



**Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto  
Politécnico Nacional**

**Unidad Saltillo**

**“Estudio del comportamiento corrosivo y bioactivo de las  
aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn recubiertas con un  
material vitrocerámico compuesto de Ca/Ti/Si, obtenido mediante  
la técnica de sol-gel.”**

Tesis que presenta:

**I.Q. Erick Fernando Sánchez Galindo**

Para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias**

En la especialidad de:

**Ingeniería Metalúrgica**

Directores de la Tesis:

**Dr. José Concepción Escobedo Bocado**

**Dra. Dora Alicia Cortés Hernández**

## DEDICATORIA

*A mi madre, a mis hermanas,  
a Janitzia y a Eva quienes  
siempre han sido mi mayor  
inspiración y fortaleza.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco mucho a mis asesores el Dr. José C. Escobedo Bocardo y a la Dra. Dora Alicia Cortés Hernández, quienes me brindaron su apoyo, confianza, consejos y todo lo necesario para poder concluir el proyecto de tesis, además de siempre estar al pendiente mío; al CINVESTAV Unidad Saltillo por brindarme la oportunidad de seguir adelante con mis estudios y a CONAHCYT por otorgarme la beca con la cuál pude solventar mi estancia en Ramos Arizpe, Coah. A todos mis maestros de la maestría ya que cada uno de ellos me enseñó algo importante que apliqué durante mi proyecto de investigación.

Al Dr. Luis González, al Dr. Eddie López y a su estudiante de doctorado Fernanda del Departamento de Cerámicos, por tenerme la confianza y permitirme utilizar su laboratorio, así como el equipo de inmersión y las pulidoras. A la Dra. Esther Sánchez del Departamento de Sustentabilidad por prestarme la parrilla de agitación cuando más lo necesitaba.

Al Dr. Alex Santiago, no tengo las palabras suficientes para agradecerte todo lo que me apoyaste y enseñaste a lo largo de este periodo.

Agradezco de manera muy especial al M.C. Salomón Peralta, a Marco Ponce y a Jorge Carmona por todo su apoyo, consejos y por brindarme su amistad desde el momento que nos conocimos.

A todos mis compañeros de generación que de alguna forma u otra me apoyaron durante el desarrollo experimental de mi proyecto de tesis.

Al M.C. Pedro Alan Ochoa Ríos quien desde la carrera me ha brindado su amistad y de no ser por él nunca habría llegado al CINVESTAV Unidad Saltillo, muchas gracias, Alan por todos tus consejos, por escucharme, levantarme en los momentos difíciles que he tenido durante este tiempo, por las risas y borracheras. De verdad muchas gracias, amigo.

A la Dra. Rosalba Fuentes y al Dr. Andrés Dector, por su confianza y recomendación.

Finalmente agradezco a todas esas personas que siempre, de alguna forma u otra, han estado al pendiente de mí y me han demostrado su cariño y confianza: Gema, Anel, Xóchitl, Lupita, Nalle, Chepe, Pancho, Regis, Dania, Dulce, Dunia, Taty, Enock, Moisés, Sergio, a toda mi familia y a Dios.

*“Estudio del comportamiento corrosivo y bioactivo de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn recubiertas con un material vitrocerámico compuesto de Ca/Ti/Si, obtenido mediante la técnica de sol-gel.”*

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se estudió la bioactividad y la velocidad de corrosión en FFS (fluido fisiológico simulado K-9) de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn recubiertas con un material vitrocerámico compuesto de calcita y perovskita. A las aleaciones se les aplicó un tratamiento térmico (solubilizado, temple en agua y envejecido con enfriamiento natural) y un ataque con HF 12% antes de recubrirlas con un material vitrocerámico a base de Ca/Ti/Si obtenido mediante la técnica de sol-gel mixta.

Las simulaciones de la reacción química para la obtención de titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) utilizando el paquete computacional *FactSage*® indicaron que a las condiciones empleadas no se formaría titanita ni wollastonita y que se favorecería la formación de la fase bioactiva dióxido ( $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ). Sin embargo, luego de realizar la síntesis por sol-gel y el tratamiento térmico (500°C, 4h), se obtuvo un vitrocerámico donde se identificó la fase perovskita, la cual es bioactiva, además de la fase calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Las aleaciones estudiadas presentaron una mejor resistencia a la corrosión que el magnesio puro al estar sumergidas en FFS, disminuyendo su velocidad de corrosión a 0.03 mm/año para la aleación binaria recubierta y 0.01 mm/año para la aleación ternaria recubierta, con respecto a la del magnesio puro de 0.31 mm/año. La morfología de los compuestos ricos en Ca y P formados en la superficie de las aleaciones recubiertas después de su inmersión en FFS es similar a la correspondiente a los sistemas bioactivos existentes, con una relación atómica Ca/P cercana a 1.39. Esta relación es menor que la relación teórica de la HA (1.67), lo cual se atribuye a que los iones de Ca son parcialmente sustituidos por iones de Mg en la estructura del compuesto rico en Ca y P formado.

*“Study of the corrosive and bioactive performance of the Mg-1Mn and Mg-0.99Ga-0.2Mn alloys coated with a glass-ceramic material of Ca/Ti/Si synthesized by the sol-gel process.”*

#### **ABSTRACT**

In this work, bioactivity and corrosion rate in SBF (K-9 simulated body fluid) of the Mg-1Mn and Mg-0.99Ga-0.2Mn alloys coated with a calcite/perovskite glass-ceramic, were studied. Previously to the coating, a heat treatment was applied to the alloys (solubilization, quenching and aging) followed by a chemical attack with HF 12%.

Simulations of the chemical reaction for obtaining titanite ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) using the *FactSage*® software indicated that under the conditions used neither titanite nor wollastonite may form and that the formation of the diopside ( $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ) bioactive phase may be favored. However, after carrying out the sol-gel synthesis and heat treatment (500°C, 4h), a glass-ceramic was obtained where the perovskite phase was identified, which is bioactive, in addition to the calcite phase ( $\text{CaCO}_3$ ). The studied alloys presented better corrosion resistance than that of pure magnesium when immersed in SBF, decreasing their corrosion rate down to 0.03 mm/year for the coated binary alloy and down to 0.01 mm/year for the coated ternary alloy, with respect to the pure magnesium of 0.31 mm/year. The morphology of the Ca, P-rich compounds formed on the surface of the coated alloys after immersion in SBF is similar to that corresponding to the existing bioactive systems, with a Ca/P atomic ratio close to 1.39. This ratio is lower than the theoretical ratio of HA (1.67), which is attributed to the fact that the Ca ions are partially replaced by Mg ions in the structure of the formed Ca, P-rich compound.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS .....	2
JUSTIFICACIÓN .....	2
OBJETIVOS.....	3
GENERAL .....	3
PARTICULARES .....	3
Capítulo 1.....	4
Estado del arte .....	4
1.1. El magnesio .....	4
1.1.1. Aplicaciones del magnesio .....	5
1.2. El magnesio como metal bioactivo y biodegradable.....	6
1.2.1. Aleaciones biocompatibles y biodegradables del magnesio .....	7
1.3. Corrosión del magnesio dentro del cuerpo .....	10
1.4. Modulación de la velocidad de corrosión del magnesio .....	11
1.5. El proceso sol-gel .....	18
1.5.1. Recubrimientos vitrocerámicos obtenidos mediante la técnica del sol-gel .....	20
Capítulo 2.....	23
Metodología experimental .....	23
2.1. Obtención de los sustratos metálicos .....	23
2.1.1. Determinación de la cantidad de magnesio y elementos aleantes .....	23
2.1.2. Obtención de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn.....	28
2.1.3. Obtención, limpieza y preparación de las probetas .....	30
2.2. Recubrimiento de los sustratos metálicos .....	30
2.2.1. Síntesis del material de recubrimiento mediante la técnica sol-gel.....	31
2.2.2. Recubrimiento de las probetas .....	33
2.3. Pruebas in vitro de los recubrimientos.....	33
2.3.1. Determinación de la velocidad de corrosión .....	34
2.3.2. Determinación de la bioactividad .....	35
Capítulo 3.....	36
Resultados y discusión .....	36
3. 3.1. Sustratos metálicos.....	36

3.1.1.	Cantidad de magnesio y elementos aleantes .....	36
3.1.2.	Aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn .....	36
3.1.3.	Preparación de las probetas .....	38
3.2.	Recubrimiento de los sustratos metálicos .....	42
3.2.1.	Recubrimiento obtenido mediante la técnica sol-gel .....	42
3.2.2.	Probetas recubiertas .....	48
3.3.	Evaluación <i>in vitro</i> de los recubrimientos .....	52
3.3.1.	Velocidad de corrosión.....	53
3.3.2.	Bioactividad .....	58
CONCLUSIONES.....		62
PERSPECTIVAS .....		64
BIBLIOGRAFÍA.....		65

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Rutas y productos del proceso sol-gel.....	19
Figura 2	Dimensiones de las probetas.....	23
Figura 3	Dimensiones de los moldes metálicos.....	25
Figura 4	Esquema general de la técnica de fusión en horno de inducción y vaciado en molde metálico a) Carga, b) Fusión y c) Vaciado.....	28
Figura 5	Proceso de preparación del crisol de grafito.....	29
Figura 6	Diagrama del flujo del proceso de limpieza, tratamientos térmicos y ataque ácido de las probetas.....	31
Figura 7	Diagrama del proceso de síntesis del material de recubrimiento mediante la técnica sol-gel.....	32
Figura 8	Materiales utilizados para la obtención de las aleaciones: a) Mg-1Mn y b) Mg-0.99Ga-0.2Mn.....	36
Figura 9	a) Montaje general del sistema para llevar a cabo la fusión; b) Crisol al rojo vivo cargado con los materiales necesarios para obtener las aleaciones y, c) Moldes metálicos llenos con el metal líquido.....	37
Figura 10	Lingotes obtenidos de las aleaciones a) Mg-1Mn y b) Mg-0.99Ga-0.2Mn; c) resultados del análisis químico mediante ICP de los lingotes de la aleación Mg-1Mn; d) resultados del análisis químico mediante ICP de los lingotes de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn y, e) composición química de elementos secundarios presentes en M1 lingote de Mg puro, M2 lingotes de la aleación Mg-1Mn y M3 lingotes de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn.....	38
Figura 11	Probetas recién cortadas vs. probetas al finalizar la etapa de pulido.....	39
Figura 12	Micrografía óptica a 50X la cual muestra la microestructura de la aleación binaria Mg-1Mn antes (izquierda) y después (derecha) de haber recibido el tratamiento térmico de solubilizado y envejecido.....	40
Figura 13	Micrografía óptica a 50X la cual muestra la microestructura de la aleación ternaria Mg-0.99Ga-0.2Mn antes (izquierda) y después (derecha) de	



	haber recibido el tratamiento térmico de solubilizado y envejecido.....	40
Figura 14	Cantidad de titanita, wollastonita y dióxido obtenidos en los diferentes sistemas utilizados para llevar a cabo las simulaciones termodinámicas en HSC Chemistry 6.0.....	43
Figura 15	Influencia de la temperatura del tratamiento térmico sobre la obtención de la fase titanita.....	44
Figura 16	Resultado del análisis termogravimétrico TGA/DTA realizado al material sintetizado de acuerdo a la Ec. 18.....	45
Figura 17	Patrón DRX del material sintetizado de acuerdo a la Ec, 18, tratado térmicamente a 500°C por 4 horas.....	46
Figura 18	Cantidad de la fase dióxido obtenida en los diferentes sistemas utilizados para la simulación termodinámica.....	47
Figura 19	Sol obtenido mediante la técnica sol-gel siguiendo la ruta de síntesis establecida en la Ec. 14.....	47
Figura 20	Equipo WPTL6-0.01 DIP COATER y probeta siendo sumergida en el sol para ser recubierta.....	48
Figura 21	Probetas antes (a) y después (b) de ser recubiertas con el sol sintetizado siguiendo la Ec.14.....	49
Figura 22	Patrón DRX del material de recubrimiento tratado térmicamente a 500°C por 4 horas.....	49
Figura 23	Micrografías ópticas a 50X del Mg puro: a) después de la limpieza y b) después del ataque ácido con HF 12%.....	50
Figura 24	Micrografías ópticas a 50X de la aleación Mg-1Mn: a) después de la limpieza, b) después del ataque ácido con HF 12%, c) después del recubrimiento y posterior tratamiento térmico del recubrimiento y d) zonas sin recubrimiento.....	50

Figura 25	Micrografías ópticas a 50X de la aleación Mg-1Mn: a) después de la limpieza, b) después del ataque ácido con HF 12%, c) después del recubrimiento y posterior tratamiento térmico del recubrimiento y d) zonas sin recubrimiento.....	51
Figura 26	Velocidad de corrosión de los sustratos estudiados después de su inmersión en FFS por 1, 3, 5, 7, 14 y 30 días.....	54
Figura 27	Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-1Mn atacadas con HF 12% después de su inmersión en FFS.....	55
Figura 28	Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-1Mn atacadas con HF 12% y tratadas térmicamente después de su inmersión en FFS.....	55
Figura 29	Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn atacadas con HF 12% después de su inmersión en FFS.....	56
Figura 30	Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn atacadas con HF 12% y tratadas térmicamente después de su inmersión en FFS.....	56
Figura 31	Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-1Mn atacadas con HF 12%, tratadas térmicamente y recubiertas con el material vitrocerámico después de su inmersión en FFS.....	57
Figura 32	Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn atacadas con HF 12%, tratadas térmicamente y recubiertas con el material vitrocerámico después de su inmersión en FFS.....	57
Figura 33	Micrografías de las probetas de la aleación Mg-1Mn después de 1 y 3 días de inmersión en FFS.....	58
Figura 34	Micrografías de las probetas de la aleación Mg-1Mn después de 5 y 7 días de inmersión en FFS.....	58
Figura 35	Micrografías de las probetas de la aleación Mg-1Mn después de 14 y 30 días de inmersión en FFS.....	59
Figura 36	Micrografías de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn después de 1 y 3 días de inmersión en FFS.....	59

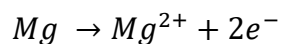
Figura 37	Micrografías de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn después de 5 y 7 días de inmersión en FFS.....	60
Figura 38	Micrografías de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn después de 14 y 30 días de inmersión en FFS.....	60
Figura 39	Resultados de los espectros por EDS de la superficie de la probeta correspondiente de a aleación Mg-1Mn.....	60
Figura 40	Resultados de los espectros por EDS de la superficie de la probeta correspondiente a la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn.....	61
Figura 41	Patrón DRX de los precipitados obtenidos en las superficies de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn.....	61

## ÍNDICE DE TABLAS

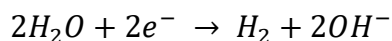
Tabla 1	Propiedades del magnesio.....	4
Tabla 2	Propiedades mecánicas y efectos negativos a la salud de los principales elementos aleantes del Mg.....	9
Tabla 3	Tratamientos térmicos del Mg y sus aleaciones establecidos en la ASTM..	13
Tabla 4	Orden y cantidad de los reactivos necesarios para preparar el FFS.....	34
Tabla 5	Identificación, condiciones y números de probetas para los blancos utilizados.....	41
Tabla 6	Comparativa de la cantidad de Mg que reaccionó para formar la capa protectora $MgF_2/Mg(OH)F$ y la cantidad de Mg que se perdió en la solución ácida.....	41
Tabla 7	Cantidad de Mg, Mn y Ga que reaccionan con el material de recubrimiento durante el tratamiento térmico .....	43
Tabla 8	Cantidad de FFS necesario para llevar a cabo las pruebas de bioactividad y corrosión.....	53

## ECUACIONES

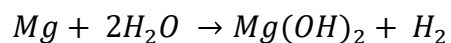
Ecuación 1: Reacción de oxidación del magnesio



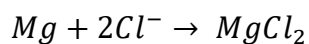
Ecuación 2: Reacción de reducción del agua



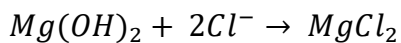
Ecuación 3: Reacción REDOX del sistema magnesio/agua



Ecuación 4: Reacción de formación del cloruro de magnesio (ruta 1)



Ecuación 5: Reacción de formación del cloruro de magnesio (ruta 2)



Ecuación 6: Volumen de probeta

$$V_{probeta} = l^2e$$

donde:

$V_{probeta} \rightarrow$  Volumen de probeta [ $cm^3$ ]

$l \rightarrow$  Lado de la probeta [ $cm$ ]

$e \rightarrow$  Espesor de probeta [ $cm$ ]

Ecuación 7: Masa de magnesio en cada probeta

$$m_{Mg} = \rho_{Mg} V_{probeta}$$

donde:

$m_{Mg}$  → Masa de magnesio [g]

$\rho_{Mg}$  → Densidad del magnesio  $\left[1.74 \frac{g}{cm^3}\right]$

$V_{probeta}$  → Volumen de probeta [ $cm^3$ ]

Ecuación 8: Masa total de magnesio necesario para cada aleación

$$m_T = n_{probetas} m_{Mg} + p$$

donde:

$m_T$  → Masa total de magnesio [g]

$n_{probetas}$  → Número de probetas requeridas

$m_{Mg}$  → Masa de magnesio [g]

$p$  → Porcentaje extra [50%]

Ecuación 9: Capacidad total de los moldes metálicos

$$V_{molde} = \pi r^2 h$$

donde:

$V_{molde}$  → Volumen del molde [ $cm^3$ ]

$r$  → Radio del molde [cm]

$h$  → Altura del molde [cm]

Ecuación 10: Cantidad de manganeso necesario para la obtención de la aleación Mg-1Mn

$$m_{Mn} = 0.01 m_{Mg}$$

donde:

$m_{Mn} \rightarrow$  Masa de manganeso [g]

$m_{Mg} \rightarrow$  Masa de magnesio [g]

Ecuación 11: Cantidad de cloruro de manganeso necesario para la obtención de la aleación Mg-1Mn

$$m_{MnCl_2} = 4.15g \text{ Mn} \left( \frac{1 \text{ mol Mn}}{54.49 \text{ g Mn}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol MnCl}_2}{1 \text{ mol Mn}} \right) \left( \frac{125.84 \text{ g MnCl}_2}{1 \text{ mol MnCl}_2} \right) + 75\%$$

donde:

$m_{MnCl_2} \rightarrow$  Masa de cloruro de manganeso [g]

Ecuación 12: Cantidad de galio necesario para la obtención de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn

$$m_{Ga} = 0.0099m_{Mg} + 10\%$$

donde:

$m_{Ga} \rightarrow$  Masa de galio [g]

$m_{Mg} \rightarrow$  Masa de magnesio [g]

Ecuación 13: Cantidad de manganeso necesario para la obtención de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn

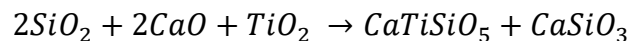
$$m_{Mn} = 0.002m_{Mg}$$

donde:

$m_{Mn} \rightarrow$  Masa de manganeso [g]

$m_{Mg} \rightarrow$  Masa de Magnesio [g]

Ecuación 14: Reacción de formación de la titanita



Ecuación 15: Volumen de FFS requerido para la determinación de la velocidad de corrosión y bioactividad

$$V_{SBF} = 0.20 \left[ \frac{mL}{mm^2} \right] S_a$$

donde:

$V_{SBF} \rightarrow$  Volumen de FFS [mL]

$S_a \rightarrow$  Área aparente expuesta [mm<sup>2</sup>]

Ecuación 16: Velocidad de corrosión

$$C_r = \frac{8.76 \times 10^4 * W_l}{S_{ac} * t * \rho_{Mg}}$$

donde:

$C_r \rightarrow$  Velocidad de corrosión  $\left[ \frac{mm}{año} \right]$

$W_l \rightarrow$  Pérdida de peso [g]

$S_{ac} \rightarrow$  Área aparente expuesta [cm<sup>2</sup>]

$t \rightarrow$  Tiempo de inmersión [h]

$\rho_{Mg} \rightarrow$  Densidad del magnesio  $\left[ 1.74 \frac{g}{cm^3} \right]$

Ecuación 17: Pérdida de peso

$$W_l = \frac{W_{bi} - W_{ac}}{S_a}$$

donde:

$W_l \rightarrow$  Pérdida de peso [g]

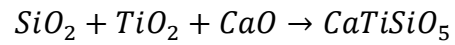
$W_{bi} \rightarrow$  Peso de la probeta antes de ser sumergida [g]

$W_{ac} \rightarrow$  Peso de la probeta después de ser lavada [g]

$S_a \rightarrow$  Área aparente expuesta [mm<sup>2</sup>]



Ecuación 18: Reacción de síntesis de la titanita



Ecuación 19: Área aparente expuesta

$$S_a = 2[(la) + (le) + (ae)]$$

donde:

$S_a \rightarrow$  Área aparente expuesta [ $mm^2$ ]

$l \rightarrow$  Lado de la probeta [ $mm$ ]

$a \rightarrow$  Ancho de la probeta [ $mm$ ]

$e \rightarrow$  Espesor de la probeta [ $mm$ ]

## **GLOSARIO**

ADN – Ácido desoxirribonucleico.

Ag – Plata.

Al – Aluminio.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – Alcohol etílico.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> – Acetilacetona.

Ca – Calcio.

CaCl<sub>2</sub> – Cloruro de calcio.

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Nitrato de calcio.

CaO – Óxido de calcio.

CaSiO<sub>3</sub> – Wollastonita.

CaTiSiO<sub>5</sub> – Titanita.

Cl<sup>-</sup> – Ion cloruro.

Cu – Cobre.

DRX – Difracción de rayos X.

EDAX – Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva.

e<sup>-</sup> – Electrón.

Fe – Hierro.

FFS – Fluido fisiológico simulado.

Ga – Galio.

GPTMS – Glicidoxipropiltrimetoxisilano.

HNO<sub>3</sub> – Ácido nítrico.

H<sub>2</sub> – Hidrógeno molecular.

H<sub>2</sub>O – Agua.

H<sub>2</sub>Odi – Agua desionizada.

HF – Ácido fluorhídrico.

IBAD – Deposición de iones mediante haz de iones asistida.

Li – Litio.

MEB – Microscopía electrónica de barrido.

Mg – Magnesio.

MgCl<sub>2</sub> – Cloruro de magnesio.

MgF<sub>2</sub> – Fluoruro de magnesio.

MgO – Óxido de magnesio.

Mg(OH)<sub>2</sub> – Hidróxido de magnesio.

Mn – Manganeseo.

NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – Fosfato monosódico.

Na<sub>2</sub>O – Óxido de sodio.

Ni – Níquel.

O – Oxígeno.

OH<sup>-</sup> – Hidroxilo.

P – Fósforo.

PGA – Ácido poliglicólico.

pH – Potencial de hidrógeno.

PLA – Ácido poliláctico.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Óxido de fósforo.

RC – Rampa de calentamiento.

Si – Silicio.

SiC – Silicio-Carbono.

SiO<sub>2</sub> – Óxido de silicio.

Sr – Estroncio.

*Stent* – Tubo pequeño expandible hecho de malla metálica que se coloca en los vasos sanguíneos o arterias que se han cerrado con el fin de reabrirlo.

TEOS – Tetraetilo de ortosilicato.

Ti – Titanio.

TiO<sub>2</sub> – Óxido de titanio.

Ti(OBu)<sub>4</sub> – Butóxido de titanio.

TR – Tierras raras.

TRIS – Triaminometano.

UMA – Unidad de masa atómica.

Y – Itrio.

Zn – Zinc.

Zr – Circonio.

% e.p. – Porcentaje en peso.

## INTRODUCCIÓN

Un biomaterial es cualquier material, superficie o estructura que interaccione con un sistema biológico con la finalidad de reemplazar, mejorar y/o soportar una zona dañada. Su obtención puede ser de manera natural o mediante síntesis en un laboratorio utilizando componentes metálicos, poliméricos, cerámicos o una combinación de los anteriores. En la actualidad los biomateriales son definidos como una sustancia que ha sido diseñada para que de manera individual o como componente de un sistema más complejo, sea utilizada en el apoyo de cualquier procedimiento ya sea de diagnóstico o terapéutico mediante la interacción del material con los componentes del sistema vivo en el que se encuentra. Los biomateriales pueden ser agrupados en tres grandes grupos dependiendo de su naturaleza: i) los de origen polimérico como el ácido poliglicólico (PGA) y el ácido poliláctico (PLA), ii) los cerámicos (wollastonita, perovskita, etc.), vítreos (biovidrio 45S5) y la combinación de ambos; y iii) los metálicos como los aceros inoxidables, el titanio y el magnesio (Zheng *et al.* 2014).

El estudio del magnesio, así como de sus aleaciones, ha tenido una gran importancia en los últimos años debido a su uso como implantes biomédicos biodegradables. El principal reto que se tiene al trabajar con este metal es que presenta una alta actividad química, característica de los metales alcalinotérreos, lo que provoca que, al entrar en contacto con los fluidos fisiológicos del cuerpo, éste reaccione de manera acelerada con los iones presentes en el cuerpo provocando la disminución de las propiedades mecánicas y la formación acelerada de hidrógeno gaseoso (Carboneras *et al.* 2011). Con el fin de modular la velocidad de degradación del Mg se han propuesto diversos métodos entre los que destacan las aleaciones (Al, Ag, Mn, Zn, Zr, Ca, Sr y Li) y los métodos de modificación de la superficie como lo son los tratamientos mecánicos, los tratamientos físicos y los tratamientos químicos. Dentro de los tratamientos químicos de la superficie del Mg, así como de sus aleaciones, los recubrimientos son los más estudiados ya que, dependiendo de la naturaleza del recubrimiento, no solo la cinética de corrosión puede ser disminuida, sino también se pueden mejorar las propiedades mecánicas y bioactivas (Wu *et al.* 2013). Se plantea entonces la posibilidad de sintetizar un recubrimiento, obtenido mediante el método sol-gel, capaz de disminuir la velocidad de corrosión de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn, además de mejorar sus propiedades bioactivas.

## **HIPÓTESIS**

Es posible modular la velocidad de corrosión y mantener la bioactividad *in vitro* de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn al ser recubiertas, mediante inmersión simple, con un material vítreo a base de Ca/Ti/Si obtenido mediante la técnica de sol-gel.

## **JUSTIFICACIÓN**

Un metal biodegradable se puede definir como aquel metal del cual se espera una corrosión gradual *in vivo*, capaz de generar una respuesta apropiada o benéfica para el portador. Después de haber conseguido la recuperación del tejido el metal debe de disolverse por completo sin dejar residuos ni provocar efectos negativos en el organismo (Huafang *et al.* 2014).

El magnesio en un metal biodegradable que ha demostrado tener un buen desempeño en aplicaciones biomédicas debido a su bioactividad, reabsorción y hasta el momento, no hay evidencia de que sea tóxico para el cuerpo humano (Dou *et al.* 2013). Existen dos limitantes al estar trabajando con el Mg y sus aleaciones, la primera es la alta actividad del magnesio, lo que se ve reflejado en el efecto galvánico que tiene el metal al entrar en contacto con los fluidos fisiológicos del cuerpo, provocando una cinética de corrosión muy alta, la cual compromete las propiedades mecánicas de la pieza implantada y, la segunda, es formación acelerada de hidrógeno, esto último produce un “efecto globo” (Brunello 2019) en la zona del implante perjudicando la recuperación del tejido y afectando los procesos biológicos dependientes del pH debido a la alta concentración del gas alrededor del implante (Carboneras *et al.* 2011). Otra limitante que se debe tener en cuenta al trabajar con el magnesio y sus aleaciones es el bajo punto de fusión que tiene el Mg (650°C) ya que, al tratar de utilizar recubrimientos completamente cerámicos, éstos requieren de un tratamiento térmico a temperaturas superiores para poder cristalizarse ( $T > 900^{\circ}\text{C}$ ).

Derivado de lo anterior, se plantea modular la velocidad de corrosión de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn mediante el recubrimiento de éstas con un vitrocerámico bioactivo a base de Ca/Ti/Si sintetizado mediante sol-gel.

## **OBJETIVOS**

### **GENERAL**

Estudiar el efecto que tiene un recubrimiento vitrocerámico a base de Ca/Ti/Si obtenido mediante la técnica de sol-gel sobre las propiedades bioactivas y la modulación de la velocidad de corrosión de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn.

### **PARTICULARES**

- Realizar un estudio termodinámico para encontrar las condiciones experimentales en las cuales se dé la formación de la fase dióxido, observar la posible presencia de la titanita y la posible formación de la wollastonita en el material con el cual serán recubiertas las aleaciones propuestas.
- Obtener las aleaciones mediante la fusión de los materiales en horno de inducción y mediante la técnica de vaciado en molde metálico.
- Sintetizar el material de recubrimiento vitrocerámico por la técnica de sol-gel.
- Determinar los parámetros apropiados para la correcta aplicación del recubrimiento obtenido mediante la técnica de sol-gel: velocidad de inmersión/extracción de las probetas, tiempo de inmersión y número de capas a aplicar.
- Recubrir los sustratos metálicos utilizando la técnica de inmersión simple.
- Tratar térmicamente las probetas recubiertas y analizar la composición química del material de recubrimiento obtenido.
- Determinar la velocidad de corrosión y la bioactividad *in vitro* de las aleaciones propuestas con y sin recubrimiento.

# Capítulo 1

## Estado del arte

### 1.1. El magnesio

El magnesio es un elemento químico metálico muy ligero de color plateado, se representa con el símbolo Mg, su número atómico es el 12 y tiene un peso atómico de 24.305UMA. Se encuentra ubicado dentro de la tabla periódica en el tercer periodo del grupo IIA o grupo de los alcalinotérreos. En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades del magnesio.

Tabla 1. Propiedades del magnesio (Fuente: Peralta J.S. 2021).

Propiedades térmicas			Propiedades mecánicas	
Punto de fusión	650	°C	Esfuerzo de cedencia	55 MPa
Punto de ebullición	1 090	°C	Resistencia máx. a la tensión	167 MPa
Calor de fusión	8.7	kJ/mol	Porcentaje de elongación	18 %
Calor de vaporización	128	kJ/mol	Propiedades eléctricas y magnéticas	
Calor específico (sólido)			Tipo eléctrico	Conductor
a 20°C	1 030	J/kg·K	Conductividad eléctrica	2.3x10 <sup>7</sup> S/m
a 600°C	1 178	J/kg·K	Resistividad a 20°C	4.40x10 <sup>-8</sup> Ω·m
Conductividad térmica			Tipo magnético	Paramagnético
a 20°C	160	W/m·K	Propiedades electroquímicas	
a 400°C	130 - 143	W/m·K	Valencia	(+2)
Expansión térmica lineal			Electronegatividad	1.31
a 20°C	24.8x10 <sup>-6</sup>	K <sup>-1</sup>	Configuración electrónica	[Ne]3s <sup>2</sup>
Propiedades físicas			Potencial estándar de reducción (vs SHE)	-2.372 V
Densidad			Propiedades nucleares	
a 20°C	1.74	g/cm <sup>3</sup>	Tiempo de vida	Estable
a 650°C (sólido)	1.65	g/cm <sup>3</sup>	Dimensiones atómicas y estructura	
a 650°C (líquido)	1.58	g/cm <sup>3</sup>	Radio atómico	0.160 nm
Cambio de volumen durante la solidificación	4.43	%	Radio covalente	0.136 nm
Cambio de volumen durante el enfriamiento hasta 20°C	5.45	%	Estructura cristalina	HCP
Módulo elástico	45	GPa	Constantes de red	a = 3.21 Å b = 5.21 Å
Módulo de corte	17	GPa	Nombre del grupo espacial	P63/mmc
Coefficiente de Poisson	0.29		Número del grupo espacial	194



Dentro de los elementos que conforman la corteza terrestre el magnesio es el séptimo elemento y el tercer metal estructural más abundante (2.3%) de la corteza terrestre, siendo superado por el aluminio (8.2%) y el hierro (5.6%) Las principales fuentes naturales de magnesio son los minerales rocosos como la dolomita, la magnesita, la olivina y la serpentina; además se encuentra en el agua de mar, salmueras subterráneas y lechos salinos (Zheng 2016). Las ventajas de usar magnesio son numerosas e incluyen 1) baja densidad, 2) buena colabilidad, 3) alta resistencia a la tensión y 4) alta disponibilidad (Xu *et al.* 2023).

Al igual que los otros elementos pertenecientes a los metales alcalinotérreos, el magnesio es químicamente muy activo ya que desplaza al hidrógeno del agua en ebullición y un gran número de metales se puede preparar por reducción térmica de sus sales y óxidos; se combina con la mayor parte de los no metales y prácticamente con todos los ácidos. Presenta una muy baja reactividad con la mayoría de los álcalis y con varias sustancias orgánicas como los hidrocarburos, aldehídos, alcoholes, fenoles, aminas, ésteres y la mayor parte de los aceites. También es utilizado como catalizador ya que sirve para promover reacciones orgánicas de condensación, reducción, adición y deshalogenación (Zheng 2016). El magnesio es el cuarto catión mas prevalente en los organismos vivos (en el cuerpo humano: calcio > potasio > sodio > magnesio y está involucrado en diversas reacciones enzimáticas (Oliveira *et al.* 2024).

### **1.1.1. Aplicaciones del magnesio**

El magnesio y sus aleaciones presentan una amplia variedad de aplicaciones agrupadas en cinco grupos principales los cuales están justificados por al menos una de las propiedades del magnesio. El primer grupo corresponde a las aplicaciones del magnesio como metal estructural, esto debido a que el Mg presenta una baja densidad a temperatura ambiente, tal como se mencionó anteriormente, y a que su razón resistencia mecánica/densidad es alta, además tiene buena maquinabilidad y un excelente amortiguamiento. El segundo grupo corresponde a sus aplicaciones metalúrgicas, en el cual el Mg es utilizado como elemento aleante en aleaciones no ferrosas, puede alearse con muchos metales siendo los principales el aluminio, el manganeso, el zirconio, el zinc, el torio y los metales pertenecientes a las tierras raras. El magnesio es utilizado como ánodo de sacrificio debido a su bajo potencial estándar de reducción, siendo ésta la principal aplicación del Mg y sus aleaciones dentro de la electroquímica. Por otra parte, el magnesio tiene aplicaciones en la pirotecnia (cuarto

grupo) en donde los polvos de este metal son empleados para generar luz blanca brillante y además es empleado como iniciador de fuego en botiquines de supervivencia. Finalmente, el quinto grupo, y en el cual se centra este trabajo, es el correspondiente a las aplicaciones médicas, dentro de las cuales se puede encontrar al magnesio y a las aleaciones base magnesio en equipos portátiles, en sillas de ruedas, en *stents* (implantes cardiovasculares) y en implantes que ayuden a la recuperación del tejido óseo dañado (Zheng 2016). Adicionalmente, los metales y aleaciones biodegradables como el magnesio y sus aleaciones están rompiendo paradigmas en el área Biomateriales mediante el desarrollo de metales resistentes a la corrosión. El rol de los implantes biodegradables es el de apoyar la regeneración de tejido, sanar el trauma específico y finalmente desaparecer por la degradación en el ambiente biológico (Chen *et al.* 2013).

## **1.2. El magnesio como metal bioactivo y biodegradable**

Tal como se mencionó anteriormente, dentro de los elementos más abundantes en el cuerpo humano se encuentra el magnesio (Oliveira *et al.* 2024), el 50% está presente en los huesos, 49% dentro de las células de los tejidos y órganos y el 1% restante se encuentra en la sangre. Es por ello que el uso de magnesio y de sus aleaciones como materiales metálicos biocompatibles es una buena alternativa ya que presenta mejores propiedades mecánicas que los materiales biocompatibles tradicionales no metálicos. El uso de magnesio, al igual que el de las aleaciones base magnesio, ha sido estudiado desde hace más de 200 años, siendo Sir Humphrey Davy quien usó al magnesio por primera vez como un implante biodegradable. Desde los trabajos de Davy hasta antes del año 2000 se tuvo un gran avance de diferentes aplicaciones del magnesio y sus aleaciones, se fabricaron diversos dispositivos que fueron implantados en animales y en humanos. El principal problema al que se enfrentaron todos los investigadores durante este periodo fue la rápida velocidad de degradación del magnesio al ponerlo en contacto con los fluidos fisiológicos (Zheng 2016).

Con el paso del tiempo y con las mejoras en los diferentes campos de investigación de los materiales se pudo disminuir la velocidad de degradación del magnesio al emplear diferentes elementos aleantes, la principal limitante de los estudios realizados después del año 2000 es que los experimentos solo se llevaron a cabo con animales, por lo que el uso de los nuevos

materiales de magnesio en los humanos aún tiene un gran campo de investigación. Algunos de los trabajos realizados se muestran a continuación (Zheng 2016):

- Huse (Huse 1878) usó el magnesio puro como cables para ligaduras humanas.
- De 1892 a 1905 Payr (Payr 1906) utilizó magnesio de alta pureza para fabricar diferentes secciones de intestino, conectores de nervios, platos, cables, hojas y otros dispositivos para uso en humanos, conejos, cerdos y perros.
- Mc Bride (Mc Bride 1938) fabricó hojas, platos, bandas, tornillos, clavijas y cables para uso en humanos con dos diferentes aleaciones de magnesio (Mg-Mn 3% e.p. y Mg-Al4-Mn 0.3% e.p.).
- Desde el 2008 hasta el año 2014 se llevaron a cabo diferentes investigaciones con aleaciones Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Sr, Mg-Ag, Mg-Li y Mg-Y; para la fabricación de tornillos (Li *et al.* 2008), varillas (He *et al.* 2009, Gu *et al.* 2012, Tie *et al.* 2013 y Zhou *et al.* 2013) y anillos (Luffy *et al.* 2014).
- Los estudios más recientes sobre el uso del magnesio y sus aleaciones consisten en el desarrollo de recubrimientos inteligentes capaces de autoregenerarse (Zhao *et al.* 2023), el uso de tierras raras (Bian *et al.* 2023), el mejoramiento de las condiciones del medio en las cuales se llevan a cabo las pruebas *in vitro* (Liu *et al.* 2024), el uso de recubrimientos a base de Al/Ti/Si (He *et al.* 2024) y el uso de nuevos recubrimientos (Khaled y Santhiya 2024).

### **1.2.1. Aleaciones biocompatibles y biodegradables del magnesio**

Dentro de los elementos más abundantes en el cuerpo humano se encuentra el magnesio el cual es el cuarto elemento más abundante, el 50% está presente en los huesos, 49% dentro de las células de los tejidos y órganos y el 1% restante se encuentra en la sangre. El magnesio es un nutriente que el cuerpo necesita para mantenerse sano ya que es muy importante para muchos procesos que realiza el cuerpo. Por ejemplo, regula la función de los músculos y el sistema nervioso, los niveles de azúcar en la sangre, nivela la presión sanguínea, también ayuda a formar proteínas, masa ósea y ADN (ácido desoxirribonucleico). La ingesta diaria de magnesio necesaria para el cuerpo humano va a depender principalmente de la edad y, de manera secundaria, del género. Para un recién nacido y hasta los 6 meses de edad se requieren de 30 mg, para los niños de entre 9 a 13 años la cantidad es de 240 mg, a partir de la

adolescencia la ingesta varía dependiendo del género, siendo de 410 mg para los hombres y de 360 mg para las mujeres. Finalmente, un hombre adulto y hasta su vejez requiere de 400 mg mientras que las mujeres necesitan ingerir entre 350-360 mg de magnesio al día (Zheng *et al.* 2014, Zheng 2016). Debido a lo anterior, el uso de magnesio y de sus aleaciones como material metálico biocompatible y biodegradable es una buena alternativa ya que presenta mejores propiedades mecánicas que los materiales biocompatibles tradicionales no metálicos (cerámicos, vítreos, vitrocerámicos y poliméricos). En la Tabla 2 se muestran los principales elementos aleantes del magnesio reportados como biodegradables y los efectos que tienen tanto en las propiedades mecánicas como en la salud.

Tabla 2. Propiedades mecánicas y efectos negativos a la salud de los principales elementos aleantes del Mg (Fuentes: Zheng, Y. 2016; Kubásek et al. 2013).

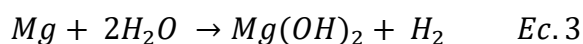
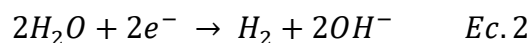
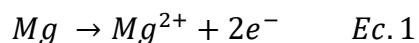
Elemento aleante	Propiedades mecánicas				Efectos negativos sobre la salud
	Fuerza de tensión	Ductilidad	Resistencia a la fluencia	Resistencia a la corrosión	
Al	Buena	Buena			Neurotoxicidad a altas concentraciones.
Ca	Buena		Excelente	Mala	No dañino.
TR	Buena, depende del elemento aleante.		Excelente	Buena, depende del elemento aleante.	Forman agregados en el cerebro lo que puede causar el bloqueo de receptores neuronales, afectar a la sangre, riñones, hígado y pulmones, generar fibrosis intersticial y toxicidad sistémica.
Mn	Buena	Buena	Buena	Buena, solo en combinación con Al.	Elemento esencial, dañino a altas concentraciones.
Zn	Buena	Disminuye a altas concentraciones.			Elemento esencial, dañino a altas concentraciones.
Zr	Buena	Buena			Está relacionado con cáncer de pulmón e hígado.
Sr	Buena	Buena	Buena		No dañino.
Li	Mala	Buena		Buena a menor concentración.	No dañino.
Ag	Buena		Buena	Mala	Dañino a alta concentración.
Ga	Buena a mayor concentración.		Buena a mayor concentración.	Buena a menor concentración.	No dañino.

### 1.3. Corrosión del magnesio dentro del cuerpo

La corrosión del magnesio puede ser de tres tipos (Zheng 2016, Zheng *et al.* 2014):

- Corrosión galvánica.

Se da cuando el Mg entra en contacto con un medio acuoso iniciando de esta manera las reacciones de oxidación del Mg (Ec. 1) y de reducción del agua (Ec. 2) dando como resultado la formación de hidróxido de magnesio (Ec. 3) el cual es poco soluble en agua, brindándole al magnesio protección contra la corrosión. La presencia de elementos como el Fe, Cu y Ni aumentan la velocidad de corrosión.

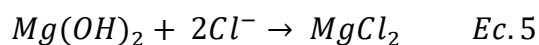
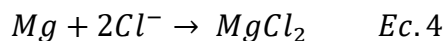


- Corrosión intergranular

Es la corrosión dada por los constituyentes que se presentan en el límite de grano. En las aleaciones de Mg se da cuando el Mg está en contacto con otros constituyentes (elementos aleantes, segundas fases y/o impurezas) presentes en los límites de grano y al encontrarse en un medio electrolítico el constituyente menos noble actúa como ánodo, iniciando de esta manera con la corrosión. Debido a su alta reactividad el Mg siempre actuará como ánodo.

- Corrosión por picadura

También conocida como corrosión localizada, es el tipo de corrosión que se da en pequeñas zonas localizadas. Se da principalmente por la presencia del anión  $Cl^{-}$  presente en el organismo, el cual interacciona tanto con el Mg sólido (Ec. 4) como con el  $Mg(OH)_2$  (Ec. 5). En ambos casos se tiene como producto el  $MgCl_2$ , el cual es muy soluble en agua por lo que la corrosión se ve favorecida nuevamente.



#### 1.4. Modulación de la velocidad de corrosión del magnesio

La alta actividad del magnesio da como resultado un efecto galvánico al entrar en contacto con los fluidos fisiológicos del cuerpo, lo que se traduce en una cinética de corrosión demasiado rápida. Esto conlleva a la pérdida de su integridad mecánica por su reabsorción en el organismo antes de que el tejido dañado sane por completo. Otro problema que conlleva una alta velocidad de degradación es la formación acelerada de hidrógeno gas, lo que puede dar paso a la acumulación de burbujas de gas alrededor del implante perjudicando de esta manera la recuperación del tejido, así como una alcalinización local que puede afectar fuertemente a los procesos biológicos alrededor del implante que dependen del pH (Carboneras et al. 2011).

Con el fin de modular la velocidad de degradación del magnesio se han propuesto diversos elementos aleantes, las aleaciones resultantes han sido estudiadas para determinar los efectos que tienen en las funciones corporales. De los resultados obtenidos se determinó que las aleaciones que presentan una mejora en las propiedades mecánicas, pero disminuyen la resistencia a la corrosión son las aleaciones Mg-Fe, Mg-Ni y Mg-Cu; por otro lado, al alear el magnesio con elementos como el Al, Ag, Mn, Zn y Zr se mejora la resistencia a la corrosión, pero presentan problemas al cuerpo humano cuando las concentraciones de dichos elementos son muy altas. Finalmente se tienen aleaciones las cuales disminuyen la velocidad de degradación del magnesio sin tener efectos secundarios en el organismo, estas aleaciones son Mg-Ca, Mg-Sr y Mg-Li. Además de las aleaciones del magnesio existen otros métodos utilizados para disminuir la cinética de corrosión del magnesio y de sus aleaciones, el objetivo de estos métodos es modificar la superficie del material para lograr una superficie lisa, dichos métodos pueden clasificarse en tres grupos: i) Tratamientos mecánicos de la superficie, ii) Tratamientos físicos de la superficie y, iii) Tratamientos químicos de la superficie (Wu et al. 2013 y Zheng 2016).

- Tratamientos mecánicos de la superficie.

Para que el Mg y sus aleaciones sean utilizados en aplicaciones biomédicas ya sea como implantes o como *stents*, (implantes coronarios) es importante que el material tenga una superficie adecuada en la cual las células puedan adherirse y, de esta forma, contribuya a la

proliferación celular. Para lograr esto se utilizan los tratamientos mecánicos, los cuales permiten obtener superficies más rugosas, el problema recae en que a mayor rugosidad de la superficie mayor será la corrosión (Walter y Kannan, 2011 y Nguyen *et al.* 2012). Una de las técnicas mecánicas que ha presentado mejores resultados es el granallado mediante *shot peening* para conseguir de esta manera aumentar la resistencia a la fatiga del metal y con ello disminuir la velocidad de corrosión al estar en contacto con FFS (Denkena y Lucas, 2007). Además de aumentar la resistencia a la corrosión, si se emplea esta técnica como pretratamiento de la superficie antes de ser recubierta, se logra un recubrimiento con tamaño y morfología controlada (Mhaede *et al.* 2014).

Los tratamientos mecánicos de la superficie son generalmente utilizados como un pretratamiento para alcanzar las propiedades y morfología deseadas en la superficie del material, consisten en el granallado y pulido de la pieza. Si bien se busca que la superficie externa del material sea lisa, es importante que con el paso del tiempo dicha superficie se vuelva porosa, ya que esto ayuda a la adhesión, proliferación y diferenciación de las células cuando la pieza es utilizada como implante óseo. Otra ventaja que se tiene al tener una superficie rugosa es la disminución de la corrosión localizada de tipo picadura. Las desventajas que conlleva el uso de este tratamiento como único método de modificación de la superficie son: el aumento de la velocidad de degradación, inflamación y deterioro prematuro de las propiedades mecánicas (Zheng *et al.* 2014).

Dentro de los tratamientos físicos de la superficie se encuentran los tratamientos térmicos y el pulido/desgaste de la superficie mediante el uso del plasma o del láser. Un tratamiento térmico es cuando se modifican las propiedades mecánicas, la estructura metalográfica o se eliminan tensiones residuales mediante el calentamiento y enfriamiento de los metales en estado sólido. En la Tabla 3 se enlistan los tratamientos térmicos dados al Mg y sus aleaciones.

Por otra parte, el pulido o desgaste se clasifican dependiendo de la temperatura alcanzada en la superficie tratada, el *sputtering* con plasma y la implantación de iones son técnicas que se logran a temperatura ambiente lo que genera un bajo incremento en la temperatura de la superficie del material; por otro lado, las técnicas que generan un alto incremento en la temperatura de la superficie son: el aerosol de plasma, deposición de iones mediante haz de



iones asistida, granallado láser, fundición de la superficie mediante láser y el revestimiento láser de la superficie (Sealy y Guo 2010).

Tabla 3. Tratamientos térmicos del Mg y sus aleaciones establecidos en la ASTM (Fuente: Moosbrugger, C. 2017).

Designación	Proceso
T1	Conformado en caliente + enfriamiento + envejecido natural.
T2	Conformado en caliente + enfriamiento + trabajo en frío + envejecido natural.
T3	Tratamiento de solubilizado + trabajo en frío + envejecido natural.
T4	Tratamiento de solubilizado + envejecido natural.
T5	Conformado en caliente + enfriamiento + envejecido artificial.
T6	Tratamiento de solubilizado + envejecido artificial.
T7	Tratamiento de solubilizado + estabilizado.
T8	Tratamiento de solubilizado + trabajo en frío + envejecido artificial.
T9	Tratamiento de solubilizado + envejecido artificial + trabajo en frío.
T10	Conformado en caliente + enfriamiento + trabajo en frío + envejecido artificial.

Este tipo de tratamiento es un método eficiente y relativamente económico para modificar la superficie de las aleaciones biodegradables del magnesio para uso biomédico ya que se obtiene una buena modulación de la velocidad de degradación y buena biocompatibilidad de los materiales. Cabe mencionar que no todas las técnicas son aptas para las aleaciones de magnesio, las técnicas utilizadas son: i) *Sputtering* con plasma, con lo que se logra una buena dureza, resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad (Chen *et al.* 2011, Xin *et al.* 2009 y Wu *et al.* 2008); ii) Implantación de iones; iii) Aerosol de plasma; iv) Pulido y corrugado con láser, con esta técnica se logra disminuir la velocidad de degradación hasta 8 veces en comparación con muestras no tratadas (Russo 2012, Guo *et al.* 2012, Sealy y Guo 2010); v) Fundición láser de la superficie, se debe trabajar a bajas velocidades de barrido para lograr una mayor resistencia a la corrosión y una microestructura refinada (Ng *et al.* 2011 y Guan *et al.* 2009); y vi) Recubrimiento de la superficie con láser.

- Implantación de iones

En este tipo de recubrimiento no se genera una interfaz marcada entre el recubrimiento y el sustrato ya que los iones son implantados a altas velocidades, además esta técnica da la posibilidad de implantar diferentes especies cuya termodinámica no lo permitiría en condiciones normales (Wu *et al.* 2013).

- Aerosol de plasma

Es la técnica más empleada para modificar la superficie de materiales con aplicaciones biomédicas. El aerosol de plasma consiste en calentar hasta fundir el material, utilizando plasma, con el cual se va a recubrir la superficie para después depositarlo, usando un aerosol, en la superficie del sustrato. Con esta técnica se tienen recubrimientos más gruesos en comparación a los recubrimientos depositados con otras técnicas. El problema al que se enfrenta esta técnica es que la temperatura que se alcanza en la superficie es muy alta y el magnesio presenta una temperatura menor para que se dé el crecimiento de sus granos, en comparación con el Ti, lo que da como resultado el empeoramiento de las propiedades mecánicas y el aumento de la velocidad de degradación (Wu *et al.* 2013).

- Revestimiento láser sobre la superficie

El revestimiento láser consiste en depositar el material de recubrimiento mediante el uso del láser. Investigadores como Santhanakrishnan *et al.* 2012, Huang *et al.* 2013 y Gao *et al.* 2009, desarrollaron diferentes estudios sobre los efectos que tiene el recubrir aleaciones de magnesio con hidroxiapatita y con un recubrimiento a base de Zr. Los resultados arrojaron que las muestras recubiertas con esta técnica presentaron una mejora en su resistencia a la corrosión y en su biocompatibilidad.

- Tratamientos químicos de la superficie

Los tratamientos químicos consisten básicamente en la modificación de la superficie mediante el uso de recubrimientos, algunas de las técnicas más empleadas para modificar la superficie del magnesio y sus aleaciones son; conversión química, electroquímicamente,

mediante el uso de sol-gel, deposición biomimética, recubrimientos orgánicos, recubrimientos poliméricos y el recubrimiento molecular auto ensamblado (Zheng 2016).

- Recubrimiento con fluoruro

Esta técnica tiene dos variaciones, la primera consiste en usar ácido fluorhídrico para producir directamente el recubrimiento de  $MgF_2$ ; la segunda opción, la cual es menos utilizada, es producir el recubrimiento al hacer reaccionar hidróxido de sodio con el Mg para producir  $Mg(OH)_2$  y después agregar el ácido para convertirlo a  $MgF_2$ . Este último método tiene como mejora el engrosamiento de la capa de recubrimiento formado en la superficie. El  $MgF_2$  mejora la resistencia a la corrosión y ayuda a la formación del hueso (Supplit *et al.* 2007).

- Recubrimiento en medio alcalino

Tanto el método tradicional como el método de tratamiento alcalino con calor, son técnicas muy utilizadas debido a su simpleza y a la buena biocompatibilidad que presentan los materiales después de haber sido tratados. Este método da como resultado un recubrimiento denso, ya sea de  $MgO$  o  $Mg(OH)_2$ , los cuales retrasan la velocidad de degradación hasta en un orden de magnitud en comparación a materiales sin tratar y no presentan citotoxicidad (Gu *et al.* 2009). Otros trabajos demuestran que, al utilizar compósitos de silicatos de calcio y fosfatos de calcio en aleaciones de magnesio, mejoraban su biocompatibilidad, así como su resistencia a la corrosión (Du *et al.* 2011).

- Recubrimiento mediante tratamiento hidrotérmico

Consiste en crear un recubrimiento hidratado lo cual se consigue al diluir la solución del elemento con el que se va a recubrir la superficie. Esto produce una reducción de iones  $Ca^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$ , en el caso específico del trabajo realizado por Chen *et al.* 2012, lo cual brinda una mayor protección contra la corrosión.

- Recubrimientos por tratamiento electroquímico.

Como su nombre lo indica son aquellos recubrimientos que necesitan de un proceso electroquímico para ser depositados en la superficie del material.

- Oxidación anódica y oxidación con microarco. Consiste en hacer pasar un voltaje sobre la superficie del Mg y sus aleaciones, la diferencia entre ambas técnicas es que la oxidación como microarco se da a mayores voltajes y corrientes. El uso de estas técnicas produce películas porosas en la superficie del material, lo cual mejora la adhesión celular, pero aumenta la velocidad de degradación del Mg y sus aleaciones. Hiromoto y Yamamoto (2010), establecieron que es posible producir películas no porosas a voltajes de 2V y 20V, mientras que las películas porosas son obtenidas a un voltaje de 7V.
- Electrodeposición. Es una de las técnicas más utilizadas la cual consiste en depositar un recubrimiento de cierto elemento o compuesto en la superficie del material para retardar la cinética de corrosión y al mismo tiempo conseguir una buena biocompatibilidad. Dentro de las aplicaciones más comunes de esta técnica está la producción de recubrimientos sobre el Mg y sus aleaciones de apatita o de fosfato de dicalcio deshidratado (Chen *et al.* 2012).
- Deposición electroforética. En este proceso las partículas suspendidas en una solución coloidal son depositadas en la superficie del material por acción de un campo eléctrico (Zheng 2016).
- Deposición biomimética

Este método consiste en depositar un recubrimiento sintético imitando a una reacción bioquímica, se basa en técnicas de inmersión químicas simples para producir un recubrimiento de Ca-P sobre la superficie del sustrato. La relación Ca/P está dentro del rango de los 1.33-1.67, dicha relación es conocida como la relación Ca/P de la apatita; al estabilizar la relación de la solución dentro de este rango se puede obtener un recubrimiento de Ca-P con beneficios para la regeneración de huesos y adhesión celular.

Las soluciones utilizadas para este proceso de recubrimiento son FFS y  $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Durante este proceso es común el uso de dos pretratamientos, el primero es un tratamiento alcalino seguido de un tratamiento térmico. Estos pretratamientos son utilizados para incrementar la concentración de grupos  $\text{OH}^-$ . Si bien algunos recubrimientos depositados por este método no han reducido la velocidad de degradación del material, si han ayudado a disminuir la concentración de Mg liberado (Singh *et al.* 2011), mientras que otros

estudios como el realizado por Keim *et al.* 2011 muestran un incremento en la bioactividad del material cuando se utilizan recubrimientos fosfatados.

- Recubrimientos sol-gel

Los recubrimientos sol-gel son producto de usar una solución coloidal como precursor para sintetizar una red integrada, la cual se cristalizará a altas temperaturas para generar un recubrimiento poroso nanocristalino con una microestructura controlada (Zheng *et al.* 2014). Esta técnica ha tenido gran éxito en la síntesis de recubrimientos utilizados en aleaciones de Mg con aplicaciones biomédicas, algunos de estos recubrimientos son los de Ca-P, TiO<sub>2</sub>, sílice, glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), vitrocerámica bioactiva y compósitos. Estos recubrimientos son utilizados generalmente para sellar los poros generados por la técnica de recubrimiento con fluoruros, oxidación anódica y oxidación con microarco. La desventaja que presentan este tipo de recubrimientos es que no son densos, lisos ni uniformes por lo que deben de buscarse nuevas formas de mejorar la calidad de los recubrimientos sol-gel.

- Recubrimientos orgánicos y poliméricos

Estos recubrimientos son ampliamente utilizados para mejorar la modulación de la velocidad de corrosión y propiedades bioactivas del magnesio y sus aleaciones debido a que presentan buena resistencia a la corrosión, alta biocompatibilidad, un desempeño eficiente y pueden ser empleados para la transportación de fármacos.

- Recubrimientos moleculares autoensamblados

Otra forma de recubrimientos que ha sido estudiada es aquella en la cual se tiene un autoensamblado molecular a la superficie del material, este recubrimiento puede darse en monocapa o en multicapa, este último se logra mediante el uso de la técnica de capa por capa. La formación de un recubrimiento del tipo monocapa se logra utilizando especies óxido o ácidas que generaran una reacción ácido-base para dar como producto ya sea un carboxilato o un complejo fosfatado en la superficie del catión o bien aductos unidos mediante enlaces de hidrógeno simples (Gouzman *et al.* 2006).

Para el caso de los recubrimientos del tipo multicapa es necesario seguir la técnica de capa por capa, de esta manera se controla el número y la secuencia de las capas que se desean, logrando de esta manera recubrimientos con mayor espesor capaces de satisfacer las necesidades de reducir la velocidad de degradación y mejorar la biocompatibilidad del Mg y sus aleaciones. Con el avance de las tecnologías y la mejora de las técnicas actuales de regulación de la velocidad de degradación del Mg y sus aleaciones, es importante considerar nuevos tipos de recubrimientos que presenten las propiedades mecánicas y características necesarias para ampliar el uso del Mg y sus aleaciones en el campo de la biomedicina.

- Recubrimiento por conversión química

De manera general, consiste en unir químicamente a la superficie del magnesio, o de alguna de sus aleaciones, una capa de óxido o sal de algún metal. Las técnicas más utilizadas se describen a continuación.

### **1.5. El proceso sol-gel**

La obtención de materiales vítreos, cerámicos y vitrocerámicos utilizando el proceso sol-gel es un campo muy activo en la investigación ya que es el método predilecto de síntesis cuando se busca obtener este tipo de materiales con un alto grado de homogeneidad cuando se tiene un sistema de multicomponentes, materiales con morfologías microestructurales nanométricas, materiales altamente especializados con una mayor pureza y se requiere disminuir la cantidad de energía empleada (Brinker y Scherer, 1990).

El principal problema con este método es el alto costo de manufactura ya que, al utilizarse reactivos con mayor pureza, el precio aumenta haciendo que sea muy poco común su implementación en la industrial. A pesar de esto, sol-gel sigue siendo una de las principales rutas empleadas para la síntesis de biomateriales ya que es posible obtener materiales capaces de cumplir con los rigurosos estándares de calidad que se requieren.

En términos generales, la síntesis de materiales utilizando el proceso sol-gel implica una hidrólisis y condensación controlada de un precursor metálico o semimetálico soluble para formar un sol, el cual se define como una suspensión homogénea de partículas sólidas coloidales o poliméricas en un líquido. La naturaleza de las partículas dependerá de la

naturaleza del precursor, si se utiliza un precursor organometálico como el TEOS la naturaleza de las partículas será polimérica; mientras que si se usa una sal inorgánica como precursor las partículas serán de naturaleza coloidal (Brinker y Scherer, 1990).

Establecido lo anterior, se tiene entonces que para la obtención de un material empleando esta técnica se siguen dos rutas diferentes: la ruta polimérica y la ruta coloidal, las cuales se definen en la Figura 1.

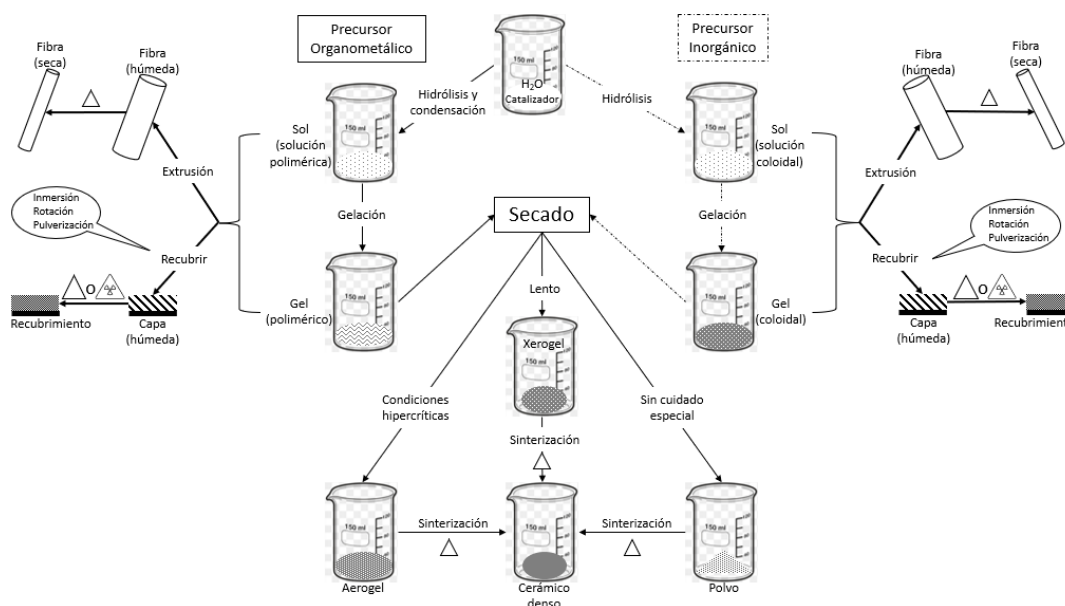


Figura 1. Rutas y productos del proceso sol-gel (Fuente: Brinker y Scherer 1990).

El proceso inicia entonces con la mezcla mecánica del precursor, agua, disolvente y un catalizador para obtener el sol. Durante esta etapa, tomando como ejemplo el caso más estudiado (hidrólisis y condensación del TEOS), los grupos alcóxidos son hidrolizados con ayuda del catalizador. Después de esto ocurre la condensación de los grupos hidroxilos formados con anterioridad para así generar redes de Si-O-Si (Brinker y Scherer, 1990).

Es importante señalar que la polimerización inicia cuando el TEOS entra en contacto con agua y alcohol, este último es utilizado para disolver monómeros hidrófobos y así obtener una solución hidrofílica. En la reacción inicial se forman los grupos silanol (Si-OH) los cuales darán lugar a los grupos siloxanos (Si-O), los cuales mediante la polimerización se irán uniendo para crear cadenas más largas (Brinker y Scherer, 1990).

A continuación, se determina el tiempo óptimo de envejecimiento del sol para lograr obtener un gel con una estructura consolidada y una vez obtenido el gel dar el tratamiento térmico adecuado dependiendo del producto final que se desee obtener. El tratamiento térmico o etapa de secado puede darse de tres formas diferentes: la primera forma es dar un secado sin ningún tipo de cuidado especial, dando como resultado un polvo; la segunda forma es dar el secado de manera controlada obteniendo de esta manera un xerogel; y el último tipo de secado es aquel que se da a condiciones hipercríticas para obtener un aerogel. A estos dos últimos productos se les puede dar un segundo tratamiento térmico (sinterizado) para tener un cerámico denso como producto final.

Los recubrimientos sintetizados a partir del uso del proceso sol-gel son utilizados generalmente para sellar los poros generados por la técnica de recubrimiento con fluoruros, oxidación anódica y oxidación con microarco. La desventaja que presentan este tipo de recubrimientos es que no son densos, lisos ni uniformes por lo que deben de buscarse nuevas formas de mejorar la calidad de los recubrimientos obtenidos a partir de la técnica sol-gel (Brinker y Scherer, 1990).

### **1.5.1. Recubrimientos vitrocerámicos obtenidos mediante la técnica del sol-gel**

En los años 60's Hench formuló el 45S5 Bioglass® dando paso al descubrimiento de los vidrios bioactivos, el 45S5 Bioglass® fue utilizado de manera común en aplicaciones médicas a partir de los años 80's hasta la actualidad, convirtiéndolo en el vidrio bioactivo más utilizado en el campo de la medicina (Hench 2006).

A raíz del primer vidrio bioactivo formulado por Hench ( $\text{SiO}_2$  45% e.p.,  $\text{CaO}$  24.5% e.p.,  $\text{Na}_2\text{O}$  24.5% e.p. y  $\text{P}_2\text{O}_5$  6% e.p.) varios investigadores centraron su atención en la modificación de la composición del material con la finalidad de encontrar nuevos vidrios bioactivos. La mayoría de los trabajos realizados se enfocaron en modificar la relación molar original, aumentando principalmente la cantidad de silicio y/o calcio (Maçon *et al.* 2015, Cattini *et al.* 2013 y Drouet *et al.* 2017) mientras que otros trabajos tuvieron como objetivo la adición de nuevos elementos como el potasio (Bellucci *et al.* 2017). Todos los trabajos realizados llegaron a la misma conclusión: la obtención de un vidrio con altas propiedades bioactivas.



Un material vitrocerámico es aquel que dentro de su estructura existen fases cristalinas ordenadas dentro de una estructura amorfa, los cuales han sido ampliamente estudiados para ser empleados en aplicaciones biomédicas debido que reaccionan rápidamente al estar dentro del cuerpo humano haciendo que se adhieran al hueso y favoreciendo la formación de enlaces químicos (buena bioactividad).

En la última década se ha descubierto que el uso tanto de vidrios bioactivos como de materiales vitrocerámicos como recubrimientos del magnesio y sus aleaciones son una buena alternativa ya que no solo mejoran las propiedades bioactivas, sino que también ayuda a regular la velocidad de corrosión de dichos materiales (Ye *et al.* 2012, Dou *et al.* 2013, Huang *et al.* 2013, Niu *et al.* 2015, Shen *et al.* 2015 y Zhang *et al.* 2016).

Debido a la alta acidez del sol obtenido con el cual se van a recubrir los sustratos metálicos, es necesario tratar previamente a las probetas para evitar la corrosión prematura del material. Está comprobado que al sumergir materiales base Mg en una solución de HF se genera una capa de  $MgF_2$  (Chiu *et al.* 2007, Witte *et al.* 2010, Carboneras *et al.* 2011, Seitz *et al.* 2011, Hornberger *et al.* 2012 y Durán *et al.* 2021) y/o  $Mg(OH)F$  (Supplit *et al.* 2007) en la superficie del material la cual brinda la protección necesaria para ser recubiertas.

En este trabajo se emplearon dos técnicas de modificación de la superficie mediante tratamientos químicos, la primera técnica empleada es el recubrimiento de la superficie con fluoruro. Esta técnica tiene dos variaciones, la primera consiste en usar ácido fluorhídrico para producir directamente el recubrimiento de  $MgF_2$ ; la segunda opción, la cual es menos utilizada, es producir el recubrimiento al hacer reaccionar hidróxido de sodio con el Mg para producir  $Mg(OH)_2$  y después agregar el ácido para convertirlo a  $MgF_2$ , el cual mejora la resistencia a la corrosión y ayuda a la formación de hueso. Este último método tiene como mejora el engrosamiento de la capa de recubrimiento formado en la superficie.

La segunda técnica empleada y en la cual se basa el presente trabajo es mediante el uso de recubrimientos obtenidos por la técnica de sol-gel. Esta técnica es un método efectivo para la producción de materiales y recubrimientos cerámicos y vítreos de alta pureza. Se clasifica según sus precursores en tres tipos: coloidal (precursores inorgánicos), polimérico (precursores organometálicos) y mixto (precursores inorgánicos y organometálicos).

Finalmente, para la obtención del recubrimiento vitrocerámico mediante la técnica de sol-gel se emplea una combinación de ambas rutas, ya que se emplean dos precursores organometálicos y un precursor inorgánico, además de que el sol obtenido será empleado para recubrir la superficie de los sustratos metálicos de las aleaciones de magnesio propuestas.

# Capítulo 2

## Metodología experimental

La metodología que se desarrolló para el proyecto de investigación consiste en tres etapas: i) obtención de los sustratos metálicos, ii) recubrimiento de los sustratos metálicos y iii) pruebas *in vitro*. A continuación, se detallan cada una de las etapas.

### 2.1. Obtención de los sustratos metálicos

#### 2.1.1. Determinación de la cantidad de magnesio y elementos aleantes

La obtención de los sustratos metálicos inicia con el cálculo de la masa de aleación que se desea obtener, para ello es importante saber el número de probetas que se requieren y las dimensiones de éstas. En este proyecto se toman las dimensiones marcadas por la norma ISO 23317:2014 (Figura 2), la cual trata sobre la evaluación *in vitro* de la formación de apatita de los materiales para implantes quirúrgicos (bioactividad).

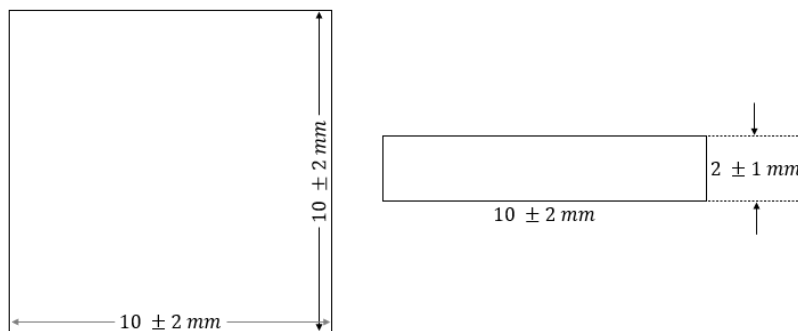


Figura 2. Dimensiones de las probetas (Fuente: ISO 23317:2014).

Para determinar el número de probetas se estableció lo siguiente:

- El tiempo total de experimentación tanto para las pruebas de corrosión como de bioactividad es de 30 días.
- Se toman 6 muestras durante este periodo correspondientes a los siguientes días de inmersión: 1, 3, 5, 7, 14 y 30.
- Cada muestra se hace por triplicado.

- Los blancos utilizados son 4, el primero corresponde al Mg puro, el segundo al Mg puro atacado con HF 12% e.p., el tercero a la aleación tratada térmicamente y el cuarto a la aleación tratada térmicamente y atacada con HF 12% e.p.
- Se adicionan dos probetas extras por muestra.

Tomando en cuenta lo anterior, se establece que para la primera muestra se requieren de 2 probetas blanco de Mg puro, 2 probetas blanco de la aleación correspondiente, 3 probetas de la aleación correspondiente las cuales serán recubiertas y 2 probetas extras de la aleación correspondiente, dando un total de 7 probetas de aleación. Este número de probetas se multiplica por la cantidad de muestras que se tomarán y así se obtiene que, en total para determinar la bioactividad, se requieren de 12 probetas de Mg puro y 42 probetas de aleación. Finalmente, se multiplican por dos ya que para la prueba de corrosión se requieren del mismo número de probetas, dando como resultado un total de 48 probetas de Mg puro, 84 probetas de la aleación Mg-1Mn y 84 probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn.

Una vez determinado el número de probetas totales se procede a determinar la cantidad de magnesio y de los elementos aleantes que se van a fundir mediante los siguientes cálculos:

- Cálculo del volumen de cada probeta:

$$V_{probeta} = l^2e \quad Ec.6$$

donde:  $V_{probeta} \rightarrow$  Volumen de probeta [ $cm^3$ ],  $l \rightarrow$  Lado de la probeta [ $cm$ ],  $e \rightarrow$  Espesor de probeta [ $cm$ ]

$$V_{probeta} = 1^2(0.3)$$

$$V_{probeta} = 0.3 \text{ cm}^3$$

- Cálculo de la masa de Mg por cada probeta:

$$m_{Mg} = \rho_{Mg}V_{probeta} \quad Ec.7$$

donde:  $m_{Mg} \rightarrow$  Masa de magnesio [ $g$ ],

$\rho_{Mg} \rightarrow$  Densidad del magnesio [ $1.74 \frac{g}{cm^3}$ ]

$V_{probeta} \rightarrow$  Volumen de probeta [ $cm^3$ ]

$$m_{Mg} = 1.74 \frac{g}{cm^3} (0.3 cm^3)$$

$$m_{Mg} = 0.52 g$$

- Cálculo de la masa total de Mg necesario para cada aleación:

A la cantidad total de masa obtenida se agrega un 50% extra para considerar las pérdidas de masa que se tenga.

$$m_T = n_{probetas} m_{Mg} + p \quad Ec. 8$$

donde:  $m_T \rightarrow$  Masa total de magnesio [g]

$n_{probetas} \rightarrow$  Número de probetas requeridas,  $m_{Mg} \rightarrow$  Masa de magnesio [g]

$p \rightarrow$  Porcentaje extra [50%]

$$m_T = (84)(0.52 g) + 50\%$$

$$m_T = 43.68 g + 21.84 g$$

$$m_T = 65.52 g$$

Para garantizar la cantidad de aleación requerida para las probetas y para las pruebas químicas, así como tener más material con el cual trabajar, se determinó el uso de dos moldes metálicos con las dimensiones que se muestran en la Figura 3.

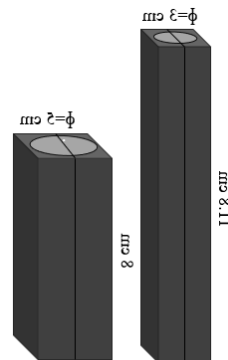


Figura 3. Dimensiones de los moldes metálicos.

- Cálculo de la capacidad total de los moldes metálicos:

$$V_{molde} = \pi r^2 h \quad Ec. 9$$

donde:  $V_{molde} \rightarrow$  Volumen del molde [ $cm^3$ ],  $r \rightarrow$  Radio del molde [ $cm$ ]

$h \rightarrow$  Altura del molde [ $cm$ ]

$$V_{molde \#1} = \pi(2.5)^2(8)$$

$$V_{molde \#1} = 157.08 \text{ cm}^3$$

$$V_{molde \#2} = \pi(1.5)^2(11.8)$$

$$V_{molde \#2} = 83.41 \text{ cm}^3$$

- Cálculo de la masa de magnesio necesaria a fundir para llenar los moldes:

$$m_{Mg \text{ molde \#1}} = 1.74 \frac{g}{cm^3} (157.08 \text{ cm}^3)$$

$$m_{Mg \text{ molde \#1}} = 273.32 \text{ g}$$

$$m_{Mg \text{ molde \#2}} = 1.74 \frac{g}{cm^3} (83.41 \text{ cm}^3)$$

$$m_{Mg \text{ molde \#2}} = 145.13 \text{ g}$$

$$m_T = 418.45 \text{ g}$$

El crisol de grafito en donde se lleva a cabo la fusión tiene una capacidad de carga de Mg sólido sin fundir de aproximadamente 560 g, por lo que es posible llevar a cabo la fusión en el crisol. Para evitar el derrame del material líquido debido al sobrellenado del molde, se establece que la cantidad de Mg que se va a fundir es de 415 g y con esta cantidad se hacen los cálculos para determinar la masa de los elementos aleantes necesarios.

- Cálculos para la obtención de la aleación Mg-1Mn:

La adición del Mn es mediante el uso de la sal inorgánica  $MnCl_2$  anhidro y aumentando un 75% en exceso para lograr la composición deseada (Ávila 2020).

$$m_{Mn} = 0.01m_{Mg} \quad Ec. 10$$

donde:  $m_{Mn} \rightarrow$  Masa de manganeso [g],  $m_{Mg} \rightarrow$  Masa de magnesio [g]

$$m_{Mn} = (0.01)(415 \text{ g})$$

$$m_{Mn} = 4.15 \text{ g}$$

Obtenida la cantidad necesaria de Mn necesaria se procede a calcular la cantidad de sal que se requiere agregar:

$$m_{MnCl_2} = 4.15 \text{ g Mn} \left( \frac{1 \text{ mol Mn}}{54.49 \text{ g Mn}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol MnCl}_2}{1 \text{ mol Mn}} \right) \left( \frac{125.84 \text{ g MnCl}_2}{1 \text{ mol MnCl}_2} \right) + 75\% \quad Ec. 11$$

donde:  $m_{MnCl_2} \rightarrow$  Masa de cloruro de manganeso [g]

$$m_{MnCl_2} = 9.51 \text{ g} + 7.12 \text{ g}$$

$$m_{MnCl_2} = 16.63 \text{ g}$$

- Cálculos para la obtención de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn:

Para la aleación ternaria se añaden como elementos aleantes el galio en forma metálica y el manganeso como  $MnCl_2$  anhidro. En este caso se agrega un excedente de Ga de 10% y del Mn del 75% (Ávila 2020).

$$m_{Ga} = 0.0099m_{Mg} + 10\% \quad Ec. 12$$

$$m_{Ga} = 0.0099m_{Mg} + 10\%$$

donde:  $m_{Ga} \rightarrow$  Masa de galio [g],  $m_{Mg} \rightarrow$  Masa de magnesio [g]

$$m_{Ga} = (0.0099)(415 \text{ g}) + 10\%$$

$$m_{Ga} = 4.11 \text{ g} + 0.41 \text{ g}$$

$$m_{Ga} = 4.52 \text{ g}$$

$$m_{Mn} = 0.002m_{Mg} \quad Ec. 13$$

donde:  $m_{Mn} \rightarrow$  Masa de manganeso [g],  $m_{Mg} \rightarrow$  Masa de Magnesio [g]

$$m_{Mn} = (0.002)(415 \text{ g})$$

$$m_{Mn} = 0.83 \text{ g}$$

Por lo tanto, la cantidad de  $MnCl_2$  necesaria es:

$$m_{MnCl_2} = 0.83 \text{ g Mn} \left( \frac{1 \text{ mol Mn}}{54.49 \text{ g Mn}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol MnCl}_2}{1 \text{ mol Mn}} \right) \left( \frac{125.84 \text{ g MnCl}_2}{1 \text{ mol MnCl}_2} \right) + 75\%$$

$$m_{MnCl_2} = 1.90 \text{ g} + 1.43 \text{ g}$$

$$m_{MnCl_2} = 3.33 \text{ g}$$

### 2.1.2. Obtención de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn

Para la obtención de las aleaciones de estudio se empleó la técnica de fusión en horno de inducción y vaciado en molde metálico. La Figura 4 muestra el esquema general de este proceso el cual se puede dividir en 3 etapas principales.

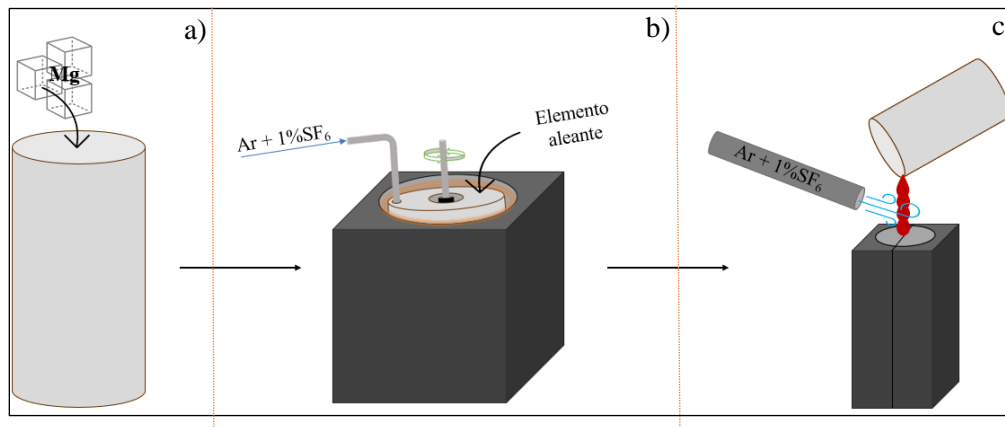


Figura 4. Esquema general de la técnica de fusión en horno de inducción y vaciado en molde metálico: a) Carga, b) Fusión y c) Vaciado.

- Carga

En esta etapa se debe de preparar el crisol de grafito en el cual se llevará a cabo la fusión, esto se hace mezclando material refractario y agua, con la ayuda de un pincel se aplica una capa uniforme al crisol para posteriormente dejarlo secar y finalmente se envuelve el crisol



con cartón cerámico, Figura 5. Una vez preparado el crisol se pesa la cantidad de Mg (99.93%, *Metalúrgica Lazcano S.A. de C.V.*) deseada y se carga dentro del crisol.

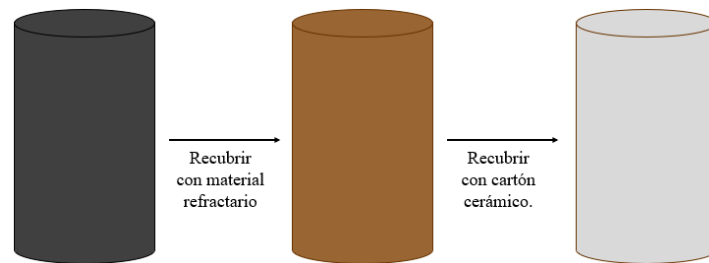


Figura 5. Proceso de preparación del crisol de grafito.

- Fusión

Una vez que el crisol ha sido cargado se ingresa al horno de inducción y se inicia el calentamiento. Alcanzados los 500°C se abre el flujo de la mezcla de gas Ar + 1%SF<sub>6</sub> (99% Ar y 1% SF<sub>6</sub>, *AOC México*) para evitar que el magnesio reaccione con el oxígeno presente en el aire. Aproximadamente a los 700°C se inicia la agitación del baño y se deja así hasta alcanzar los 750°C, temperatura a la cual se deben de agregar los elementos aleantes, MgCl<sub>2</sub> anhidro (97%, *Sigma-Aldrich*) para la aleación Mg-1Mn y MnCl<sub>2</sub> anhidro (97%, *Sigma-Aldrich*) + Ga (99.99%, *Sigma-Aldrich*) para la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn. Una vez añadidos los elementos aleantes, se deja el baño en agitación por dos horas controlando la temperatura en un rango de 750 – 800°C.

- Vaciado

Concluidas las dos horas se detiene la agitación, se incrementa un poco el flujo de la mezcla de gases, para evitar la oxidación del baño a momento de retirar la propela de agitación y se arman los moldes metálicos, los cuales fueron previamente recubiertos por la parte interna con pintura de nitrato de boro (*ZYP Coatings*) y calentados en una mufla a 500°C. Una vez armados los moldes, se procede a vaciar el metal fundido al interior de los mismos. Es muy importante que durante el vaciado se sopla la boca del crisol y el molde con la mezcla de gas Ar + 1%SF<sub>6</sub> para evitar que interaccione el metal con el aire. Finalmente se dejan enfriar los moldes para así obtener los lingotes de las aleaciones deseadas.

### **2.1.3. Obtención, limpieza y preparación de las probetas**

Una vez obtenidos los lingotes de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn se procede a cortar cada lingote en piezas de 13x13x5mm usando un disco de corte para acero inoxidable y una esmeriladora. Después, se desbastan las piezas obtenidas con el ayuda de una de la pulidora hasta que las dimensiones de las piezas sean de 10x10x3mm. Concluido el desbaste se procede a pulir las probetas con papel lija de SiC del número 120, 220, 320, 500, 800 y 1200.

Finalmente se sigue el proceso de limpieza y preparación de las probetas, Figura 6. Este proceso comienza con el lavado de las probetas con agua y jabón y después se enjuagan en i) agua destilada, ii) etanol y iii) acetona mediante baño ultrasónico utilizando el equipo *Branson M1800-J Ultrasonic Cleaner* durante 15 minutos por cada líquido. Luego de haber secado las probetas con un paño de algodón se introducen al horno (*Nabartherm B180*) para llevar a cabo el tratamiento térmico de solubilizado seguido de enfriamiento forzado mediante templado en agua a 25°C y después el tratamiento de envejecimiento con enfriamiento dentro del horno hasta llegar a temperatura ambiente. Concluido el tratamiento térmico se prosigue a enjuagar las probetas con etanol y secarlas con un paño de algodón para iniciar con el ataque ácido de la superficie, éste se lleva a cabo con una solución acuosa al 12% e.p. de HF (48-52%, *CTR*). Para finalizar con este proceso se retiran las probetas de la solución ácida y se remueve el excedente de la solución ácida en la superficie de las probetas para poder ser almacenadas en un desecador hasta que sean recubiertas.

### **2.2. Recubrimiento de los sustratos metálicos**

Una vez preparadas las probetas se prosigue a realizar el recubrimiento de los sustratos con el material vitrocerámico compuesto de Ca/Ti/Si. Este proceso inicia con la síntesis del material de recubrimiento con el cual se recubrirán las probetas obtenidas con anterioridad, seguido del recubrimiento de las probetas y finalmente se da un tratamiento térmico para obtener el material vitrocerámico en la superficie del sustrato.

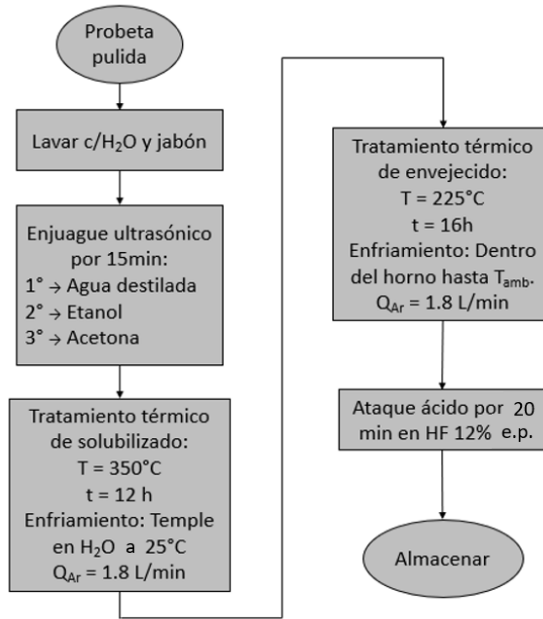
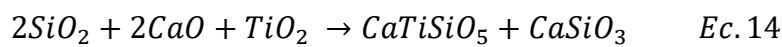


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de limpieza, tratamientos térmicos y ataque ácido de las probetas.

### 2.2.1. Síntesis del material de recubrimiento mediante la técnica sol-gel

Para lograr sintetizar el material de recubrimiento se debe seguir la ruta para la síntesis de titanita + wollastonita y obtener las cantidades necesarias de los reactivos para cumplir con las proporciones estequiométricas mostradas en la siguiente reacción:



Los reactivos empleados son el tetraetilo ortosilicato, TEOS (>99%, *Sigma-Aldrich*); el butóxido de titanio (IV), Ti(OBu)<sub>4</sub> (≥97%, *Sigma-Aldrich*); acetilacetona, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (≥99%, *Sigma-Aldrich*); nitrato de calcio tetrahidratado, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (≥99%, *Sigma-Aldrich*); agua desionizada, H<sub>2</sub>Odi (grado reactivo, *HYCEL*); alcohol etílico absoluto, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (≥99%, *Jalmek*) y ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> (70%, *Sigma-Aldrich*).

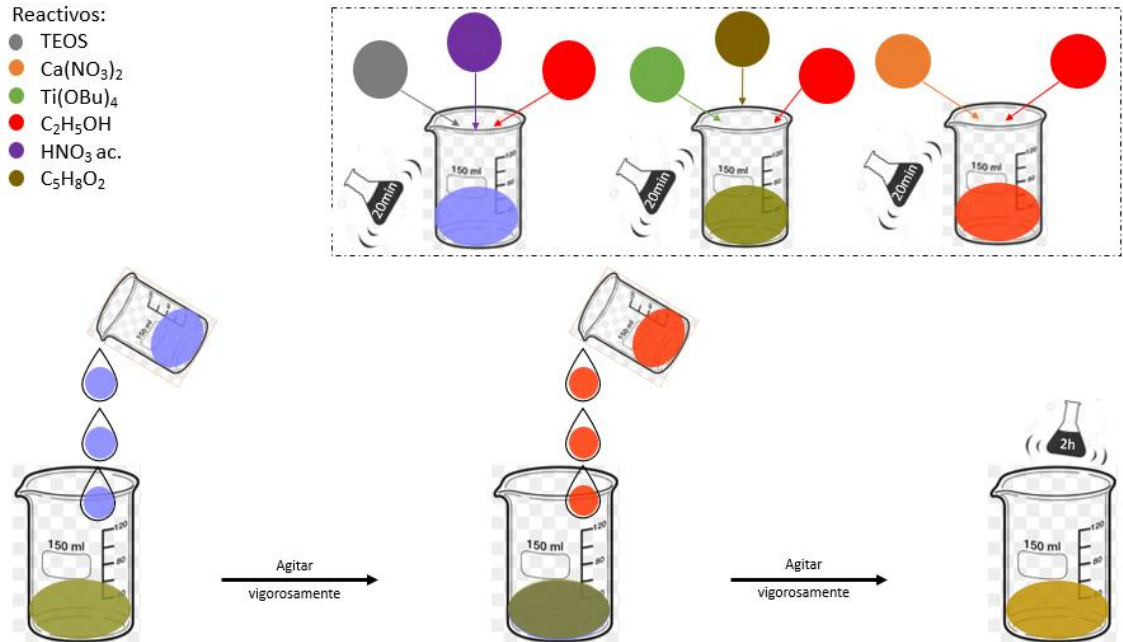


Figura 7. Diagrama del proceso de síntesis del material de recubrimiento mediante la técnica sol-gel.

En la Figura 7 se muestra el diagrama de proceso de síntesis del material de recubrimiento mediante la técnica sol-gel, el recuadro punteado del diagrama es la etapa inicial, en la cual en tres Parrillas de agitación (*Thermo Scientific SP131325*) diferentes se pone un vaso de precipitados y un agitador magnético. En el primer vaso de precipitados se agrega el TEOS,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{TEOS}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:20$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O} = 1:8$ ) y  $\text{HNO}_3$  ( $\text{TEOS}/\text{HNO}_3 = 1:0.05$ ) para obtener el precursor del  $\text{SiO}_2$ ; en el segundo vaso de precipitados se adiciona  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  para obtener el precursor del  $\text{TiO}_2$ ; y en el en el tercer vaso de precipitados se obtiene el precursor del  $\text{CaO}$  mezclando el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Los tres vasos de precipitados se ponen en agitación por 20 minutos, pasado ese tiempo al vaso de precipitados que contiene la solución de titanio se le agrega gota a gota la solución de silicio y finalmente se le adiciona, gota a gota, la solución de calcio. Se dejan en agitación por 2 horas para permitir que se lleven a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación. Finalmente, el sol obtenido se deja reposar durante 12 horas en un recipiente de vidrio cerrado.

### 2.2.2. Recubrimiento de las probetas

Una vez obtenido el sol, se recubren las probetas metálicas mediante la técnica de inmersión simple utilizando el equipo *WPTL6-0.01 DIP COATER* el cual se programa con una velocidad de bajada de 40 mm/min y de subida de 10 mm/min, dando un tiempo de inmersión de los sustratos metálicos de 1 minuto. El proceso de inmersión se repite 2 veces para obtener 2 capas de recubrimiento dejando secar por 6 minutos entre cada capa.

Aplicadas las dos capas de material de recubrimiento se lleva a cabo el tratamiento térmico el cual se da a una temperatura de 500°C por 4h usando una rampa de calentamiento/enfriamiento de 1°Cmin<sup>-1</sup> en presencia de oxígeno, para este tratamiento térmico se utiliza el mismo horno empleado para dar los tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido a las probetas.

### 2.3. Pruebas *in vitro* de los recubrimientos

Las dos pruebas *in vitro* que se realizan son la determinación de la velocidad de corrosión y la determinación de la bioactividad, ambas pruebas se llevaron a cabo a la par. Para estas pruebas es necesario preparar el FFS lo cual requiere de los reactivos en las cantidades y el orden establecidos en la Tabla 4. El FFS es la solución en la cual se llevará a cabo la inmersión de las probetas recubiertas con el material vitrocerámico, en un ambiente controlado a 37°C por un tiempo total de 30 días, sacando muestras para analizar en los días de inmersión 1, 3, 5, 7, 14 y 30.

El volumen de la solución FFS que se utiliza para llevar a cabo ambas pruebas *in vitro* se establece de acuerdo con la norma ASTM G31 con la siguiente fórmula:

$$V_{FFS} = 0.20 \left[ \frac{mL}{mm^2} \right] S_a \quad Ec. 15$$

donde:  $V_{SBF} \rightarrow$  Volumen de FFS [mL],  $S_a \rightarrow$  Área aparente expuesta [mm<sup>2</sup>]

Tabla 4. Orden y cantidad de los reactivos necesarios para preparar el FFS (Fuente: ISO 23317:2014).

Orden	Reactivo (grado ACS)	Cantidad (g)
1	NaCl	8.035
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.355
3	KCl	0.225
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	0.231
5	MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	0.311
6	c(HCl) = 1 mol/L	39 mL
7	CaCl <sub>2</sub>	0.292
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072
9	TRIS	6.118

### 2.3.1. Determinación de la velocidad de corrosión

Para llevar a cabo la determinación de la velocidad de corrosión se siguieron las normas ASTM G1 y la ASTM G31, referentes a la práctica estándar para la preparación, limpieza y evaluación de ensayos de corrosión de muestras y a la prueba de corrosión por inmersión de metales, respectivamente. La norma ASTM G31 hace especial enfoque en la determinación de la velocidad de corrosión mediante el método de pérdida de peso, mediante el uso de las siguientes fórmulas:

$$C_r = \frac{8.76 \times 10^4 * W_l}{S_{ac} * t * \rho_{Mg}} \quad Ec. 16$$

donde:  $C_r \rightarrow$  Velocidad de corrosión  $\left[\frac{mm}{año}\right]$ ,  $W_l \rightarrow$  Pérdida de peso [g]

$S_{ac} \rightarrow$  Área aparente expuesta [ $cm^2$ ],  $t \rightarrow$  Tiempo de inmersión [h]

$\rho_{Mg} \rightarrow$  Densidad del magnesio  $\left[1.74 \frac{g}{cm^3}\right]$

$$W_l = \frac{W_{bi} - W_{ac}}{S_a} \quad Ec. 17$$

donde:  $W_l \rightarrow$  Pérdida de peso [g],

$W_{bi} \rightarrow$  Peso de la probeta antes de ser sumergida [g]

$W_{ac} \rightarrow$  Peso de la probeta después de ser lavada [g]

$S_a \rightarrow$  Área aparente expuesta [ $mm^2$ ]

### **2.3.2. Determinación de la bioactividad**

Para la determinación de la bioactividad se siguió lo estipulado en la norma ISO 23317:2014 la cual trata sobre la evaluación *in vitro* mediante la formación de apatita en los materiales para implantes quirúrgicos, como se mencionó con anterioridad. Para saber si la apatita está presente en la superficie de los sustratos metálicos se utilizaron las técnicas de análisis por difracción de rayos X (DRX) y la de microscopía electrónica de barrido (MEB).

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Sustratos metálicos

Antes de iniciar con la fusión de los elementos para la obtención de las aleaciones, se mandaron a analizar, mediante ICP de sólidos (espectrómetro de emisión por plasma *PERKIN ELMER*, modelo *OPTIMA 8300*), el lingote de magnesio empleado, el  $\text{MnCl}_2$  anhidro y el galio metálico. Los resultados mostraron que la composición (% en peso) del lingote de magnesio puro es de 99.70% Mg, 0.166% Si, 0.08% Ni, 0.018% Fe, 0.0031% Cu y el 0.033% restante corresponde al Al, Ca, V y S. Respecto al  $\text{MnCl}_2$  y el Ga, los resultaron confirmaron la pureza establecida por el proveedor, siendo de 97% y 99.99% respectivamente. Una vez obtenida esta información se prosiguió a la obtención de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn mediante la técnica de fusión en horno de inducción y vaciado en molde metálico.

#### 3.1.1. Cantidad de magnesio y elementos aleantes

En la Figura 8 se muestran los materiales necesarios para la obtención de las aleaciones, para la aleación binaria Mg-1Mn se pesaron 415g de Mg puro y 16.63g de  $\text{MnCl}_2$  anhidro mientras que para la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn se utilizaron 415, 4.52 y 3.33 gramos de Mg puro, Ga metálico y  $\text{MnCl}_2$  anhidro, respectivamente.

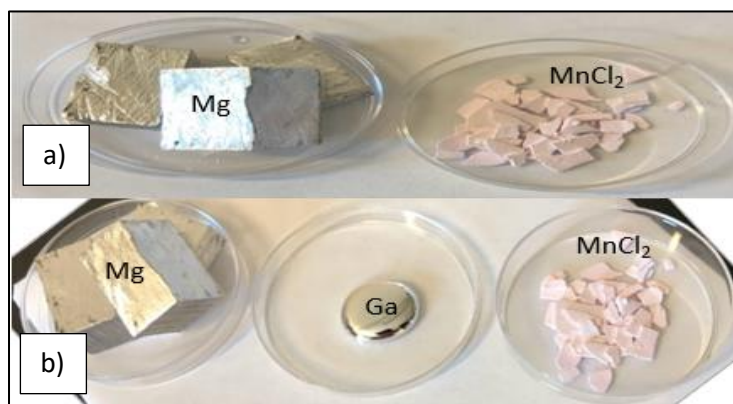


Figura 8. Materiales utilizados para la obtención de las aleaciones: a) Mg-1Mn y b) Mg-0.99Ga-0.2Mn.

#### 3.1.2. Aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn

Una vez pesados los reactivos necesarios se introdujo el Mg al crisol de grafito el cual ha sido preparado con una capa de material refractario y envuelto en cartón cerámico para



protegerlo de las altas temperaturas. Después de ingresar el crisol cargado con Mg al horno de inducción y se montó el sistema como se muestra en la Figura 9.a. A continuación, se encendió el horno y se procedió con la fusión, a los 700°C se inició la agitación del baño con un flujo de la mezcla de gas Ar + 1%HF<sub>6</sub> (Figura 9.b). Finalmente, se vació la aleación fundida en los moldes metálicos previamente calentados a 500°C para obtener los lingotes, Figura 9.c.

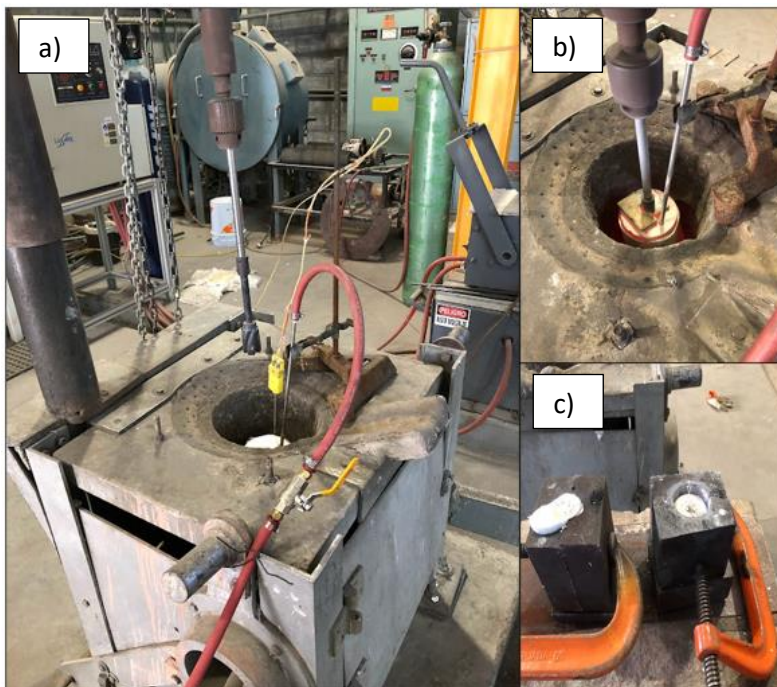


Figura 9. a) Montaje general del sistema para llevar a cabo la fusión; b) Crisol al rojo vivo cargado con los materiales necesarios para obtener las aleaciones y, c) Moldes metálicos llenos con el metal líquido.

Al utilizar la técnica de fusión en horno de inducción y vaciado en molde metálico se obtuvieron 4 lingotes con superficie plana y sin defectos visuales (Figura 10 a y b), al analizarlos mediante ICP se confirmó que los lingotes tienen la composición química deseada (Figura 10 c y d). La masa total obtenida de aleación Mg-1Mn fue de 383g y de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn fue de 381g. Además, el análisis químico mediante ICP también muestra la disminución de la cantidad de los elementos secundarios presentes en el lingote original de magnesio puro, Figura 10e.



Figura 10. Lingotes obtenidos de las aleaciones a) Mg-1Mn y b) Mg-0.99Ga-0.2Mn; c) resultados del análisis químico mediante ICP de los lingotes de la aleación Mg-1Mn; d) resultados del análisis químico mediante ICP de los lingotes de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn y, e) composición química de elementos secundarios presentes en M1 lingote de Mg puro, M2 lingotes de la aleación Mg-1Mn y M3 lingotes de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn.

### 3.1.3. Preparación de las probetas

Se cortaron 48 probetas de Mg puro, 84 probetas de la aleación Mg-1Mn y 84 probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.02Mn todas con una dimensión promedio de  $1.3 \times 1.3 \times 0.5 \text{ cm}^3$ . Estas probetas fueron desbastadas con lija de SiC del número 60 hasta que tuvieran una dimensión de  $1.0 \times 1.0 \times 0.3 \text{ cm}^3$ , después se prosiguió con el pulido de las probetas utilizando lijas de SiC de los números 120, 220, 320, 500, 800 y 1200 hasta lograr obtener una superficie lisa sin rayones visibles, Figura 11. Finalizado este proceso las dimensiones finales promedio de las probetas de Mg puro fueron de  $8.2 \times 8.2 \times 2.5 \text{ mm}^3$ , las de la aleación Mg-1Mn fueron de  $8.2 \times 8.2 \times 2.2 \text{ mm}^3$  y las de la aleación Mg-0.99Ga-0.02Mn fueron de  $8.2 \times 8.1 \times 2.3 \text{ mm}^3$ .

Las probetas obtenidas fueron lavadas con agua y jabón para después enjuagarlas mediante ultrasonido por 15 min. en agua destilada, etanol y finalmente en acetona para

remover cualquier residuo de jabón y grasa que hubiera quedado en la superficie de las probetas.

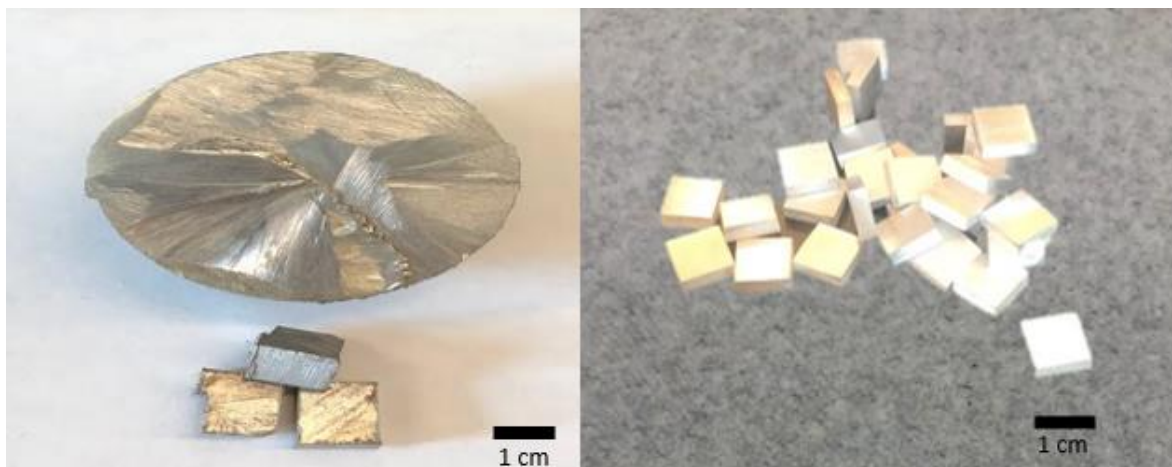


Figura 11. Probetas recién cortadas vs. probetas al finalizar la etapa de pulido.

Después de la limpieza de las probetas se prosiguió a separar las que iban a ser utilizadas como Blanco 1, las cuales solo se secaron y guardaron en un desecador para evitar que la humedad del ambiente interaccionara con la superficie de las probetas de magnesio. Para este blanco se utilizaron 24 probetas de Mg puro.

A las probetas de ambas aleaciones se les dio un tratamiento térmico de solubilizado y de envejecido ya que está reportado que mediante este tratamiento se promueve una disminución del tamaño de grano y causa una refinación y redistribución más homogénea por lo que se mejoran las propiedades mecánicas de las aleaciones (Ávila, A. 2020). Con la reducción y homogenización de las partículas se espera que los esfuerzos en las zonas donde se encuentran los intermetálicos generados sean menores, dando como resultado una mejor resistencia a la corrosión. En la Figura 12 y la Figura 13 se muestran las micrografías de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn antes y después de haber realizado los tratamientos térmicos. En ambas imágenes se puede apreciar cómo antes de dar los tratamientos térmicos, se tienen aglomerados masivos en ambas aleaciones y límites de granos muy definidos lo cual cambia después de los tratamientos térmicos. En la aleación binaria se tiene una segunda fase perteneciente al  $\alpha$ -Mn, la cual es homogenizada después de los tratamientos térmicos, reduciendo el tamaño de los precipitados que se encuentran principalmente en los límites de

grano. En el caso de la aleación ternaria se encontraron precipitados de los intermetálicos  $Mg_5Ga_2$  principalmente, después de los tratamientos térmicos se identifica que los precipitados corresponden a los intermetálicos  $Mg_2Ga$ ,  $MgGa$  y  $Mg-Mn-Ga$ .

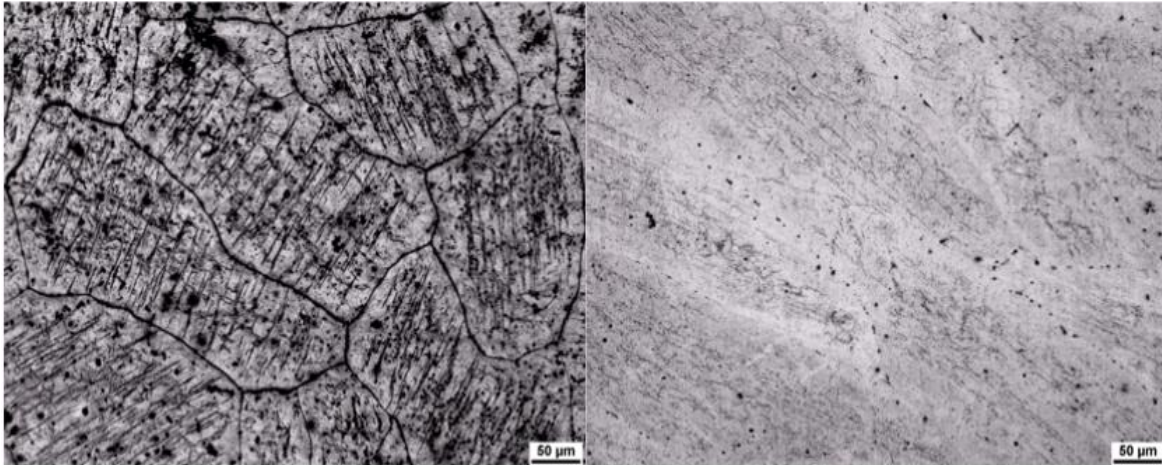


Figura 12. Micrografía óptica a 50X la cual muestra la microestructura de la aleación binaria Mg-1Mn antes (izquierda) y después (derecha) de haber recibido el tratamiento térmico de solubilizado y envejecido.

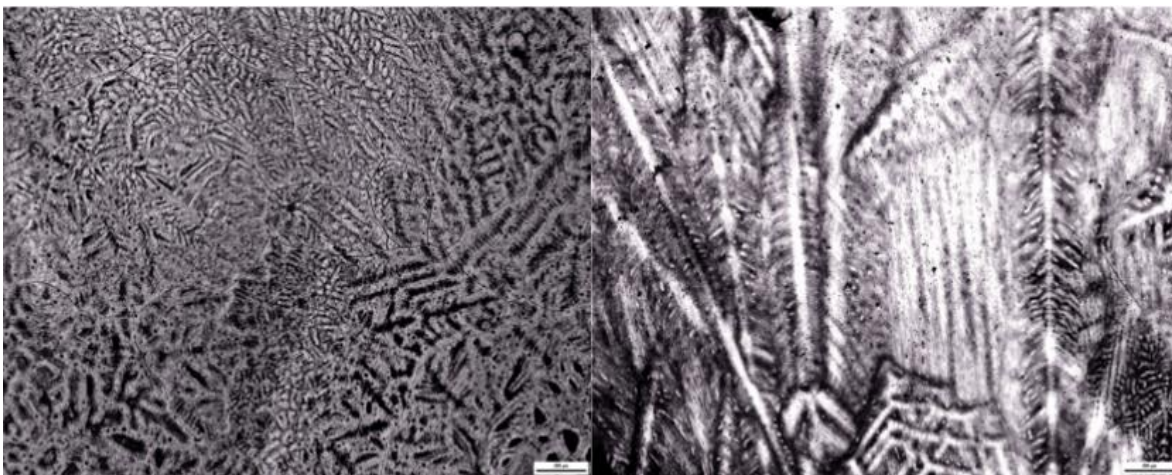


Figura 13. Micrografía óptica a 50X la cual muestra la microestructura de la aleación ternaria Mg-0.99Ga-0.2Mn antes (izquierda) y después (derecha) de haber recibido el tratamiento térmico de solubilizado y envejecido.

Concluidos los tratamientos térmicos, se separaron 18 probetas de ambas aleaciones, las cuales fueron usadas como el Blanco 3. Finalmente, se dió el tratamiento con HF 12% para mejorar tanto la adhesión del recubrimiento en la superficie del sustrato como la resistencia a la corrosión en FFS en virtud de lo reportado por Supplit *et al.* 2007. Este tratamiento ácido se le aplicó tanto a las probetas de las aleaciones como a las probetas restantes de Mg puro

para así obtener los Blancos 2 y 4; en la Tabla 5 se muestra la identificación, condiciones y cantidad de probetas de los cuatro blancos utilizados.

Tabla 5. Identificación, condiciones y números de probetas para los blancos utilizados.

		<b>Mg puro</b>	<b>Mg-1Mn</b>	<b>Mg-0.99Ga-0.2Mn</b>
Blanco 1	Condición	Limpieza	-	-
	Número de probetas	24	-	-
Blanco 2	Condición	Limpieza+HF	-	-
	Número de probetas	24	-	-
Blanco 3	Condición	-	Limpieza + HF	Limpieza + HF
	Número de probetas	-	18	18
Blanco 4	Condición	-	Limpieza + TT + HF	Limpieza + TT + HF
	Número de probetas	-	18	18

Tabla 6. Comparativa de la cantidad de Mg que reaccionó para formar la capa protectora  $MgF_2/Mg(OH)F$  y la cantidad de Mg que se perdió en la solución ácida.

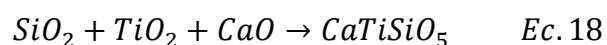
<b>Material</b>	<b>Cantidad de Mg sin reaccionar (mg)</b>	<b>Cantidad de Mg que reaccionó (mg)</b>
Mg	$1.07 \times 10^{-3}$	$2.52 \times 10^{-4}$
Mg-1Mn	$3.97 \times 10^{-4}$	$2.57 \times 10^{-4}$
Mg-0.99Ga-0.2Mn	$1.17 \times 10^{-3}$	$9.74 \times 10^{-4}$

Finalizado el tratamiento ácido de las probetas, la solución ácida fue analizada mediante ICP de líquidos para detectar pérdidas de Mg en la solución, la concentración encontrada en las soluciones ácidas donde se llevó a cabo el tratamiento ácido del Mg puro, la aleación binaria y la aleación ternaria fue de 13.67, 38.25 y 40.53 ppm, respectivamente. Para poder determinar la cantidad de magnesio que interaccionó con el HF para formar la capa protectora de  $MgF_2/Mg(OH)F$  se realizó el cálculo de la pérdida de peso de las probetas. Los resultados arrojaron que se tiene una pérdida de peso promedio de  $1.32 \times 10^{-3}$  mg para el Mg puro, de  $6.54 \times 10^{-4}$  mg para la aleación Mg-1Mn y de  $2.15 \times 10^{-3}$  mg para la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn. Los resultados se muestran en la Tabla 6, se observa que las probetas con mayor cantidad de  $MgF_2/Mg(OH)F$  son las de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn.

### **3.2. Recubrimiento de los sustratos metálicos**

#### **3.2.1. Recubrimiento obtenido mediante la técnica sol-gel**

Antes de iniciar con la síntesis del material de recubrimiento, se llevó a cabo una simulación preliminar con el programa *HSC Chemistry 6.0* para determinar si los óxidos precursores empleados formarían las fases de interés: wollastonita, titanita y dióxido, las cuales presentan propiedades bioactivas y antibacterianas (Anjaneyulu y Susikumar 2014, Brunello *et al.* 2020 y Choudhary *et al.* 2019). Para utilizar este programa es necesario ingresar los óxidos precursores que se van a utilizar, en las cantidades necesarias para seguir la relación molar establecida en la Ec. 18, y los productos que se esperan encontrar.



La simulación se llevó a cabo en un rango de temperatura que va desde los 25°C hasta los 600°C en dos atmósferas diferentes, una con presencia de oxígeno y otra con presencia de gas argón. Al desarrollar las simulaciones para las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn se observó que ambos sistemas tienen el mismo comportamiento referente a la formación de las fases cristalinas, ya que tanto el Mn como el Ga mantienen constante su concentración indicando que estos elementos no interaccionan con el material de recubrimiento y no forman otros productos, mientras que el Mg sí reacciona, dependiendo del sistema simulado (Tabla 7 y Figura 14).

Tabla 7. Cantidad de Mg, Mn y Ga que reaccionan con el material de recubrimiento durante el tratamiento térmico.

Sistema simulado			Mg	Mn	Ga
Atmósfera: Ar	Mg-1Mn	Cant. inicial (mol)	0.99	0.01	0.0
		Cant. final (mol)	0.99	0.01	0.0
	Mg-0.99Ga-0.2Mn	Cant. inicial (mol)	0.9881	0.002	0.0099
		Cant. final (mol)	0.9881	0.002	0.0099
Atmósfera: 0.21 O <sub>2</sub>	Mg-1Mn	Cant. inicial (mol)	0.99	0.01	0.0
		Cant. final (mol)	0.57	0.01	0
	Mg-0.99Ga-0.2Mn	Cant. inicial (mol)	0.9881	0.002	0.0099
		Cant. final (mol)	0.57	0.002	0.0099
Atmósfera: 0.30 O <sub>2</sub>	Mg-1Mn	Cant. inicial (mol)	0.99	0.01	0.0
		Cant. final (mol)	0.49	0.01	0.0
	Mg-0.99Ga-0.2Mn	Cant. inicial (mol)	0.9881	0.002	0.0099
		Cant. final (mol)	0.49	0.002	0.0099

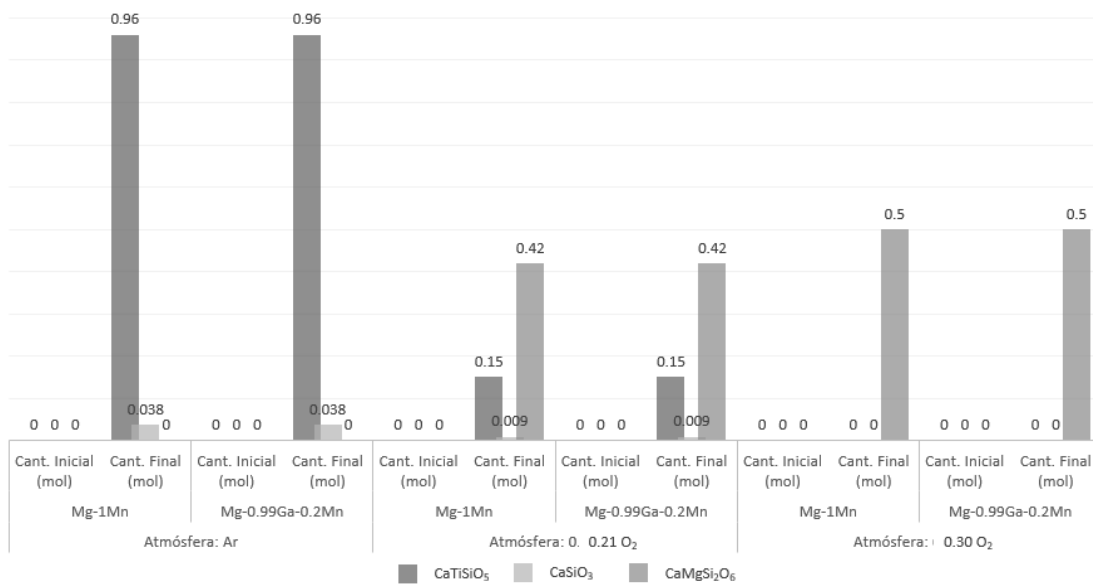


Figura 14. Cantidad de titanita, wollastonita y diópsido obtenidos en los diferentes sistemas utilizados para llevar a cabo las simulaciones termodinámicas en HSC Chemistry 6.0.

Además de los resultados anteriores, los resultados de la simulación permitieron establecer las siguientes conclusiones importantes:

- Al usar los óxidos precursores establecidos no sólo se tiene titanita como lo marca la Ec. 18, sino que también se obtendrán las fases cristalinas wollastonita y dióxido.
- La obtención de la titanita se verá afectada principalmente por la cantidad de oxígeno presente en el medio y de manera secundaria por la temperatura del tratamiento térmico, a mayor temperatura disminuye la cantidad de titanita obtenida (Figura 15).

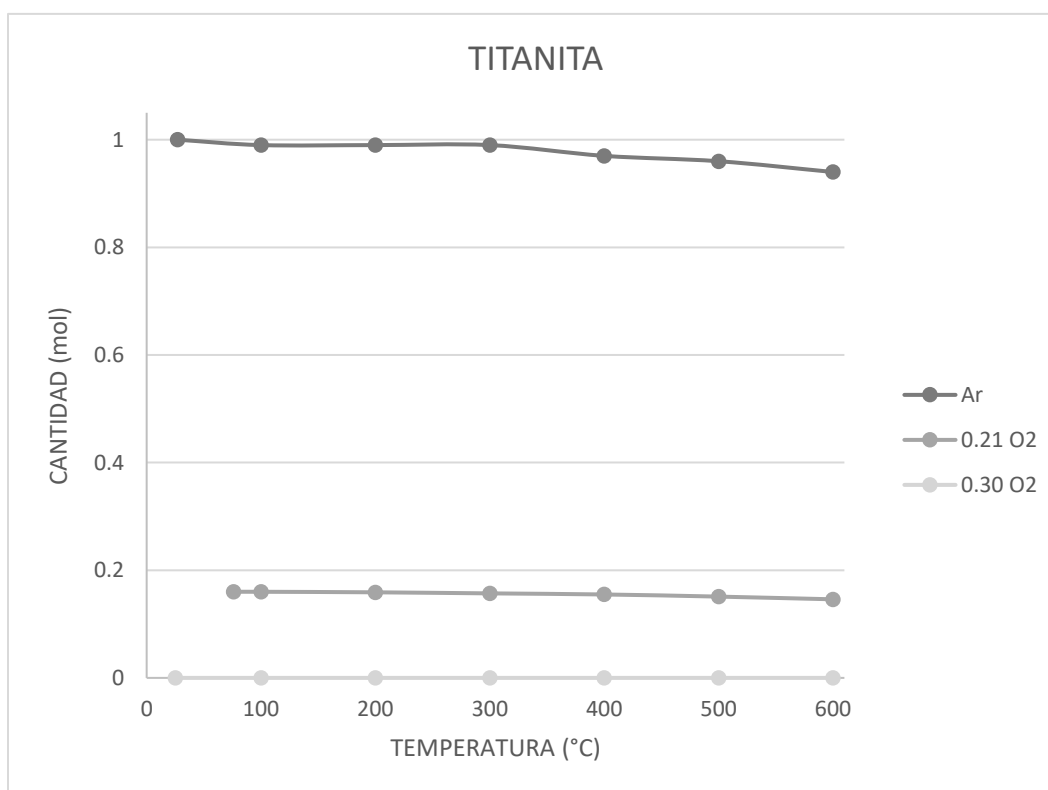


Figura 15. Influencia de la temperatura del tratamiento térmico sobre la obtención de la fase titanita.

- La fase dióxido está únicamente condicionada por la cantidad de oxígeno presente en el medio, siendo favorecida su obtención a mayor cantidad de oxígeno presente.
- Se estableció que la temperatura ideal para llevar a cabo el tratamiento térmico es de 500°C, ya que hay menor pérdida de titanita y mayor cantidad de wollastonita.
- Se determinaron dos condiciones de estudio, la primera en presencia de oxígeno y la segunda en una atmósfera inerte, esta última no pudo ser estudiada debido a la falta de gas argón y al cambio de proveedor de gases.



Una vez sintetizado el material de recubrimiento, se procedió a analizarlo mediante TGA/DTA y DRX, en los resultados de ambas pruebas no se detectó la formación de fases cristalinas. En la Figura 16 se presenta el TGA/DTA, el cual muestra la pérdida de masa conforme va aumentando la temperatura de la muestra (gel seco), las pérdidas de masa mostradas en el análisis corresponden únicamente a la pérdida de agua ( $25^{\circ}\text{C} - 225^{\circ}\text{C}$ ), a la descomposición de los nitratos ( $475^{\circ}\text{C} - 540^{\circ}\text{C}$ ) y a la pirólisis de compuestos orgánicos (pico exotérmico entre los  $330^{\circ}\text{C}$  y  $400^{\circ}\text{C}$ ) (Lakshmi *et al.* 2013).

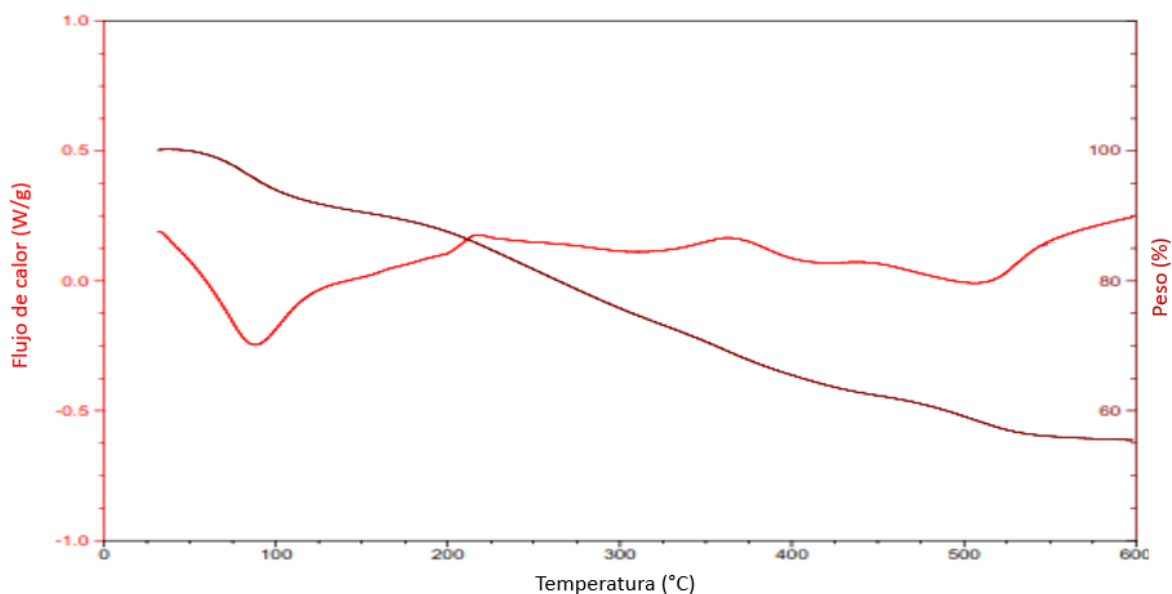


Figura 16. Resultado del análisis termogravimétrico TGA/DTA realizado al material sintetizado de acuerdo a la Ec. 18.

En la Figura 17 se muestra el patrón de difracción de rayos X del material obtenido en el cual se observa la ausencia de reflexiones característica de los materiales amorfos que no presentan fases cristalinas. La reflexión cercana a  $2\theta = 30^{\circ}$  puede ser asociada a la señal típica de los vidrios base sílice despolimerizados (Tite *et al.* 2022).

Con base a los resultados obtenidos, se realizó una simulación termodinámica a través del programa *FactSage*®, esto con la finalidad de corroborar los datos de la primera simulación termodinámica. La principal diferencia que existe entre los programas utilizados es que el programa *FactSage*® arroja todos los posibles productos que se pueden presentar en el sistema sin necesidad de cargarlos manualmente.

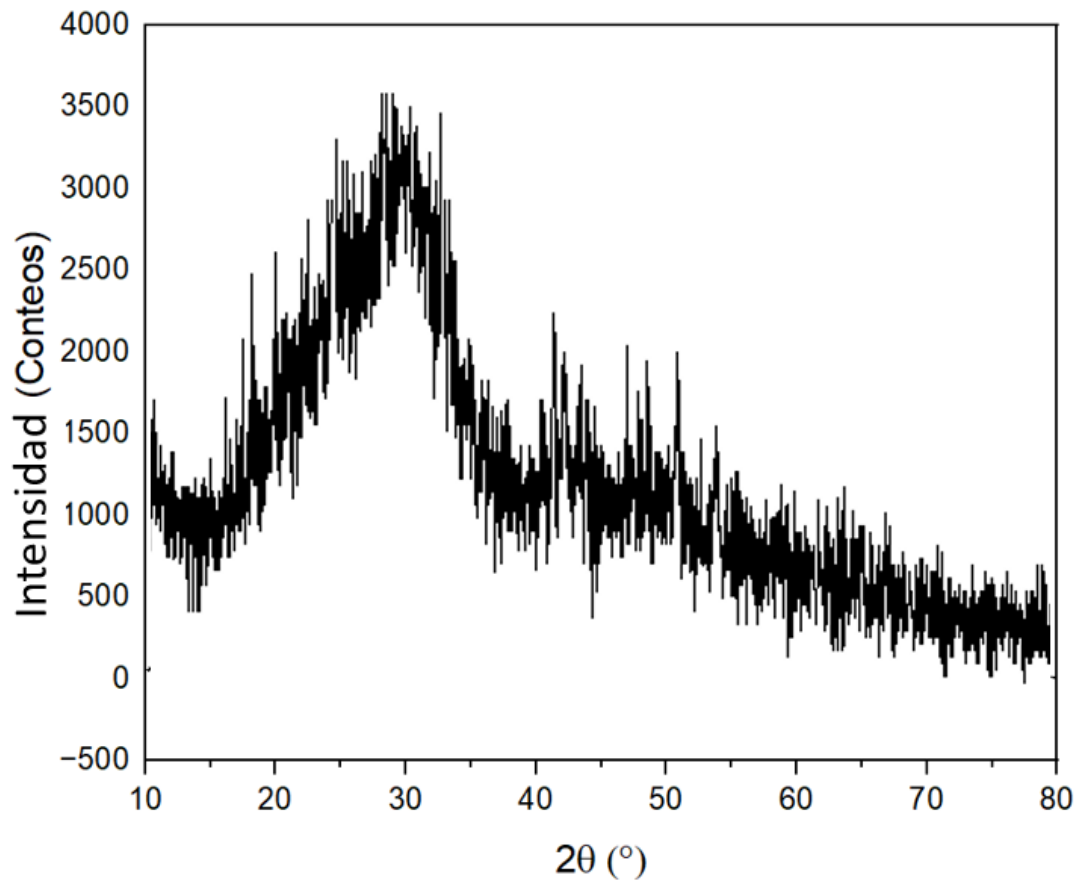


Figura 17. Patrón DRX del material sintetizado de acuerdo a la Ec. 18, tratado térmicamente a 500°C por 4 horas.

Además, existen dos reacciones químicas para la obtención de la titanita, la primera es la reacción directa en la cual se tiene como único producto teórico la titanita (Ec. 18), y en la segunda reacción se tienen como productos teóricos la titanita y la wollastonita (Ec. 14). Por lo anterior, en la simulación con *FactSage*® también se agregó la segunda reacción para determinar cuál presentaba mejores resultados. Los resultados obtenidos de esta simulación fueron los siguientes:

- No hay presencia de la fase titanita después del tratamiento térmico.
- La fase wollastonita solo está presente cuando no hay presencia de oxígeno, en un rango de temperaturas que va desde los 100 a los 400°C y son cantidades muy bajas (siendo la más alta en una magnitud del orden de  $10^{-21}$  mol).
- Se confirmó que la fase diópsido aumenta en cantidad en relación con el oxígeno suministrado y usando la reacción definida por la Ec. 14 (Figura 18).

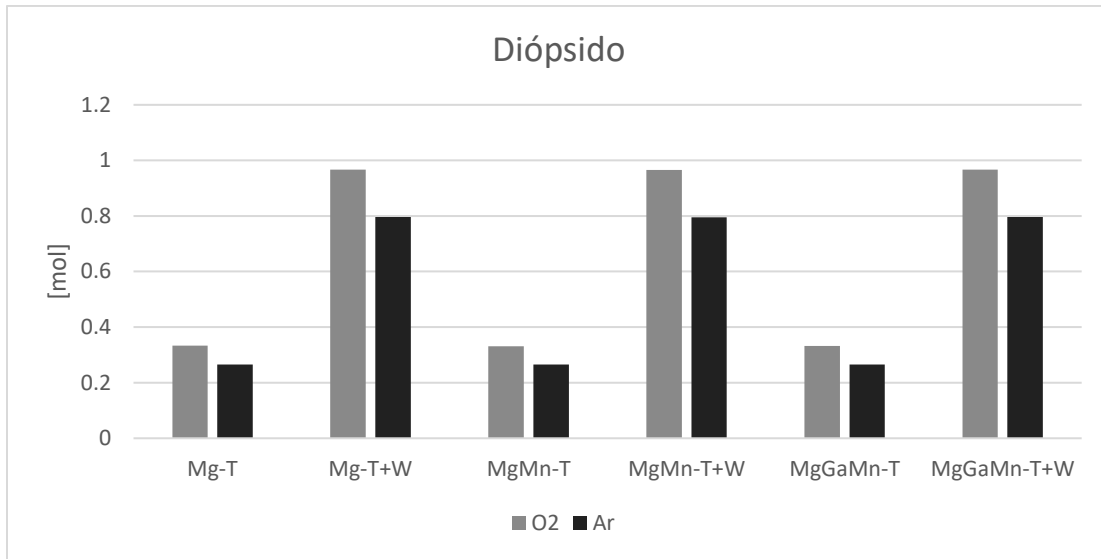


Figura 18. Cantidad de la fase dióxido obtenida en los diferentes sistemas utilizados para la simulación termodinámica.

Con los nuevos resultados obtenidos y confirmados por los resultados de la caracterización del material de recubrimiento, se estableció el uso de un recubrimiento vitrocerámico sintetizado mediante la técnica sol-gel, al cual se le dará un tratamiento térmico después de ser depositado en la superficie de los sustratos metálicos obtenidos con anterioridad a una temperatura de 500°C con una RC = 1°C/min por un tiempo de 4 horas.

Establecido lo anterior, se sintetizó el material de recubrimiento mediante el proceso sol-gel y siguiendo la reacción establecida por la Ec. 14, obteniendo como resultado un sol de color amarillo (Figura 19), el cual se deja reposar por 12 horas en un recipiente de vidrio cerrado antes de ser utilizado para recubrir las probetas.

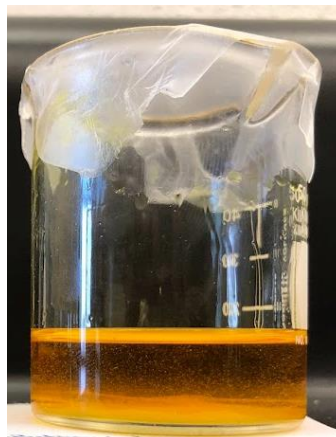


Figura 19. Sol obtenido mediante la técnica sol-gel siguiendo la ruta de síntesis establecida en la Ec. 14.

### 3.2.2. Probetas recubiertas

Transcurrido el tiempo de reposo del sol, se destapó el recipiente y se preparó el equipo donde se llevó a cabo la inmersión de las probetas para ser recubiertas de acuerdo a los parámetros establecidos (Figura 20). En este trabajo se repitió dos veces el proceso de inmersión para tener un total de dos capas de recubrimiento, después se pusieron las probetas en el horno y se programó para llevar a cabo el tratamiento térmico, para así obtener 18 probetas recubiertas de la aleación Mg-1Mn y 18 de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn y listas para realizar las pruebas de corrosión y bioactividad *in vitro*. En la Figura 21 se muestran las probetas antes y después de ser recubiertas.

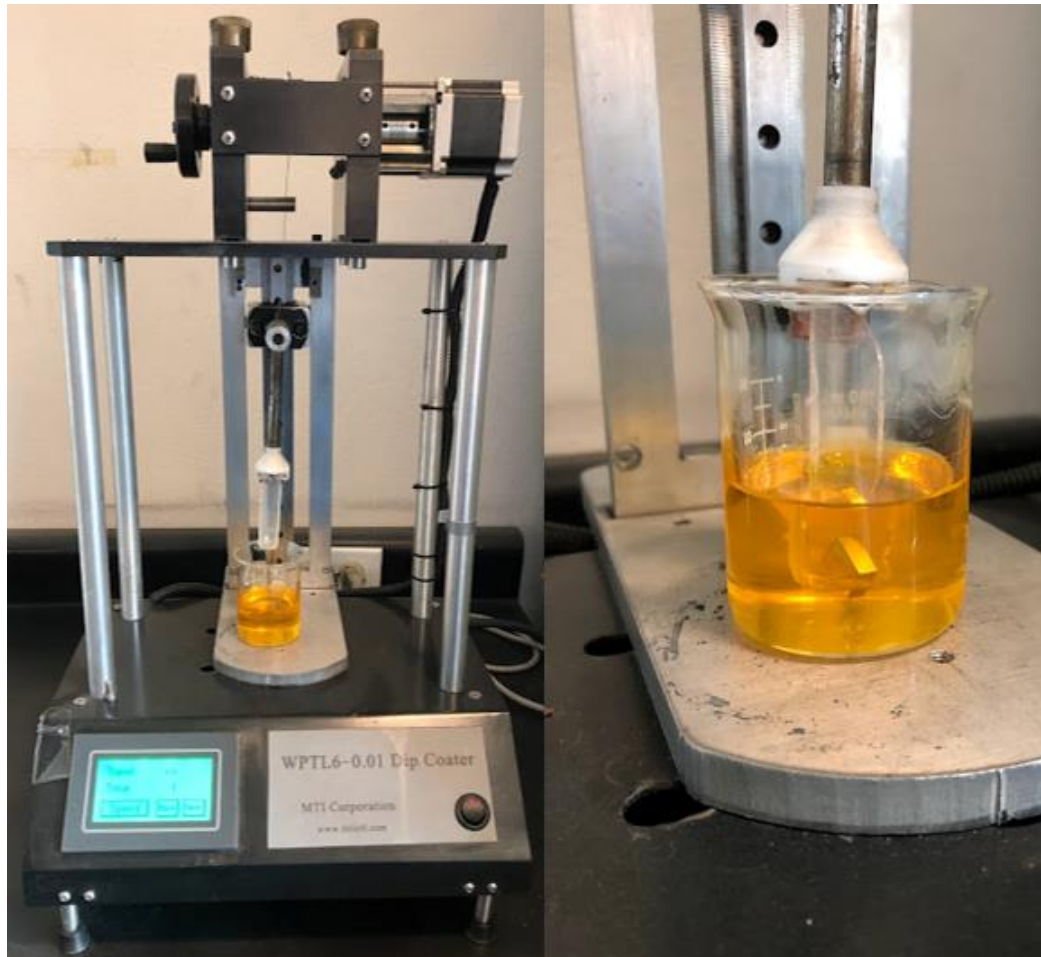


Figura 20. Equipo WPTL6-0.01 DIP COATER y probeta siendo sumergida en el sol para ser recubierta.

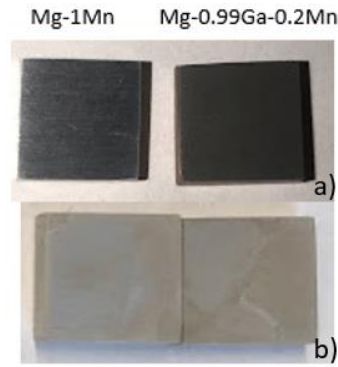


Figura 21. Probetas antes (a) y después (b) de ser recubiertas con el sol sintetizado siguiendo la Ec. 14.

Concluido el proceso de recubrimiento de las probetas, se prosiguió con el tratamiento térmico por 4 horas a una temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  con una  $\text{RC} = 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , como se estableció con anterioridad. Al sol restante se le dio el mismo tratamiento térmico y se analizó mediante DRX, en el patrón obtenido de la difracción de rayos X se nota la presencia de algunas reflexiones características de las fases calcita (C –  $\text{CaCO}_3$ , JCPDS: 05-0586) y la perovskita (P –  $\text{CaTiO}_3$ , JCPDS: 81-0561), Figura 22.

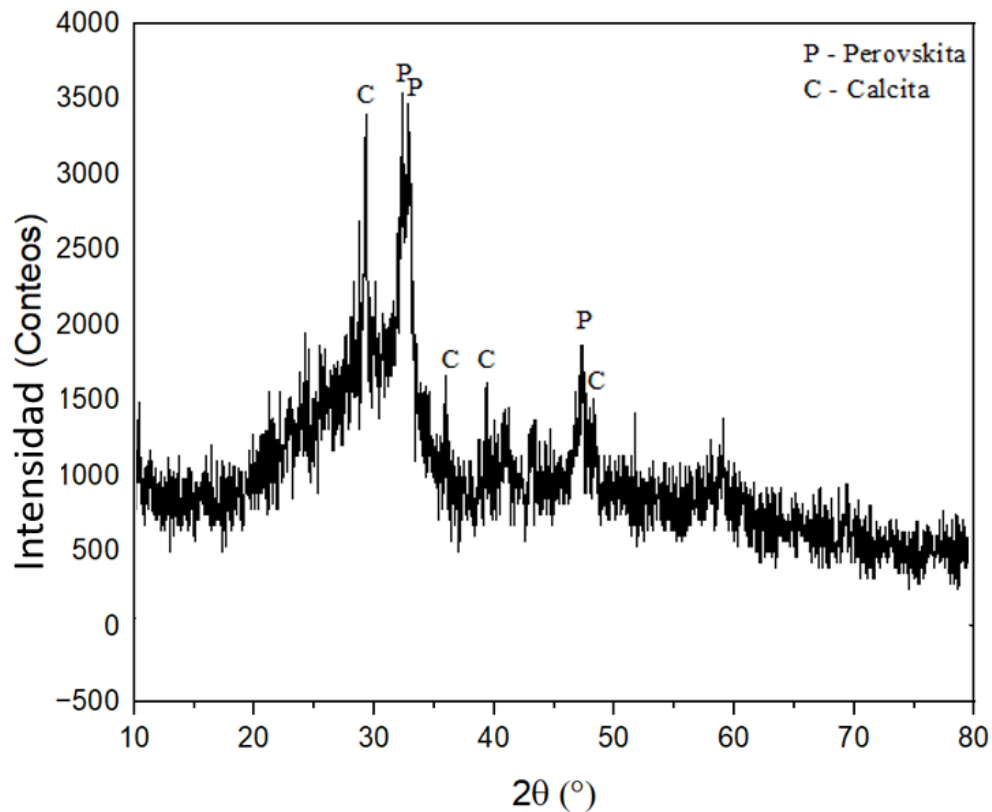


Figura 22. Patrón DRX del material de recubrimiento tratado térmicamente a  $500^{\circ}\text{C}$  por 4 horas.

A continuación, se muestran las micrografías obtenidas al analizar con un microscopio óptico las probetas. La Figura 23 corresponde a la micrografía del Mg puro antes y después de ser atacado con la solución de HF 12%. Se pueden observar tonos oscuros y una apariencia rugosa sobre la superficie, lo que se puede atribuir a la oxidación del magnesio y al ataque con ácido.

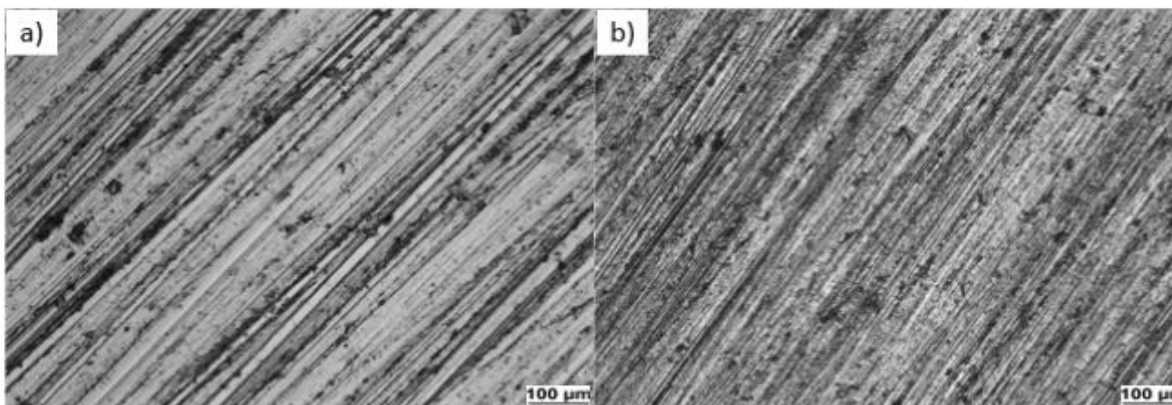


Figura 23. Micrografías ópticas a 50X del Mg puro: a) después de la limpieza y b) después del ataque ácido con HF 12%.

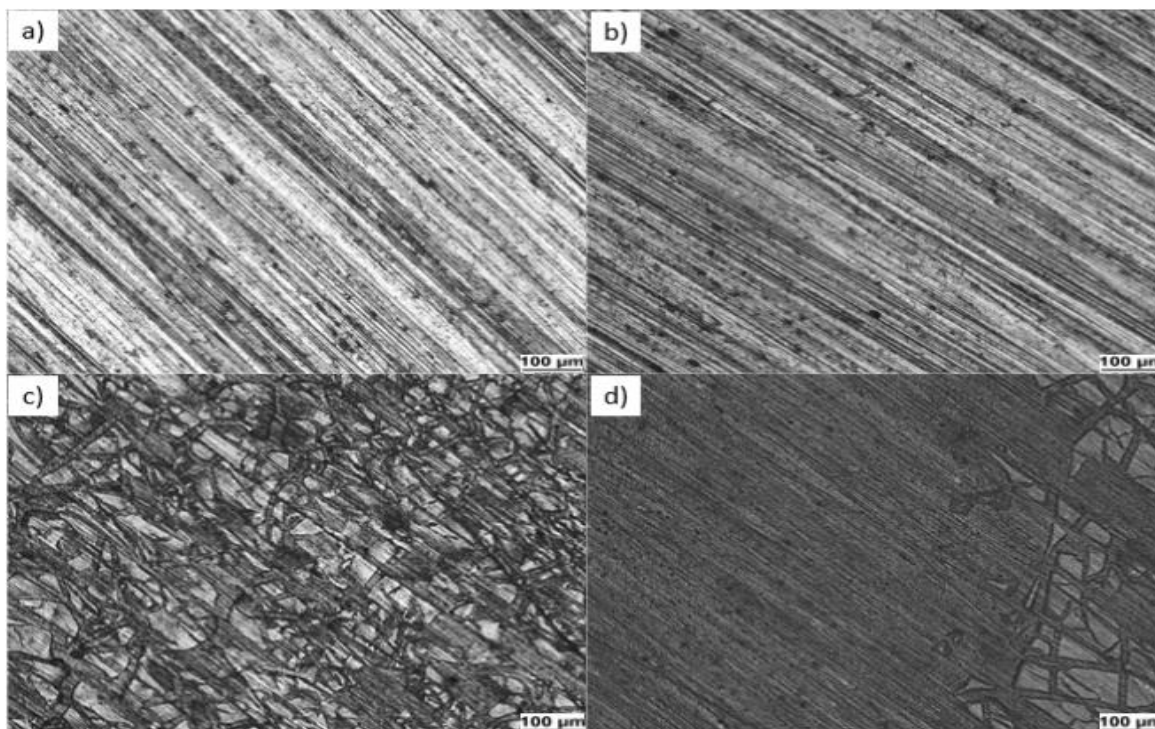


Figura 24. Micrografías ópticas a 50X de la aleación Mg-1Mn: a) después de la limpieza, b) después del ataque ácido con HF 12%, c) después del recubrimiento y posterior tratamiento térmico del recubrimiento y d) zonas sin recubrimiento.

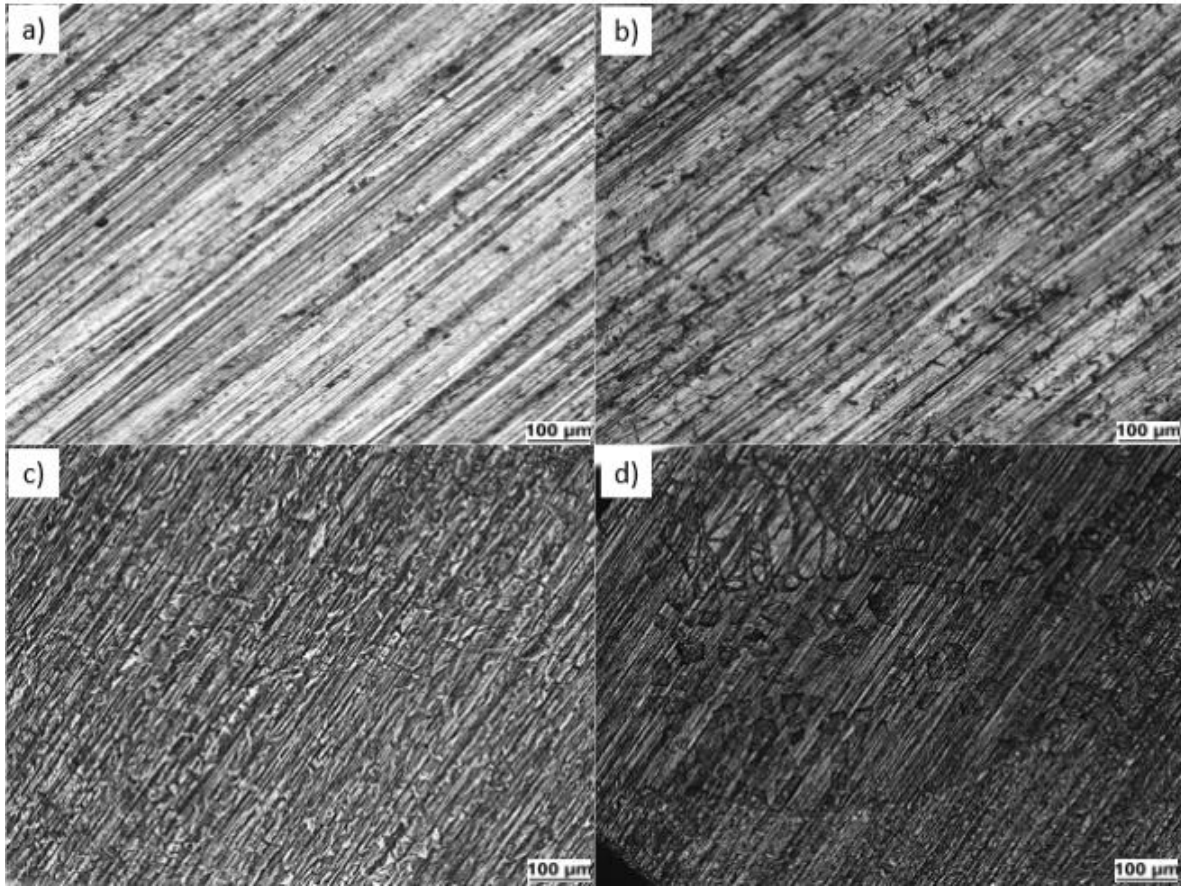


Figura 25. Micrografías ópticas a 50X de la aleación Mg-1Mn: a) después de la limpieza, b) después del ataque ácido con HF 12%, c) después del recubrimiento y posterior tratamiento térmico del recubrimiento y d) zonas sin recubrimiento.

En las Figuras 24 y 25 se presentan las micrografías de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn, respectivamente. En ambos casos se pueden observar tonos oscuros y una apariencia rugosa sobre la superficie de la probeta después del ataque con HF acuoso, además se observa cómo está depositado el recubrimiento en la superficie después de haber sido tratado térmicamente. Nótese que en ambas aleaciones el recubrimiento está presente en la superficie de la probeta como pequeños trozos de vidrio, siendo más pequeños y unidos en la aleación ternaria (Figura 25c), aleación en la cual también se observa una mayor cantidad de grietas en la superficie después del ataque ácido (Figura 25b), además de que las zonas en las que no se encontró recubrimiento (Figura 25d) son menores en comparación a la zona encontrada en la superficie de la probeta de la aleación binaria (Figura 24d). Con lo anterior se esperaría que sea mayor la resistencia a la corrosión y la bioactividad en las probetas de la

aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn recubiertas con el vitrocerámico (Supplit *et al.* 2007, Shen *et al.* 2015 y Durán *et al.* 2021).

### 3.3. Evaluación *in vitro* de los recubrimientos

Para llevar a cabo las pruebas *in vitro* es necesario preparar el FFS siguiendo lo estipulado en la norma ISO 23317:2014. Primero se estableció la cantidad de FFS necesario para sumergir cada probeta mediante el uso de la Ec. 15. El volumen necesario para llevar a cabo los experimentos *in vitro*, así como la cantidad total necesaria de FFS, se muestran en la Tabla 8.

Cálculos para la determinación del volumen de FFS necesario:

$$V_{FFS} = 0.20 \left[ \frac{mL}{mm^2} \right] S_a \quad Ec. 15$$

Donde  $S_a$  se calcula de la siguiente manera:

$$S_a = 2[(la) + (le) + (ae)] \quad Ec. 19$$

donde:

$S_a \rightarrow$  Área aparente expuesta [ $mm^2$ ],  $l \rightarrow$  Lado de la probeta [ $mm$ ]

$a \rightarrow$  Ancho de la probeta [ $mm$ ],  $e \rightarrow$  Espesor de la probeta [ $mm$ ]

Mg puro:

$$S_a = 2[(8.2 * 8.2) + (8.2 * 2.5) + (8.2 * 2.5)]$$

$$S_a = 216.48 \text{ mm}^2$$

Aleación Mg-1Mn:

$$S_a = 2[(8.2 * 8.2) + (8.2 * 2.2) + (8.2 * 2.2)]$$



$$S_a = 206.64 \text{ mm}^2$$

Aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn:

$$S_a = 2[(8.2 * 8.1) + (8.2 * 2.3) + (8.1 * 2.3)]$$

$$S_a = 207.82 \text{ mm}^2$$

Tabla 8. Cantidad de FFS necesario para llevar a cabo las pruebas de bioactividad y corrosión.

Probeta	Volumen por probeta (mL)	Volumen total (mL)
Mg puro	43.3	2078.4
Mg-1Mn	41.3	3469.2
Mg-0.99Ga-0.2Mn	41.6	3494.4
Cantidad de FFS total necesario (L)		9

### 3.3.1. Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión fue determinada mediante el método de pérdida de peso, establecido en las normas ASTM G1 y la ASTM G31. Se inicia calentando el FFS, el cual debe mantenerse en refrigeración hasta su uso. Después se mide el volumen necesario para cada probeta y se deposita en un contenedor de plástico, finalmente se sumerge la probeta y se lleva a la incubadora, el cual estará a 37°C para simular la temperatura del cuerpo humano. Una vez ingresadas todas las probetas a la incubadora, se inicia a contar el tiempo de inmersión para ir retirando las probetas a los diferentes tiempos establecidos y proceder a la caracterización.

En la Figura 26 se presenta la velocidad de corrosión de los sustratos estudiados a los diferentes tiempos establecidos. Se puede observar que el valor máximo de corrosión se obtiene al tercer día, con un valor (en mm/año) de 0.3308 para el magnesio puro, 0.3205 para el magnesio puro tratado con HF, 0.2704 para la aleación Mg-1Mn tratada con HF 12%,

0.2527 para la aleación Mg-1Mn después del tratamiento térmico y del tratamiento con HF 12%, 0.1990 para la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn tratada con HF 12%, 0.1869 para la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn después del tratamiento térmico y del tratamiento con HF 12%, 0.0556 para la aleación Mg-1Mn con tratamiento térmico, tratamiento ácido y recubierta con el material vitrocerámico y 0.0381 para la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn con tratamiento térmico, tratamiento ácido y recubierta con el material vitrocerámico.

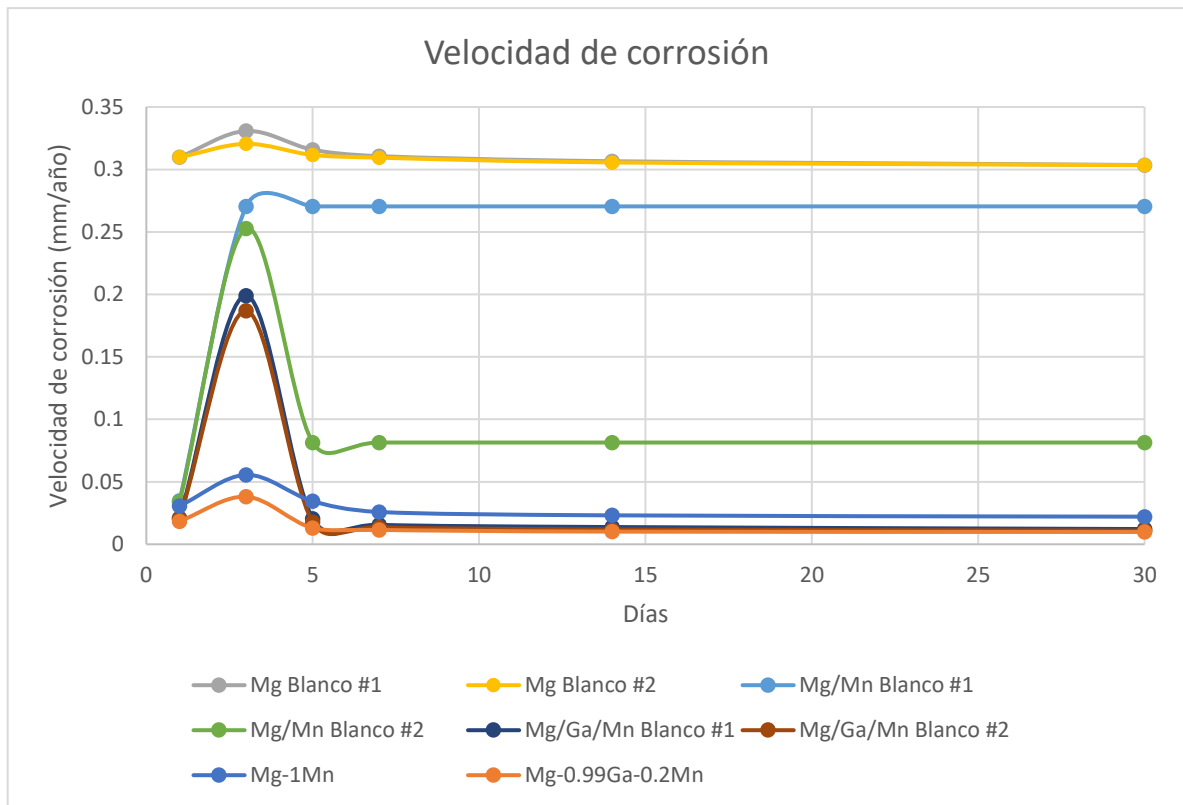


Figura 26. Velocidad de corrosión de los sustratos estudiados después de su inmersión en FFS por 1, 3, 5, 7, 14 y 30 días.

En promedio, la velocidad de corrosión, en mm/año, del magnesio (sin y con tratamiento ácido) fue de 0.3129 y 0.3101, respectivamente; mientras que la aleación de Mg-1Mn tratada con HF 12% únicamente fue de 0.2312; de la misma aleación trata térmicamente y con ácido fue de 0.1021; por su parte la misma aleación con ambos tratamientos y recubierta con el material vitrocerámico tuvo una velocidad de corrosión promedio de 0.0320 mm/año. Finalmente, la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn, bajo las mismas condiciones de preparación que las mencionadas para la aleación Mg-1Mn, fue de 0.0470, 0.0436 y 0.0168 mm/año, respectivamente. Estos resultados muestran como aumenta la resistencia a la corrosión de las

aleaciones después de ser tratadas con los procesos establecidos en el presente trabajo (tratamiento térmico de los sustratos → ataque ácido con HF 12% → recubrimiento de los sustratos con el material vitrocerámico compuesto de Ca/Si/Ti con fases cristalinas de calcita y perovskita). Al dar el tratamiento térmico de solubilizado y envejecido a los materiales, se homogeniza la microestructura de las aleaciones haciendo que se module la velocidad de corrosión al reducir el tamaño de grano y eliminando tensiones residuales (Zheng 2016); con el ataque ácido se genera una capa de  $MgF_2 / Mg(OH)F$  la cual ayuda a proteger la superficie del magnesio y sus aleaciones contra la corrosión (Supplit *et al.* 2007 y Durán *et al.* 2021) y el recubrimiento con el material vitrocerámico brinda a los materiales estudiados una protección extra contra la corrosión (Shen *et al.* 2015).

A continuación, se muestran fotografías que ilustran el proceso corrosivo de ambas aleaciones, en las Figuras 27 y 28 se aprecia la diferencia de la corrosión sufrida por las probetas de la aleación Mg-1Mn al ser tratadas con HF 12% sin y con tratamiento térmico al ser sumergidas en FFS durante los diferentes periodos de inmersión. Se puede observar como la probeta que solo fue tratada con ácido solo resiste 3 días en FFS, mientras que la probeta que recibió tratamiento térmico previo al tratamiento ácido resiste hasta 5 días en inmersión.

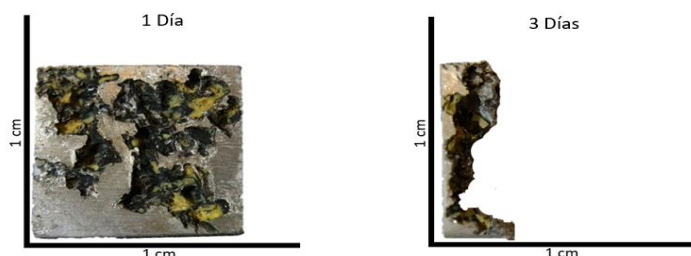


Figura 27. Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-1Mn atacadas con HF 12% después de su inmersión en FFS.

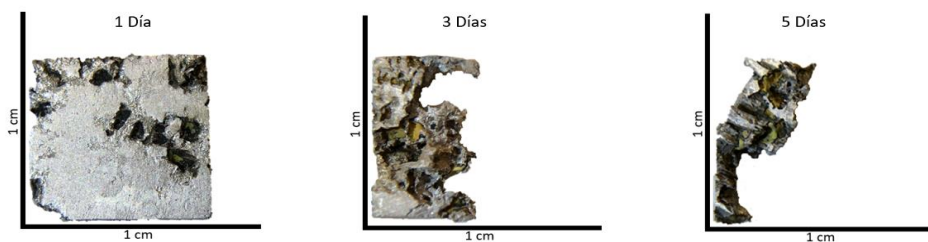


Figura 28. Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-1Mn atacadas con HF 12% y tratadas térmicamente después de su inmersión en FFS.

La Figura 29 muestra la probeta de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn tratada con HF 12% y en la Figura 30 se observa la probeta tratada térmicamente y atacada con ácido de Mg-0.99Ga-0.2Mn. Es notable el incremento en la resistencia a la corrosión de esta aleación ya que ambas probetas duraron los 30 días de inmersión en FFS. La probeta que presentó menor velocidad de corrosión fue la probeta a la que se le dio primero un tratamiento térmico y después fue atacada con HF 12%.

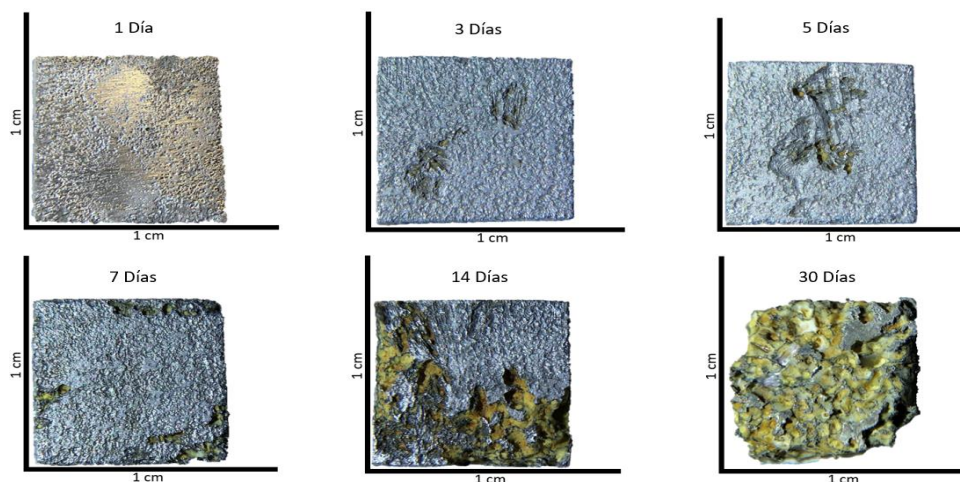


Figura 29. Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn atacadas con HF 12% después de su inmersión en FFS.

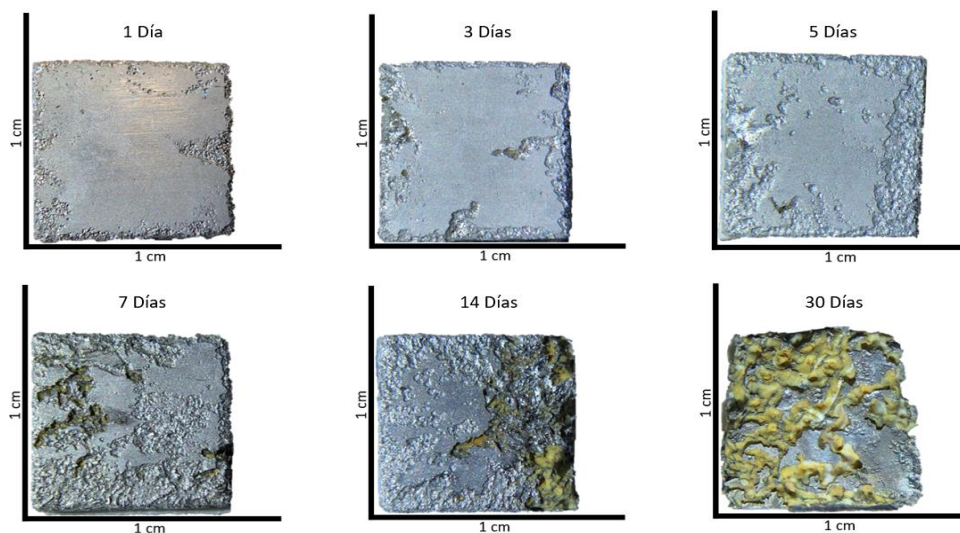


Figura 30. Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn atacadas con HF 12% y tratadas térmicamente después de su inmersión en FFS.

Por otra parte, la Figura 31 muestra el proceso de degradación de la aleación Mg-1Mn recubierta con el material vitrocerámico después de su inmersión en FFS. Se observa que la

velocidad de corrosión disminuyó en forma considerable ya que la probeta soportó todo el periodo establecido para llevar a cabo la determinación de la velocidad de corrosión; mientras que la Figura 32 muestra el proceso de degradación de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn recubierta con el material vitrocerámico al ser sumergida en FFS, al comparar la Figura 31 y la Figura 32 se puede apreciar como la resistencia a la corrosión es mejor cuando se recubre la probeta con el recubrimiento propuesto.

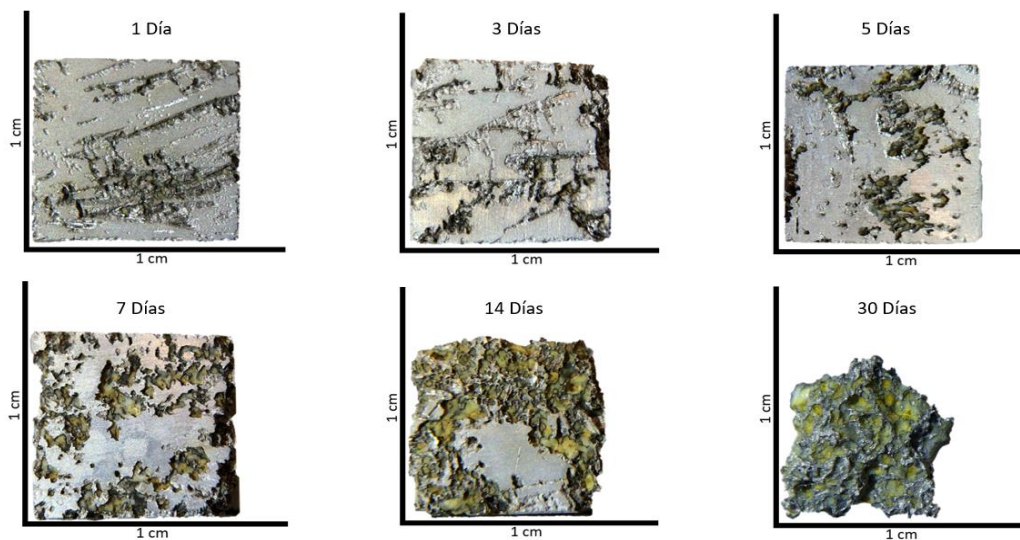


Figura 31. Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-1Mn atacadas con HF 12%, tratadas térmicamente y recubiertas con el material vitrocerámico después de su inmersión en FFS.

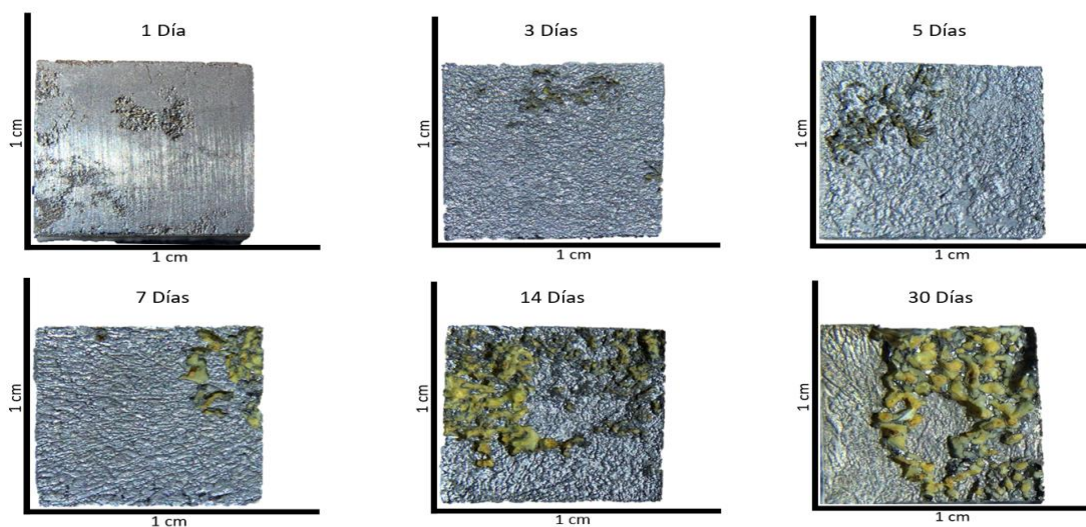


Figura 32. Proceso corrosivo de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn atacadas con HF 12%, tratadas térmicamente y recubiertas con el material vitrocerámico después de su inmersión en FFS.

### 3.3.2. Bioactividad

Las Figuras 33 a la 35 muestran las micrografías del comportamiento de las probetas durante los diferentes periodos de inmersión en FFS de la aleación Mg-1Mn. En ellas se puede observar la formación de un compuesto blanco en la superficie del sustrato sobre el material vitrocerámico en el día 1. Para el tercer y quinto día las secciones del material vitrocerámico han sido recubiertas en su totalidad por el compuesto blanco. Al llegar los días 7 y 14 ya no se detecta la presencia del material vitrocerámico y el compuesto blanco se puede apreciar más aglomerado en la superficie de la aleación. Finalmente, para el día 30 se observa un material cuya morfología es parecida a la de la hidroxiapatita (Cárdenas-Guerrero *et al.* 2013).

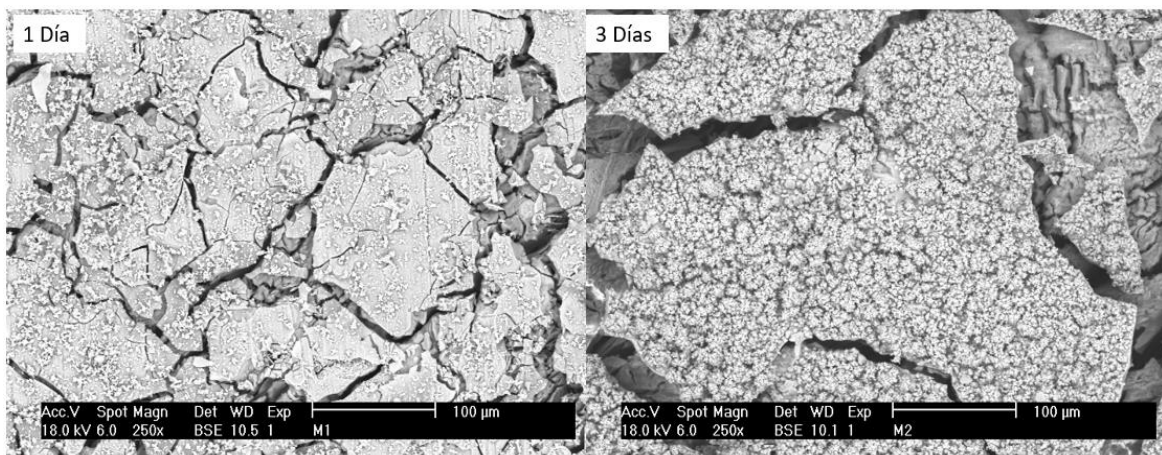


Figura 33. Micrografías de las probetas de la aleación Mg-1Mn después de 1 y 3 días de inmersión en FFS.

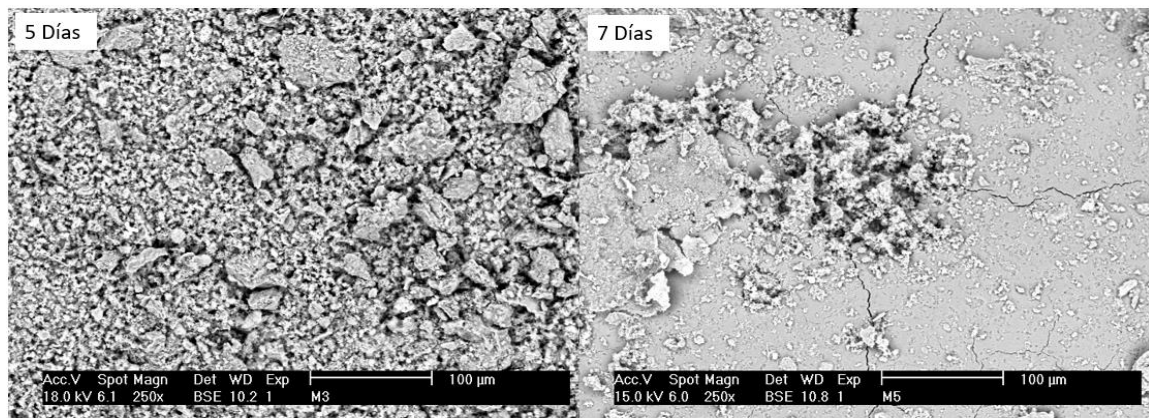


Figura 34. Micrografías de las probetas de la aleación Mg-1Mn después de 5 y 7 días de inmersión en FFS.

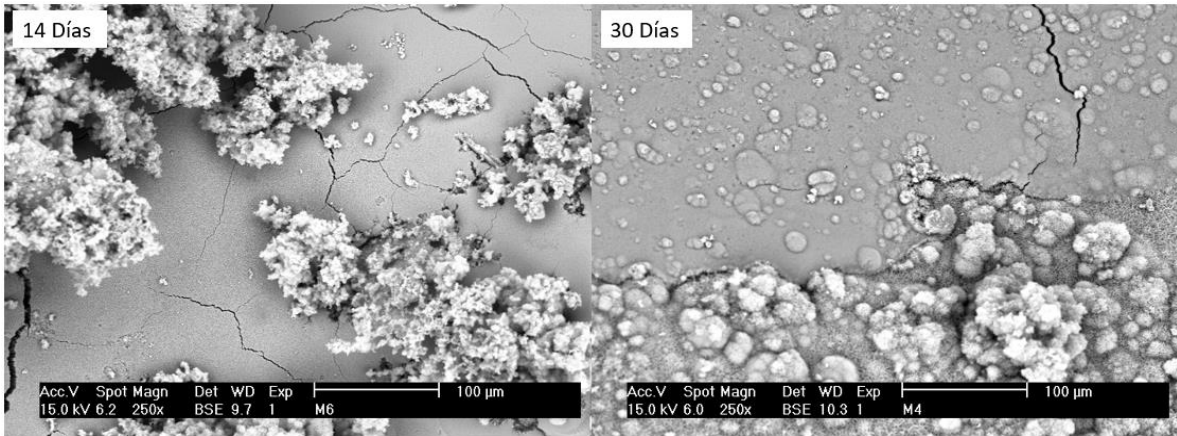


Figura 35. Micrografías de las probetas de la aleación Mg-1Mn después de 14 y 30 días de inmersión en FFS.

En las Figuras 36 a la 38 se puede observar como la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn presenta el mismo comportamiento que la aleación binaria. Al analizar de manera puntual mediante EDS el compuesto blanco formado durante los primeros 7 días se encontró que está conformado por Ca, P, O y Mg, por lo que era probable que se estuviera formando un compuesto precursor de la hidroxiapatita, además de óxido de magnesio. Los resultados obtenidos después de analizar de manera puntual el compuesto formado a los 30 días mediante el EDS, se concluye que no hay presencia de hidroxiapatita ya que no se obtiene la relación Ca/P característica de la hidroxiapatita (Ávila 2020). Sin embargo, se obtiene una relación Ca/P de 1.06 para la aleación binaria (Figura 39) y de 1.39 para la aleación ternaria (Figura 40), siendo esta última relación cercana a la relación Ca/P necesaria para la formación de  $\beta$ -fosfato tricálcico (1.5), el cual está reportado como un componente que promueve la regeneración ósea (Chávez, M. y Reyes, A. 2019).

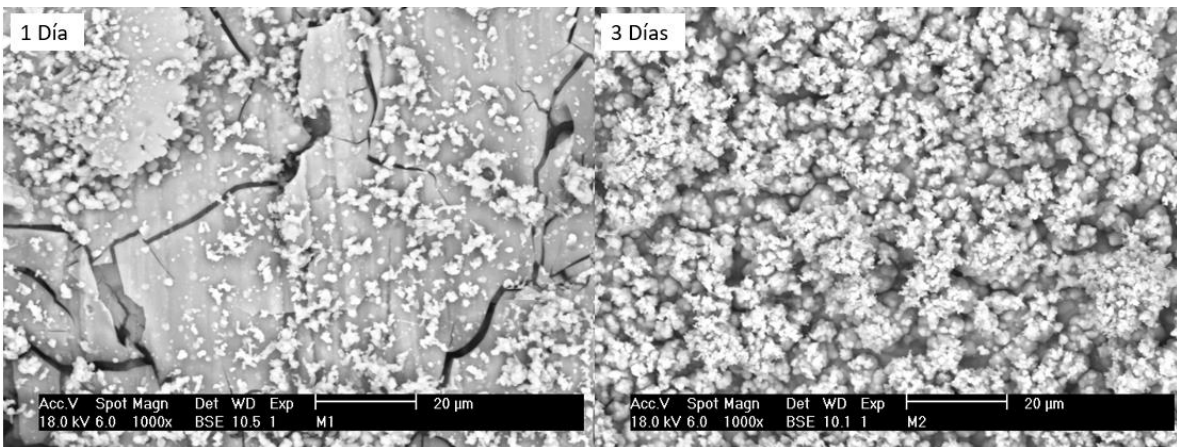


Figura 36. Micrografías de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2 Mn después de 1 y 3 días de inmersión en FFS.

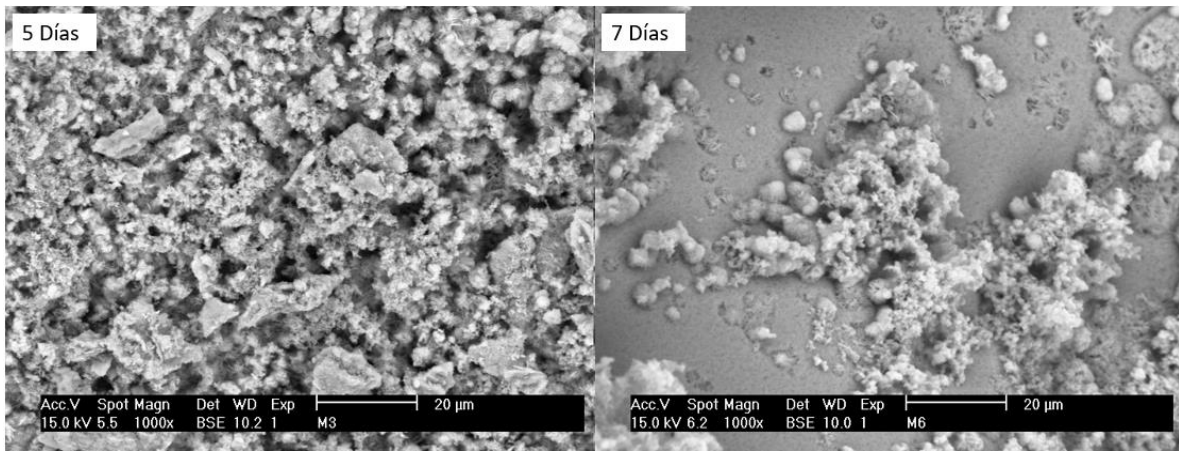


Figura 37. Micrografías de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2 Mn después de 5 y 7 días de inmersión en FFS.

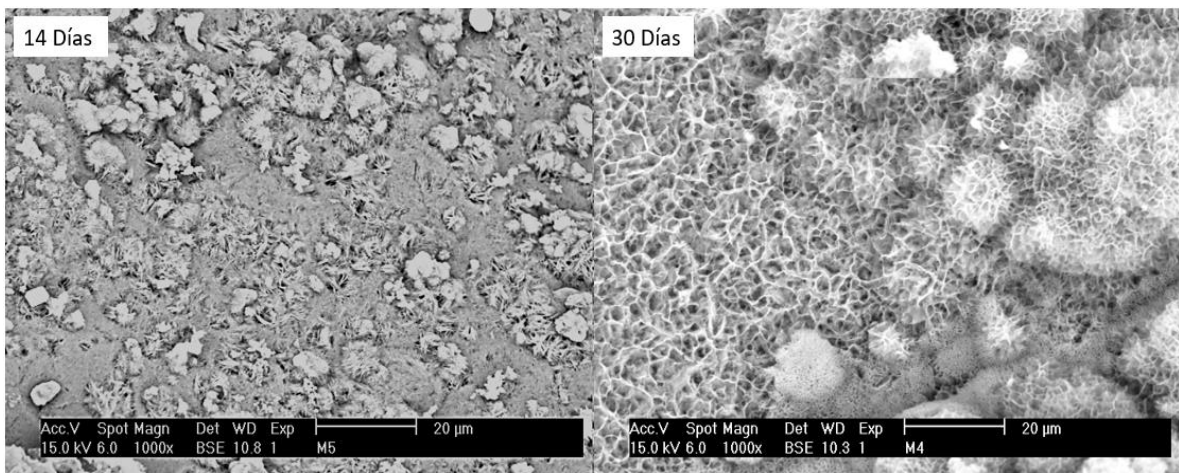


Figura 38. Micrografías de las probetas de la aleación Mg-0.99Ga-0.2 Mn después de 14 y 30 días de inmersión en FFS.

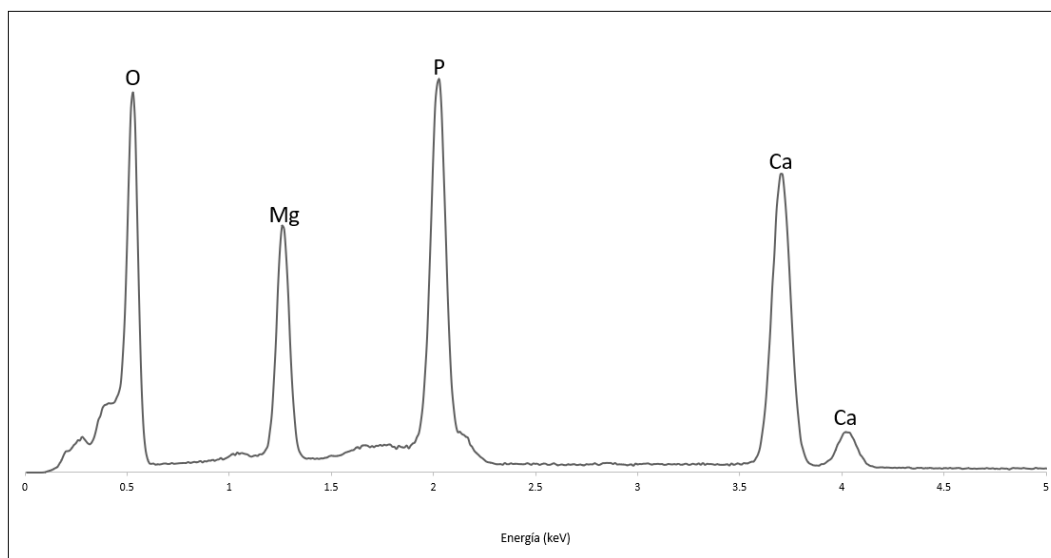


Figura 39. Resultados de los espectros por EDS de la superficie de la probeta correspondiente a la aleación Mg-1Mn.



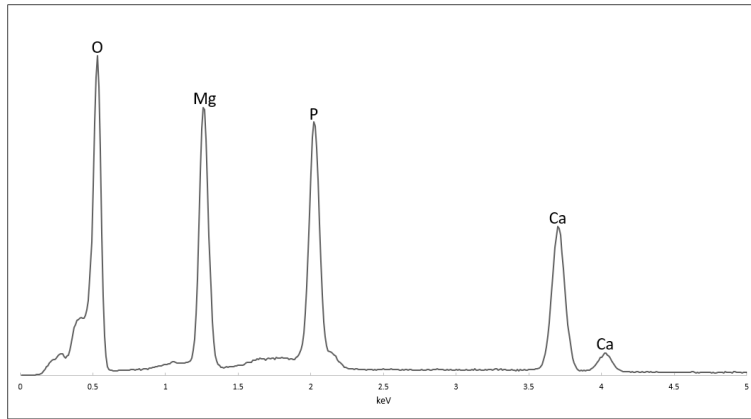


Figura 40. Resultados de los espectros por EDS de la superficie de la probeta correspondiente a la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn.

Estos resultados fueron confirmados al analizar tanto los sustratos como los precipitados obtenidos mediante DRX, en la Figura 41 se muestra el patrón del DRX en el cual solo se observa la presencia de las fases cristalinas correspondientes al magnesio (JCPDS: 35-0821), al hidróxido de magnesio (JCPDS: 44-1482) y al óxido de magnesio (JCPDS: 04-0829). No fue posible detectar, mediante DRX, la presencia del compuesto rico en Ca y P formado, lo que indica que es una cantidad muy pequeña (menor al límite de detección del equipo) o una capa muy delgada.

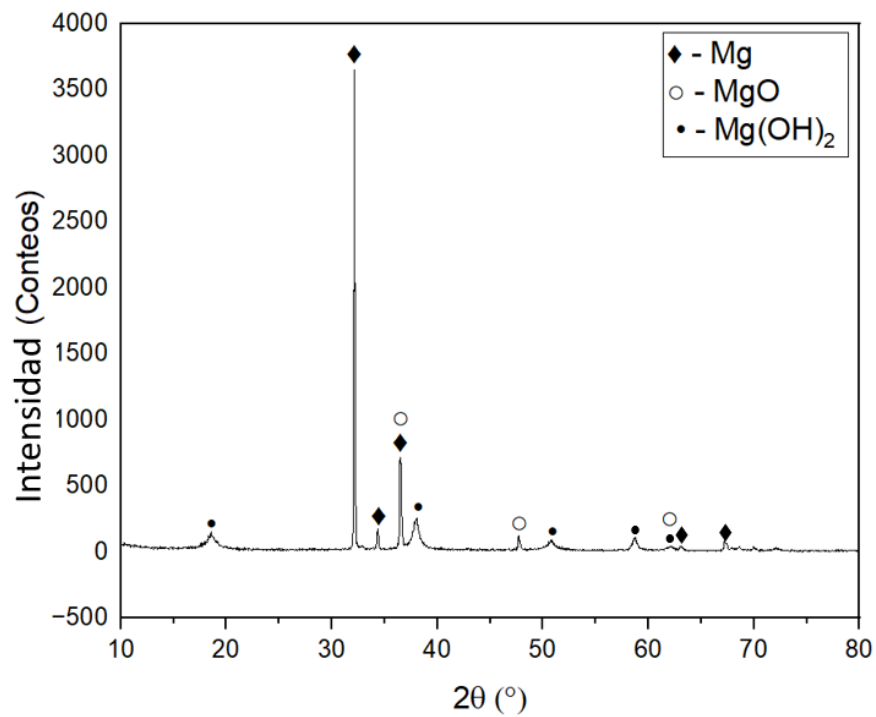


Figura 41. Patrón DRX de los precipitados obtenidos en las superficies de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn.

La morfología de los compuestos ricos en Ca y P formados en la superficie de las aleaciones es similar a la reportada para la HA. La relación atómica Ca/P de estos compuestos es menor que la relación teórica de la HA (1.67). Este comportamiento se puede atribuir a dos factores: i) El magnesio fomenta la precipitación de productos ricos en Ca y P en un entorno in vitro, ii) El magnesio inhibe la formación de una HA estequiométrica debido a que los átomos de Ca son sustituidos por átomos de Mg en la estructura de la HA, haciendo que la relación Ca/P disminuya (Tomozawa *et al.* 2010).

## CONCLUSIONES

1. Las simulaciones de la reacción química para obtener titanita utilizando el paquete *FactSage*® indicaron que a las condiciones empleadas no se formaría titanita ni wollastonita y que se favorecería la formación de la fase dióxido ( $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ).
2. Al realizar la síntesis por sol-gel y aplicar el tratamiento térmico ( $500^\circ\text{C}$ , 4h), se obtuvo un vitrocerámico donde se identificó la fase perovskita, la cual es bioactiva, además de la fase calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).
3. Se obtuvieron las aleaciones metálicas Mg-1Mn con una composición química cercana a la planeada por fusión en atmósfera controlada y vaciado en molde metálico.
4. Después del tratamiento térmico de solubilizado a  $350^\circ\text{C}$  por 12h con enfriamiento forzado en agua a  $25^\circ\text{C}$  y del tratamiento térmico de envejecido a  $225^\circ\text{C}$  con enfriamiento natural dentro del horno se logró el refinamiento del grano y una microestructura más homogénea de las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn.
5. El ataque ácido de las aleaciones con HF 12% por 20 minutos mejoró la adhesión del sol sintetizado, debido al aumento de la rugosidad de la superficie, así como la resistencia de las aleaciones a la corrosión debido a la formación de una capa protectora compuesta de  $\text{MgF}_2$  / $\text{Mg}(\text{OH})\text{F}$ . Al realizar los cálculos estequiométricos se determinó que la aleación ternaria presentó una mayor cantidad de este compuesto.
6. Mediante el proceso sol-gel se logró sintetizar un sol con el cual se recubrieron las probetas de ambas aleaciones mediante la técnica de inmersión simple aplicando 2 capas. Después del tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  se obtuvo un recubrimiento vitrocerámico con fases dispersas de calcita y perovskita, el cual disminuyó considerablemente la velocidad de corrosión de las aleaciones estudiadas. Sin

embargo, el recubrimiento formado no fue totalmente uniforme dejando al descubierto algunas zonas del sustrato.

7. La aleación Mg-1Mn presentó una velocidad de corrosión de 0.2312 mm/año cuando fue tratada con HF 12%, de 0.1021 mm/año al darle los tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido previos al ataque ácido y de 0.0320 mm/año al recubrir la aleación binaria con el material vitrocerámico después de haber dado los tratamientos térmicos y el ataque ácido. Por otra parte, la aleación ternaria Mg-0.99Ga-0.2Mn presentó velocidades de corrosión de 0.0470 mm/año al ser tratada con HF 12%, de 0.0436 mm/año al darle los tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido previos al ataque ácido; y de 0.0168 mm/año al recubrir la aleación binaria con el material vitrocerámico después de haber dado los tratamientos térmicos y el ataque ácido.
8. Con los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión se demuestra que la combinación de los tratamientos térmicos, el ataque ácido y el recubrimiento vitrocerámico realizados a las aleaciones Mg-1Mn y Mg-0.99Ga-0.2Mn mejoraron significativamente la resistencia a la corrosión de las aleaciones estudiadas.
9. Se observó la formación de un compuesto rico en Ca y P en la superficie de las aleaciones, presentándose en mayor cantidad y con una morfología similar a la capa formada en los sistemas bioactivos en la aleación ternaria. La relación atómica Ca/P promedio del compuesto fue de 1.39, menor a la de la apatita teórica ya que, según se ha reportado, el Mg sustituye parcialmente al Ca. Lo anterior es un indicativo de que las aleaciones recubiertas son bioactivas.
10. En base a las conclusiones previas, se puede determinar que el material con mejor desempeño tanto en la modulación de la velocidad de corrosión como en las propiedades bioactivas lo presenta la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn recubierta con el material vitrocerámico sintetizado mediante la técnica sol-gel.

## PERSPECTIVAS

A fin de mejorar el desempeño del recubrimiento propuesto se propone trabajar a futuro con las siguientes cuestiones:

- Añadir Sr al recubrimiento ya que en trabajos previos realizados por la Dra. Dora Alicia Cortés Hernández se ha tenido un buen desempeño de este material, además de estar considerado como bioactivo.
- Añadir Na al recubrimiento, en los trabajos reportados por Dou, Witte, Ye, Huang, Niu, Shen, Zhang y sus respectivos colaboradores, la presencia de sodio hace que se obtenga la fase cristalina  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  dentro del material vítreo, obteniendo buenos resultados de bioactividad y resistencia a la corrosión.
- Durante el recubrimiento de los sustratos metálicos se observó que el dispositivo en el cual se soportaba la probeta (plástico) presento buena adhesión del sol, por lo que se plantea entonces pulir más el sustrato metálico.
- Llevar a cabo el tratamiento térmico de las probetas recubiertas en una atmósfera libre de oxígeno.
- Realizar experimentos *in vivo* para determinar si la aleación Mg-0.99Ga-0.2Mn recubierta con el material vitrocerámico presenta propiedades bioactivas.

## BIBLIOGRAFÍA

Anjaneyulu, U. y Sasikumar, S. (2014), “Bioactive nanocrystalline wollastonite synthesized by sol-gel combustion method by using eggshell waste as calcium source”. *Bulletin of Materials Science*, 37, p.p. 207-212.

Ávila-Mata, A.S. (2020) “Desarrollo de aleaciones ternarias Mg-Mn-Ga para su uso como materiales biodegradables”. Tesis de maestría, CINVESTAV IPN, U. Saltillo, Ramos Arizpe, Coahuila.

Bellucci D.; Bianchi, M.; Graziani, G.; Gambardella, A.; Berni, M.; Russo, A.; Cannillo, V. (2017), “Pulsed electron deposition of nanostructured bioactive glass coatings for biomedical applications”. *Ceramics International*, 43, p.p. 15862 -15867.

Bian, D.; Chu, X.; Xiao, J.; Tong, Z.; Huang, H.; Jia, Q.; Liu, J.; Li, W.; Yu, H.; He, Y.; Ma, L.; Wang, X.; Li, M.; Yang, T.; Huang, W.; Zhang, C.; Yao, M.; Zhang, Y.; Xu, Z.; Guan, S.; Zheng, Y. (2023), “Design of single-phased magnesium alloys with typically high solubility rare earth elements for biomedical applications: Concept and proof”. *Bioactive Materials*, 22, p.p. 180-200.

Brinker, C. J. and Scherer, G. W., “Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing”. *Advanced Materials*, 3, p.p. 522-522.

Brunello Giulia (2019), “Bioactive sphene coatings for dental implant applications”. Tesis doctoral, Università degli Studi di Padova, Italia, Cap. 1.

Brunello, G.; Biasetto, L.; Elsayed, H.; Sbettega, E.; Gardin, C.; Scanu, A.; Carmignato, S.; Zavan, B.; Sivolella, S. (2020), “An In vivo study in rat femurs of bioactive silicate coatings of titanium dental implants”. *Journal of Clinical Medicine*, 9, p.p. 1290-1312.

Cárdenas-Guerrero, D.C.; Acevedo-Peña, P.; Córdoba-Tuta, E.M. (2013), “Síntesis y caracterización de compuestos hidroxiapatita/TiO<sub>2</sub> para aplicaciones biomédicas”. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33, p.p. 214-224.

Chávez, M. y Reyes, A. (2019), “Síntesis por coprecipitación del bisfosfato de calcio con base en hidroxiapatita y -fosfato tricálcico”. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2019, 5, p.p. 356-361.

Chen, J.; Tan, L.; Yu, X.; Etim, I.P.; Ibrahim, M.; Yang, K. (2018), “Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 87, p.p. 68-79.

Choudhary, R.; Venkatraman, S.K.; Chatterjee, A.; Vecstaudza, J.; Yáñez-Gascón, M.J.; Pérez-Sánchez, H.; Locs, J.; Jayanthi, A.; Swamiappan, S. (2019), “Biom mineralization, antibacterial activity and mechanical properties of biowaste derived diopside nanopowders”. *Advanced Powder Technology*, 30, p.p. 1950-1964.

Cao, W.; Hench, L.L. (1996), “Bioactive materials”. *Ceramics International*, 22, p.p. 493-507.

Carboneras, M.; Garcia-Alonso, M.C.; Escudero, M.L. (2011), “Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium”. *Corrosion Science*, 53, p.p. 1433-1439.

Carboneras, M.; Iglesias, C.; Onofre, E.; Alobera, M.A.; Clemente de Arriba, C.; García, M.C.; Escudero, M.L. (2011), “Materiales metálicos biodegradables en el campo biomédico”. *Acta Científica y Tecnológica*, 19, p.p. 30-34.

Cattini, A.; Latka, L.; Bellucci, D.; Bolelli, G.; Sola, A.; Lusvarghi, L.; Pawlowski, L.; Cannillo, V. (2013), “Suspension plasma sprayed bioactive glass coatings: Effects of processing on microstructure, mechanical properties and in-vitro behavior”. *Surface & Coatings Technology*, 220, p.p. 52-59.

Chen, D.Y.; He, Y.H.; Tao, H.R.; Zhang, Y.; Jiang, Y.; Zhang, X.N.; Zhang, S.X. (2011), “Biocompatibility of magnesium-zinc alloy in biodegradable orthopedic implants”. *International Journal of Molecular Medicine*, 28, p.p. 343-348.

Chen, S.; Guan, S.K.; Li, W.; Wang, H.X.; Chen, J.; Wang, Y.S.; Wang, H.T. (2012), “In vivo degradation and bone response of a composite coating on Mg-Zn-Ca alloy prepared by

microarc oxidation and electrochemical deposition”. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 100, p.p. 533-543.

Chiu, K.Y.; Wong, M.H.; Cheng, F.T.; Man, H.C. (2007), “Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants”. *Surface & Coatings Technology*, 202, p.p. 590-598.

Denenka, B. y Lucas, A. (2007), “Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – Adjusted surface and subsurface properties by machining processes”. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 56, p.p. 113-116.

Dou, Y.; Cai, S.; Ye, X.; Xu, G.; Huang, K.; Wang, X.; Ren, M. (2013), “45S5 bioactive glass-ceramic coated AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance”. *Surface & Coatings Technology*, 228, p.p. 154-161.

Drouet, C.; Leriche, A.; Hampshire, S.; Kashani, M.; Stamboulis, A.; Iafisco, M.; Tampieri, A. (2017), “Types of ceramics: Material class”. *Advances in Ceramics Biomaterials*, Cap. 2.

Du, H.; Wei, Z.; Wang, H.; Zhang, E.; Zuo, L.; Du, L. (2011), “Surface microstructure and cell compatibility of calcium silicate and calcium phosphate composite coatings on Mg-Zn-Mn-Ca alloys for biomedical application”. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 83, p.p. 96-102.

Gao, Y.; Xiong, D.; Wang, C.; Pan, X. (2009), “Laser cladding hydroxyapatite coating on magnesium alloy for biomaterials application”. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, p.p. 4-10.

Gouzman, I.; Dubey, M.; Carolus, M.D.; Schwartz, J.; Bernasek, S.L. (2006), “Monolayer vs. multilayer self-assembled alkylphosphonate films: X-ray photoelectron spectroscopy studies”. *Surface Science*, 600, p.p. 773-781.

Gu, X.N.; Zheng, W.; Cheng, Y.; Zheng, Y.F. (2009), “A study on alkaline heat treated Mg-Ca alloy for the control of the biocorrosion rate”. *Acta Biomaterialia*, 5, p.p. 2790-2799.

Gu, Y.; Bandopadhyay, S.; Chen, C.F.; Guo, Y.; Ning, C. (2012), “Effect of the oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid”. *Journal of Alloys and Compounds*, 543, p.p 109-117.

Guo, Y.; Sealy, M.P.; Guo, C. (2012), “Significant improvement of corrosion resistance of biodegradable metallic implants processed by laser shock peening”. *CIRP Annals Manufacturing Technology*, 61, p.p 583-586.

He, M.; Yang, L.; He, Q.; Zhang, M.; Xian, G.; Liu, W. (2024), “Comparative study on the corrosion resistance of Al, AlTiSi and AlTiSiN coated Mg-Gd-Y magnesium alloy”. *Materials Letters*, 15, p.p. 135945.

He, Y.H.; Tao, H.R.; Zhang, Y.; Jiang, Y.; Zhang, S.X.; Zhao, C.L.; Li, J.N.; Zhang, B.L.; Song, Y.; Zang, X.N. (2009), “Biocompatibility of bio-Mg-Zn alloy within bone with heart, liver, kidney and spleen”. *Chinese Science Bulletin*, 54, p.p. 484-491.

Hiromoto, S.; Yamamoto, A. (2010), “Control of degradation rate of bioabsorbable magnesium by anodization and steam treatment”. *Materials Science and Engineering: C*, 30, p.p. 1085 – 1093.

Hornberger, H.; Virtanen, S.; Boccaccini, A.R. (2012), “Biomedical coatings on magnesium alloys – A review”. *Acta Biomaterialia*, 8, p.p. 2442-2455.

Huang, K.; Cai, S.; Xu, G.; Ye, X.; Dou, Y.; Ren, M.; Wang, X. (2013), “Preparation and characterization of mesoporous 45S5 bioactive glass-ceramic coatings on magnesium alloy for corrosion protection”. *Journal of Alloys and Compounds*, 580, p.p. 290-297.

Huafang, L.; Zheng, Y.; Qin, L. (2014), “Progress of biodegradable metals”. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24, p.p. 414-422.

Huang, K.; Lin, X.; Xie, C.; Yue, T. (2013), “Laser cladding of Zr-based coating on AZ91D magnesium alloy for improvement of wear and corrosion resistance”. *Bulletin of Materials Science*, 36, p.p. 99-105.



Huse E.C. (1878), "A New Ligature". *The Chicago Medical Journal and Examiner*. 37 (2), p.p. 171-172.

Khaled, N.I. y Santhiya D. (2024), "Multifunctional poly(allylamine hydrochloride)/bioactive glass layer by layer surface coating on magnesium alloy for biomedical applications". *Progress in Organic Coatings*, 186, p.p. 108059.

Keim, S.; Brunner, J.G.; Fabry, B.; Virtanen, S. (2011), "Control of magnesium corrosion and biocompatibility with biomimetic coatings". *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 96, p.p. 84-90.

Kubásek, J., Vojtěch, D. (2013), "Structural characteristics and corrosion behavior of biodegradable Mg–Zn, Mg–Zn–Gd alloys", *J Mater Sci: Mater Med*, 24, p.p. 1615-1626.

Lakshmi, R.; Velmurugan, V.; Sasikumar, S. (2013), "Preparation and phase evolution of wollastonite by sol-gel combustion method using sucrose as the fuel". *Combustion Science and Technology*, 185, p.p. 1777-1785.

Li, Z.; Gu, X.; Lou, S., Zheng, Y. (2008), "The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone". *Biomaterials*, 29, p.p. 1329-1344.

Liu, M.; Zhang, Q.; Tang, X.; Liu, C.; Mei, D.; Wang, L.; Zhu, S.; Zheludkovich, M.L.; Lamaka, S.; Guan, S. (2024), "Effect of medium renewal mode on the degradation behavior of Mg alloys for biomedical applications during the long-term in vitro test". *Corrosion Science*, 229, p.p. 111851.

Luffy, S.A.; Chou, D.T.; Waterman, J.; Wearden, P.D.; Kumta, P.N.; Gilbert, T.W. (2014), "Evaluation of magnesium-yttrium alloy as an extraluminal tracheal stent". *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102, p.p. 611-620.

Marçon, A.L.; Kim, T.B.; Valliant, E.M.; Goetschius, K.; Bro, R.K.; Day, D.E.; Hoppe, A.; Boccaccini, A.R.; Kim, I.Y.; Ohtsuki, C.; Kokubo, T.; Osaka, A.; Vallet-Regí, M.; Arcos, D.; Fraile, L.; Salinas, A.J.; Teixeira, A.V.; Vueva, Y.; Almeida, R.M.; Miola, M.; Vitale-Brovarone, C.; Verné, E.; Höland, W.; Jones, J.R. (2015), "A unified in vitro evaluation of

apatite-forming ability of bioactive glasses and their variants”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26, p.p. 115-124.

McBride, ED. (1938), “Absorbable metal in bone surgery: a further report on the use of magnesium alloys”. *JAMA*, 111(27), p.p. 2464-2467, doi:10.1001/jama.1938.02790530018007.

Mhaede, M.; Pastorek, F.; Hadzima, B. (2014), “Influence of shot peening on corrosion properties of biocompatible magnesium alloy AZ31 coated by dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)”. *Materials Science and Engineering: C*, 39, p.p. 330-335.

Moosbrugger, C., “Engineering Properties of Magnesium Alloys,” *ASM Int.*, no. M, 2017.

Nguyen, T.; Blanquet, A.; Staiger, M.; Dias, G.; Woodfield, T. (2012), “On the role of surface roughness in the corrosion of pure magnesium *in vitro*”. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 100, p.p. 1310-1318.

Niu, S.; Cai, S.; Liu, T.; Zhao, H.; Wang, X.; Ren, M.; Huang, K.; Wu, X. (2015), “45S5 bioactive glass-ceramic coated magnesium alloy with strong interfacial bonding strength by superplasticity diffusion bonding”. *Materials Letters*, 141, p.p. 96-99.

Oliveira, P.; Chrysargyris, A.; Finimundy, T.C.; Carocho, M.; Santos-Buelga, C.; Calhelha, R.C.; Tzortzakis, N.; Barros, L.; Heleno, S.A. (2024), “Magnesium and manganese induced changes on chemical, nutritional, antioxidant and antimicrobial *properties of the pansy and Viola edible flowers*”. *Food Chemistry*, Volume 438, 137976.

Payr, E. (1906), “Ueber operative Behandlung des Malum suboccipitale”. *Deutsche Medizinische Wochenschrift*, Volume 32(50), p.p. 2021-2026.

Peralta-Montes, J. S. (2021) “Comportamiento mecánico de las aleaciones de Mg y simulación computacional con VPSC del efecto del rolado unidireccional y cruzado sobre las propiedades mecánicas de la aleación Mg-0.8Ga”, Tesis de maestría, CINVESTAV IPN, U. Saltillo, Ramos Arizpe, Coahuila.

Russo, J. (2012), “The effects of laser shock peening on the residual stress and corrosion characteristics of magnesium alloy AZ91D for use as biodegradable implants”. Doctoral dissertation, University of Cincinnati.

Santhanakrishnan, S.; Ho, Y.H.; Dahotre, N.B. (2012), “Laser coating of hydroxyapatite on Mg for enhanced physiological corrosion resistance and biodegradability”. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, 27, p.p. 273-277.

Sealy, M.P.; Guo, Y.B. (2010), “Surface integrity and process mechanics of laser shock peening of novel biodegradable magnesium-calcium (Mg-Ca) alloy”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 3, p.p. 488-496.

Seitz, J.M.; Collier, K.; Wulf, E.; Bormann, D.; Bach, F.W. (2011), “Comparison of the corrosion behavior of coated and uncoated magnesium alloys in an in vitro corrosion environment”. *Advanced Engineering Materials*, 13, p.p. 313-323.

Shen S.; Cai, S.; Xu, G.; Zhao, H.; Niu, S.; Zhang, R. (2015), “Influence of the heat treatment on bond strength and corrosion resistance of sol-gel derived bioglass-ceramic coatings on magnesium alloy”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 45, p.p. 166-174.

Singh, S.S.; Roy, A.; Lee, B.; Kumta, P.N. (2011), “Aqueous deposition of calcium phosphates and silicate substituted calcium phosphates on magnesium alloys”. *Materials Science and Engineering: B*, 176, p.p. 1695-1702.

Supplit, R.; Koch, T.; Schubert, U. (2007), “Evaluation of the anti-corrosive effect of acid pickling and sol-gel coating on magnesium AZ31 alloy”. *Corrosion Science*, 49, p.p. 3015-3023.

Tie, D.; Feyerabend, F.; Hort, N.; Hoeche, D.; Kainer, K.U.; Willumeit, R.; Mueller, W.D. (2013), “*In vitro* mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg-Ag alloys”. *Materials and Corrosion*, 65, p.p. 569-576.

Tite, T.; Popa, A.C.; Stuart, B.W.; Fernandes, H.R.; Chirica, I.M.; Lungu, G.A.; Macovei, D.; Bartha, C.; Albulescu, L.; Tanase, C.; Nita, S.; Rusu, N.; Grant, D.M.; Ferreira, M.F.;

Stan, G.E. (2022), “Independent and complementary bio-functional effects of CuO and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporated as therapeutic agents in silica- and phosphate-based bioactive glasses”. *Journal of Materiomics*, 8, p.p. 893-905.

Tomozawa, M.; Hiromoto, S.; Harada, Y. (2010), “Microstructure of hydroxyapatite-coated magnesium prepared in aqueous solution”. *Surface and Coatings Technology*, 204, p.p. 3243-3247.

Walter, J. and Kannan, M. (2011), “Influence of surface roughness on corrosion behavior of magnesium alloy”. *Materials and Design*, 32, p.p. 2350-2354.

Witte, F.; Fischner, J.; Nellesen, J.; Vogt, J.; Donath, T.; Beckmann, F. (2010), “In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442”. *Acta Biomaterialia*, 6, p.p. 1792-1799.

Wu, G.; Ibrahim, J.M.; Chu, P.K. (2013), “Surface design of biodegradable magnesium alloys - a review”. *Surface and Coatings Technology*, 233, p.p. 2-12.

Wu, G.S.; Wang, A.Y.; Ding, K.J. (2008), “Fabrication of Cr coating on AZ31 magnesium alloy by magnetron sputtering”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, p.p. 329-333.

Xin, Y.; Jiang, J.; Huo, K.; Tang, G.; Tian, X.; Chu, P.K. (2009), “Corrosion resistance and cytocompatibility of biodegradable surgical magnesium alloy coated with hydrogenated amorphous silicon”. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 89, p.p. 717-726.

Xu, B.; Songa, Y.; Yanga, K.; Li, Y.; Chend, B.; Liao X.; Jia, Q. (2023), “Magnesium metal and its corrosion products: Promising materials for tumor interventional therapy”. *Journal of Magnesium and Alloys* 11, p.p. 763–775.

Ye, X.; Cai, S.; Dou, Y.; Xu, G.; Huang, K.; Ren, M.; Wang, X. (2012), “Bioactive glass-ceramic coating for enhancing the in vitro corrosion resistance of biodegradable Mg alloy”. *Applied Surface Science*, 259, p.p. 799-805.

Zhang, F.; Cai, S.; Xu, G.; Shen, S.; Li, Y.; Zhang, M.; Wu, X. (2016), “Corrosion behavior of mesoporous bioglass-ceramic coated magnesium alloy under applied forces”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 56, p.p. 146-155.

Zhao, Y.; Bai, J.; Xue, F.; Zeng, R.; Wang, G.; Chu, P.K.; Chu, C. (2023), “Smart self-healing coatings on biomedical magnesium alloys: A review”. *Smart Materials in Manufacturing*, 1, p.p. 100022.

Zheng, Y. (2016), “Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials”. Florida, USA. Taylor & Francis Group.

Zheng, Y.F.; Gu, X.N.; Witte, F. (2014), “Biodegradable metals”. *Materials Science and Engineering Reports*, 77, p.p. 1-34.

Zhou, Y.L.; Li, Y.C.; Luo, D.M.; Wen, C.E.; Hodgson, P. (2013), “Microstructures, mechanical properties and *in vitro* corrosion behavior of biodegradable Mg-Zr-Ca alloys”. *Journal of Materials Science*, 48, p.p. 1632-1639.

- Digital:

Magnesio (Mg) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente (lenntech.es) Consultado el 25/08/2022

Los elementos más abundantes en la corteza terrestre, ilustrados en un detallado gráfico (xataka.com) Consultado el 25/08/2022

11. Efectos negativos de la minería de tierras raras sobre la salud y el medioambiente ~ Plataforma Si a la Tierra Viva Consultado el 26/08/2022

Magnesio - Datos en español (nih.gov) Consultado el 26/08/2022