025	significant
Pure Error	1.530E-004	4	3.825E-005			
Cor Total	0.017	12				

The Model F-value of 5.55 implies the model is significant. There is only a 3.86% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A<sup>2</sup>, AB<sup>2</sup> are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 45.38 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.25% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	0.019	R-Squared	0.8860
Mean	0.031	Adj R-Squared	0.7265
C.V. %	63.08	Pred R-Squared	-5.7201
PRESS	0.11	Adeq Precision	9.370

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 9.370 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Coefficient	Standard	95% CI	95% CI	VIF
Factor Estimate	Error	Low	High	
Intercept	0.012	1	8.692E-003	0.034
A-NPs	0.000	1	-0.025	2.01
B-Plata	1.328E-004	1	-0.025	2.00
AB	-0.015	1	9.711E-003	1.00
A <sup>2</sup>	0.022	1	7.352E-003	1.02
B <sup>2</sup>	8.757E-003	1	-0.010	1.02
A <sup>2</sup> B	0.035	1	-1.479E-004	2.00
AB <sup>2</sup>	-0.036	1	0.014	2.01
			-0.072	
			-1.187E-003	

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**



$$\begin{aligned}
 \text{Pérdida de Peso} &= \\
 +0.012 & \\
 +0.000 & * A \\
 +1.328E-004 & * B \\
 -0.015 & * A * B \\
 +0.022 & * A^2 \\
 +8.757E-003 & * B^2 \\
 +0.035 & * A^2 * B \\
 -0.036 & * A * B^2
 \end{aligned}$$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned}
 \text{Pérdida de Peso} &= \\
 +51.62256 & \\
 -1667.08589 & * \text{NPs} \\
 -110.86275 & * \text{Plata} \\
 +3686.21874 & * \text{NPs} * \text{Plata} \\
 -3278.32604 & * \text{NPs}^2 \\
 +59.54551 & * \text{Plata}^2 \\
 +3505.87897 & * \text{NPs}^2 * \text{Plata} \\
 -2035.84597 & * \text{NPs} * \text{Plata}^2
 \end{aligned}$$

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.  
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.