



ESCUELA DE INGENIERÍA DE FUENLABRADA

GRADO EN INGENIERÍA BIOMÉDICA

TRABAJO FIN DE GRADO

**ESTUDIO A FATIGA DE LA INTEGRIDAD MECÁNICA DE
IMPLANTES DE Mg EN CONDICIONES IN VITRO
TRATADOS CON RECUBRIMIENTOS PEO Y SOL-GEL
PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

Autora: Laura Sánchez López
Tutor: Juan Pablo Fernández Hernán
Co-tutor: Juan Manuel García Zapata

Curso académico 2023/2024

El éxito está en el viaje, no en el destino. La perseverancia hace que el viaje valga la pena.

– Anónimo

Agradecimientos

Quiero comenzar expresando mi enorme agradecimiento a Juan Pablo, mi tutor, por su orientación y constante apoyo a lo largo de este proyecto. Además, quiero destacar el trabajo de mis compañeros de laboratorio, especialmente de Juanma y Adrián, cuya colaboración fue fundamental para llevar a cabo este trabajo.

Quiero agradecer de todo corazón a mis amigos y amigas, especialmente a las que me ha dado esta etapa universitaria, quienes han sido un gran apoyo durante estos años. Gracias a su compañía cada desafío se hizo más llevadero y cada logro más especial. Su amistad es un regalo que valoraré siempre.

Además, dedicar un gran reconocimiento a mi familia, por ser mi mayor fuente de apoyo y amor. Sin su respaldo incondicional, este logro no sería posible.

Resumen

En la actualidad se emplean comúnmente implantes fabricados con biomateriales no degradables, lo que requiere una intervención quirúrgica adicional para eliminarlos del organismo una vez finalizado el tratamiento médico. En este trabajo se ha llevado a cabo una investigación para conocer la capacidad de control de las propiedades mecánicas de nuevos biomateriales biodegradables que, una vez finalizado el tratamiento médico, se degraden lentamente y de forma natural dentro del organismo sin causar una respuesta adversa por parte de este, evitando así la necesidad de una segunda cirugía.

En este estudio, se han sintetizado recubrimientos de PEO y sol-gel sobre muestras de aleación de magnesio AZ31 para controlar su velocidad de degradación y, por tanto, su pérdida de integridad mecánica.

Algunas muestras de AZ31 se han recubierto con sol-gel, otras con PEO y otras con una combinación de PEO y sol-gel, mientras que algunas se han dejado sin recubrir. Todas ellas se han sometido a una inmersión en la disolución de Hanks' durante 1, 2, 3 y 4 semanas. Posteriormente, se evaluó su resistencia a fatiga.

Se observó que las muestras recubiertas con PEO + sol-gel soportaron el mayor número de ciclos de fatiga tras 4 semanas de inmersión. El inicio y la velocidad de crecimiento de la grieta que deriva en la fractura de la muestra varió según el tipo de recubrimiento aplicado a las muestras y, por tanto, su nivel de degradación.

Después de todos los ensayos, se concluye a partir de los datos que la tasa de degradación fue menor en las muestras de AZ31 tratadas con recubrimientos PEO + sol-gel, permitiendo mantener durante más tiempo las propiedades mecánicas de la muestra, lo que se tradujo en un mayor número de ciclos de fatiga para el mismo tiempo de inmersión en comparación con las muestras tratadas con las otras condiciones de recubrimiento.

Índice general

Agradecimientos

Resumen

Índice de figuras

Índice de tablas

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Contexto y motivación	1
1.1.1. Biomateriales	1
1.1.2. Tratamiento de fracturas óseas	6
1.2. Objetivos	7
CAPÍTULO 2. CONCEPTOS PREVIOS.	8
2.1. Magnesio como biomaterial reabsorbible	8
2.2. Aplicación de recubrimientos para el control de degradación del Mg y sus aleaciones	10
2.2.1. Recubrimientos PEO	11
2.2.2. Recubrimientos sol-gel y dip-coating.....	14
2.2.2.1. Recubrimientos sol-gel.....	14
2.2.2.2. Dip-coating.....	16
2.2.3. Recubrimientos combinados PEO/sol-gel	17
2.3. Evaluación de las propiedades mecánicas de implantes para osteosíntesis. Ensayos de fatiga	18
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	20
3.1. Material base - Aleación de magnesio AZ31	20
3.2. Proceso de generación de recubrimientos PEO.....	21
3.3. Proceso de generación de recubrimientos sol-gel por dip-coating	22
3.4. Ensayos de inmersión in vitro	25
3.5. Evaluación del comportamiento frente a fatiga.....	27
3.6. Evaluación mediante microscopía electrónica de barrido	28
3.6.1. Evaluación del espesor de los recubrimientos	28
3.6.2. Evaluación del estado superficial tras inmersión.....	28
3.6.3. Evaluación de la superficie de fractura tras el ensayo de fatiga	28
3.7. Evaluación mediante microscopía óptica	29
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
4.1. Evaluación de los recubrimientos	30
4.2. Ensayos de fatiga.....	36
4.3. Evaluación fractográfica	39

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y CONOCIMIENTOS APLICADOS Y APRENDIDOS.....	42
5.1. Conclusiones	42
5.2. Conocimientos y competencias aplicables	43
5.3. Nuevos conocimientos adquiridos	43
BIIBLIOGRAFÍA.....	45

Índice de figuras

Figura 1.1. Ejemplos de aplicaciones de implantes y dispositivos médicos en el cuerpo humano. Adaptado de KroczeK, K. [2].	1
Figura 1.2. Dedo protésico del antiguo Egipto encontrado en una momia femenina enterrada cerca de Luxor [1].	2
Figura 2.1. Esquema de montaje para implementar el proceso PEO. Adaptado de Hernán J.P.F [19].	11
Figura 2.2. Ejemplo de recubrimiento PEO. Vista plana [27].	14
Figura 2.3. Fases del proceso de síntesis sol-gel y producción de materiales cerámicos con diversas morfologías. Adaptado de C.J.Brinker [30].	15
Figura 2.4. Ejemplo de recubrimiento sol-gel [19].	16
Figura 2.5. Proceso del método dip-coating en diferentes etapas.	17
Figura 3.1. Microcortadora IsoMet 4000.	20
Figura 3.2. Pulidora Struers Labopol-5	21
Figura 3.3. Potenciostato empleado para la generación de recubrimientos PEO	22
Figura 3.4. Equipo de recubrimiento por dip-coating.	24
Figura 3.5. Muestras colocadas para ir a la estufa.	24
Figura 3.6. Estufa Carbolite/PN30	25
Figura 3.7. Cámara de inmersión diseñada para realizar estudios de degradación in vitro.	25
Figura 3.8. Rejilla 7x7 utilizada para el montaje de las muestras.	26
Figura 3.9. Muestras en inmersión.	26
Figura 3.10. Equipo de fatiga Instron 8874.	27
Figura 3.11. S-3400 N Scanning Electron Microscope.	29
Figura 3.12. Microscopio óptico Leica DMR	29
Figura 4.1. Probetas de fatiga de aleación de Mg AZ31 con los distintos tipos de recubrimientos.	31
Figura 4.2. Espesor de los distintos recubrimientos sobre los sustratos de aleación de magnesio AZ31.	31
Figura 4.3. Micrografías de la vista plana de recubrimientos PEO y PEO + sol-gel.	31
Figura 4.4. Foto de las muestras tras inmersión en la disolución de Hanks' capturadas con el microscopio óptico.	33
Figura 4.5. Progresión de la degradación en la muestra AZ31 sin recubrir.	33
Figura 4.6. Progresión de la degradación en la muestra AZ31 recubierta con sol-gel.	34
Figura 4.7. Progresión de la degradación en la muestra AZ31 recubierta con PEO.	35
Figura 4.8. Progresión de la degradación en la muestra AZ31 recubierta con PEO + sol-gel.	36
Figura 4.9. Gráfico de la resistencia a fatiga de las muestras.	36
Figura 4.10. Micrografías de la superficie de fractura de cada muestra tras el fallo por fatiga.	39

Índice de tablas

Tabla 1. Generaciones de biomateriales a lo largo de la historia [5].....	3
Tabla 2. Ejemplos de materiales utilizados en implantes óseos [17].	9
Tabla 3. Polímeros para aplicaciones médicas y dentales [2].	10

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Contexto y motivación

1.1.1. Biomateriales

Un biomaterial se define como un material que, debido a sus propiedades, y ya sea de forma natural o mediante el diseño de este, tiene capacidad de interacción con sistemas biológicos sin que estos se vean comprometidos. Estos materiales presentan multitud de aplicaciones en distintas ramas de la medicina. Hasta la actualidad, se han empleado en diversas áreas del cuerpo para la fabricación de válvulas cardíacas para restaurar la función del corazón, implantes para reemplazar articulaciones o estructuras dentales y en la reparación de tejidos (figura 1.1) [1].



Figura 1.1. Ejemplos de aplicaciones de implantes y dispositivos médicos en el cuerpo humano. Adaptado de KroczeK, K. [2].

En el pasado, la limitada capacidad médica a menudo resultaba en la necesidad de recurrir a la amputación como tratamiento para diversas enfermedades. Las civilizaciones antiguas, empleaban materiales naturales como madera o vidrio con propósitos médicos. En excavaciones arqueológicas, se han descubierto prótesis antiguas como una pierna romana y dedos egipcios (Figura 1.2), elaboradas con materiales como madera y tejidos vegetales [1].



Figura 1.2. Dedo protésico del antiguo Egipto encontrado en una momia femenina enterrada cerca de Luxor [1].

Después de la Segunda Guerra Mundial, se produjo un avance significativo en la investigación y desarrollo de biomateriales. La necesidad de atender a los soldados heridos impulsó la búsqueda de nuevos materiales para aplicaciones médicas. Este periodo marcó el inicio de una era de innovación en la ciencia de los biomateriales, con el surgimiento de materiales sintéticos y técnicas de fabricación avanzadas. Estos avances llevaron a la creación de biomateriales más duraderos, con biocompatibilidad mejorada y versátiles, que revolucionaron la medicina y mejoraron radicalmente el tratamiento de diversas condiciones médicas [3].

Por otro lado, con la llegada de antisépticos y antibióticos en el mismo periodo, se abrió la puerta al uso de polímeros y metales en medicina. Inicialmente, el enfoque estaba en evitar la toxicidad de los materiales, pero pronto surgieron biomateriales bioactivos y biodegradables diseñados para integrarse en el cuerpo de forma segura y eficaz. Este desarrollo refleja la evolución en los biomateriales desde la búsqueda de materiales más seguros hasta el desarrollo de soluciones avanzadas para promover la regeneración tisular en humanos [3]. De este modo, el desarrollo de biomateriales ha seguido una evolución marcada por distintas generaciones (véase la tabla 1), cada una con características y propiedades específicas que han contribuido al avance de la medicina y la ingeniería biomédica [4].

Primera generación. Se trata de materiales bioinertes, lo que significa que tienen una mínima o nula interacción o reacción adversa por parte del organismo en el que se implantan. Aunque no causan problemas directos, pueden inducir la formación de una cápsula fibrosa alrededor de ellos debido a la respuesta del organismo a la presencia de un cuerpo extraño, de modo que dicha cápsula lo aísla del medio biológico sin otro tipo de reacción adversa. Su principal limitación es la baja adhesión en interfaces con el

hueso. Un ejemplo representativo de esta generación es el acero inoxidable [4].

Segunda generación. Los materiales de esta generación son bioactivos, lo que significa que tienen la capacidad de interactuar de manera favorable con los tejidos, mejorando su integración. Además, son biodegradables y bioabsorbibles, promoviendo una reacción controlada con los tejidos, lo que permite una respuesta adecuada del organismo. Ejemplos representativos de esta generación incluyen los vidrios bioactivos, los fosfatos de calcio utilizados en injertos óseos integrados, el ácido poliglicólico empleado en suturas reabsorbibles y el magnesio y sus aleaciones. Estos materiales no son inertes; interactúan positivamente con los tejidos, promoviendo su crecimiento y mejorando su integración con la superficie del biomaterial [4].

Tercera generación. Son materiales que, además de ser bioactivos y biodegradables, pueden provocar respuestas celulares específicas. Son utilizados en ingeniería de tejidos para crear tejidos vivos tanto *in vitro* como *in vivo*. Ejemplos destacados de esta generación son el bioglass y los biosilicatos [4].

Cuarta generación. Destacan por su capacidad para controlar y supervisar las señales bioeléctricas celulares, lo que les permite influir en el comportamiento de las células. Los materiales pertenecientes a la cuarta generación incluyen aquellos basados en carbono y polímeros conductores [5].

Tabla 1. Generaciones de biomateriales a lo largo de la historia [5].

Generación	Año	Propiedades	Biomateriales
Primera	~1960	Bioinertes, no tóxicos	Acero inoxidable, Cr-Co-Mo, NiTi, Ti6Al4V
Segunda	1970-1990	Bioactivos, biodegradables	Hidroxiapatita, aleaciones de magnesio, vidrios bioactivos
Tercera	~2000	Bioactivos, biodegradables, causan respuestas celulares específicas	Biosilicatos, biovidrios
Cuarta	~2015	Interacciones con señales celulares	Materiales a base de carbono, polímeros conductores

Los biomateriales también se pueden clasificar en dos categorías fundamentales atendiendo a su interacción con los tejidos biológicos y a su comportamiento una vez implantados en el organismo o en un ambiente biológico: reabsorbibles y no reabsorbibles.

Los biomateriales no reabsorbibles no se disuelven en el ambiente biológico y mantienen su integridad sin descomponerse, siendo óptimos para la fabricación de prótesis permanentes [6]:

- El polipropileno (PPL) que es el material predominante para abordar defectos en la pared abdominal [6].
- El politetrafluoroetileno (PTFE) que destaca por ser uno de los biomateriales más inertes y biocompatibles ya que evita desencadenar alergias, muestra propiedades hidrófobas y conserva sus propiedades mecánicas [6].
- Tereftalato de polietileno (PET), se suele usar en la colocación retromuscular o preperitoneal debido a su capacidad de adaptarse a diversas situaciones anatómicas de manera efectiva [6].
- Fluoruro de polivinilideno (PVDF) que, tras el implante, no aumenta la rigidez del tejido y provoca una respuesta celular mínima [6].

Los materiales reabsorbibles se disuelven de forma natural con el tiempo una vez implantados en un ambiente biológico, siendo óptimos para la fabricación de prótesis temporales [6]. Estos incluyen, entre otros:

- El magnesio, un metal ligero y común, no es muy flexible ni fácil de moldear cuando se encuentra a temperatura ambiente. Más adelante, profundizaremos en las propiedades y aplicaciones específicas del magnesio [7].
- Las aleaciones de magnesio tienen un módulo de Young similar al del hueso humano, lo que indica alta rigidez y baja deformación bajo tensión. Su ductilidad mejora con la adición de otros elementos. Mantienen integridad mecánica durante la degradación, apoyando la cicatrización. Son biodegradables, biocompatibles, promueven la formación de hueso y tienen propiedades antiinflamatorias y antibacterianas, siendo prometedoras para implantes médicos biodegradables [8].
- Las aleaciones de zinc tienen buena resistencia mecánica, ductilidad y resistencia al desgaste. Son biodegradables, bioabsorbibles y biorresorbibles, lo que permite que se degraden en el cuerpo y sean metabolizadas de manera segura. Además, tienen una

buena biocompatibilidad y una degradación controlada, proporcionando soporte al tejido durante el tiempo necesario para la cicatrización [9].

En el ámbito ortopédico, los biomateriales deben cumplir con una serie de requisitos fundamentales, como excelente biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, ausencia de toxicidad y propiedades mecánicas adecuadas [10]. El principal desafío radica en controlar la velocidad de degradación del implante para que conserve su resistencia mecánica durante el tiempo que dure el proceso de reparación ósea, disminuyendo esta gradualmente a lo largo del tratamiento, culminando con la desaparición del implante al finalizar el tratamiento. Esto permite su reemplazo por tejido óseo natural, sin necesidad de intervenciones quirúrgicas adicionales para retirar el implante [11].

En cuanto a las características mecánicas, los implantes deben tener la resistencia mecánica necesaria para sostener el hueso fracturado. El diseño y las dimensiones del implante son importantes para su durabilidad y capacidad para respaldar la recuperación. Además, es crucial que la actividad biológica durante la recuperación sea compatible con las propiedades mecánicas y con el proceso de degradación del implante [11].

En resumen y a modo de esquema, un biomaterial ortopédico ha de cumplir las siguientes características [12]:

- Propiedades mecánicas adecuadas para resistir cargas de flexión, compresión y torsión, así como resistencia a fatiga producida por movimientos repetitivos del cuerpo [12].
- Bioactivos, con capacidad de interactuar activamente con el entorno celular para promover la curación y regeneración del tejido óseo [12].
- Diseñados para minimizar las posibles reacciones adversas en el organismo [12].

En la degradación de materiales biodegradables, como el magnesio y el zinc, es crucial que los implantes fabricados con estos materiales se degraden gradualmente en el cuerpo durante el tratamiento médico, manteniendo su resistencia mecánica hasta que el área afectada se recupere por completo [11]. Las estrategias para poder controlar el proceso de degradación, adaptándolo a los tiempos de tratamiento de regeneración ósea incluyen [13]:

- La microaleación, que implica la adición de pequeñas cantidades de otros elementos como calcio, estroncio, plata, indio y cobre, y que ha mostrado mejorar significativamente la resistencia a la corrosión, destacando la aleación Mg-Zn-Ca [13].
- Los tratamientos térmicos modifican la microestructura de las aleaciones para mejorar su resistencia a la degradación [13].
- La aplicación de recubrimientos se presenta como una técnica para aislar temporalmente los biomateriales biodegradables de los fluidos corporales, lo que puede reducir su velocidad de degradación [13].
- El diseño estructural es esencial para mejorar intrínsecamente la resistencia a la corrosión de las aleaciones [13].
- Finalmente, la incorporación de nanopartículas como grafeno o TiC, puede fortalecer las aleaciones y mejorar su resistencia a la corrosión [13].

1.1.2. Tratamiento de fracturas óseas

El fenómeno de apantallamiento o "stress shielding" es un problema mecánico común en los implantes ortopédicos, especialmente en la cadera, que se debe a grandes diferencias en los valores del módulo de elasticidad entre el material del implante y el hueso. Los metales, en caso de emplear este tipo de materiales para la fabricación del implante, presentan un módulo de elasticidad mucho mayor que el tejido óseo natural, lo que implica que son más rígidos y absorben la mayor parte de la carga aplicada. El hueso, al ser un tejido vivo, se remodela en función de las cargas a las que se ve sometido. Sin embargo, si no recibe suficiente carga debido a que el implante más rígido colocado a su lado absorbe la mayor parte de la misma, se produce una reabsorción y una pérdida de densidad ósea, lo que puede derivar en el fallo del tratamiento de reparación. En resumen, el fenómeno de apantallamiento o "stress shielding" ocurre cuando las diferencias en las propiedades de elasticidad entre el implante y el hueso resultan en una distribución no uniforme del estrés, afectando a la capacidad regenerativa del tejido óseo, así como a la salud y la integridad del hueso [14].

Este fenómeno se relaciona directamente con la Ley de Wolff, la cual establece que

el hueso se adapta a las tensiones aplicadas, volviéndose más poroso o delgado cuando las tensiones disminuyen en comparación con su estado natural. Esta adaptación permite el equilibrio del cuerpo sobre cargas y tensiones en el hueso según su entorno mecánico. Cuando el implante rígido absorbe la mayoría de las tensiones, el hueso circundante recibe menos carga, llevando a una disminución de la densidad ósea y potencialmente al fallo del implante a largo plazo [11]. Esto hace imprescindible conocer las propiedades del material empleado en implantología y en tratamientos de osteosíntesis, para asegurar su idoneidad en dicha aplicación.

1.2. Objetivos

El objetivo de esta investigación es controlar la tasa de degradación del magnesio mediante la aplicación de diversos recubrimientos. Al lograr esto, se busca evitar la necesidad de una segunda cirugía para retirar un implante debido a fracturas o roturas óseas, permitiendo que el implante se degrade de forma natural y el hueso recupere su integridad mecánica. Para este propósito, se ha elegido utilizar un material metálico bioabsorbible, específicamente la aleación de magnesio AZ31, que es conocida por sus propiedades biodegradables, sus propiedades mecánicas y su compatibilidad con el cuerpo humano.

Se utilizaron muestras de aleación AZ31 con diferentes condiciones: sin recubrir, tratadas con recubrimientos generados por la técnica sol-gel, tratadas por recubrimientos generados por la técnica de oxidación electrolítica por plasma (PEO), y recubrimientos híbridos basados en la combinación de las dos técnicas anteriores (PEO + sol-gel). Estas muestras se sumergieron durante un periodo de 4 semanas en una disolución de Hanks', que simula el entorno fisiológico del cuerpo humano, en condiciones controladas de temperatura y pH, para evaluar la eficacia de los recubrimientos en el control de la degradación del magnesio.

CAPÍTULO 2.

CONCEPTOS PREVIOS

2.1. Magnesio como biomaterial reabsorbible

Los implantes ortopédicos de metal son una opción común para la reparación y regeneración de tejidos duros debido a su alta resistencia mecánica y tenacidad, superando a los polímeros y compuestos de polímero-cerámica. Se dividen en dos categorías: permanentes, como las prótesis de rodilla o cadera, y temporales y biodegradables como tornillos, pasadores, placas y stents [15].

El acero inoxidable, el titanio y las aleaciones de cobalto-cromo son materiales frecuentemente utilizados para implantes ortopédicos (véase la tabla 2) permanentes. Sin embargo, presentan problemas de incompatibilidad mecánica con el hueso natural, aumentando la probabilidad de aparición del efecto de apantallamiento o "stress-shielding", derivando en un proceso de reabsorción del tejido óseo circundante al implante. Para mitigar esto, se han desarrollado aleaciones metálicas permanentes en configuraciones porosas, aunque estas estructuras son frágiles y difíciles de controlar en cuanto a tamaño y distribución de la porosidad [15].

Otro desafío de los implantes permanentes es el desgaste y la corrosión a largo plazo, ya que pueden liberar iones metálicos tóxicos al torrente sanguíneo, reduciendo su biocompatibilidad. Estas limitaciones han impulsado el desarrollo de implantes biodegradables con biomateriales como el magnesio y sus aleaciones, debido a sus propiedades mecánicas similares a las del hueso y su biocompatibilidad natural con el cuerpo [15].

El magnesio tiene varias ventajas importantes como material para implantes ortopédicos (véase la tabla 2). Su biodegradabilidad elimina la necesidad de una segunda cirugía para retirar el implante una vez que el hueso ha sanado. Además, sus propiedades mecánicas, similares a las del hueso cortical, en especial su módulo de elasticidad, reducen el riesgo de fallo de tratamiento térmico debido al efecto de

apantallamiento o "stress-shielding". Además, el Mg es conocido por estimular la formación de nuevo tejido óseo, lo cual es beneficioso para la cicatrización de fracturas. La degradación del magnesio produce iones que pueden neutralizar ambientes ácidos, creando condiciones favorables para la curación [16].

Sin embargo, el uso de magnesio también presenta desafíos. Especialmente su rápida corrosión puede comprometer la estabilidad e integridad mecánicas del implante antes de que el hueso objeto de tratamiento haya sanado completamente. Controlar la velocidad de degradación del magnesio es complicado, lo que puede resultar en una pérdida prematura de soporte estructural o en una integración ósea retrasada. Además, la degradación del magnesio puede generar gas hidrógeno y otros productos que, en exceso, pueden causar respuestas inflamatorias y la formación de cavidades de gas en el tejido circundante [16].

En resumen, aunque el magnesio tiene un gran potencial para su uso en implantes ortopédicos debido a sus ventajas mecánicas y biodegradables, su rápida corrosión y la dificultad para controlar su degradación son desafíos que deben abordarse para su aplicación clínica efectiva [16].

Tabla 2. Ejemplos de materiales utilizados en implantes óseos [17].

Materiales metálicos	Ventajas	Desventajas
Aleaciones de magnesio	<ul style="list-style-type: none"> - Biodegradabilidad <i>in vivo</i> - Biocompatibilidad 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja resistencia mecánica - Degradación rápida
Acero inoxidable (316L)	<ul style="list-style-type: none"> - Alta resistencia - Fácil fabricación 	<ul style="list-style-type: none"> - Reacción alérgica debido al Ni, Cr y Co - "Stress shielding"
Aleaciones de titanio (Ti-4Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr)	<ul style="list-style-type: none"> - Biocompatibilidad - Muy resistente a la corrosión - Buena osteointegración - Módulo de Young cercano al hueso 	<ul style="list-style-type: none"> - Reacción alérgica debido al Al y V - Resorción ósea
Aleaciones de cobalto-cromo (Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Cr-Mo)	<ul style="list-style-type: none"> - Alta resistencia a la corrosión - Resistencia al desgaste 	<ul style="list-style-type: none"> - "Stress shielding"

También se utilizan otro tipo de biomateriales para las aplicaciones médicas como los poliméricos y los cerámicos [2].

Los implantes absorbibles de polímeros (véase la tabla 3) tienen ventajas, como evitar el debilitamiento del hueso y no requerir extracción. También pueden liberar gradualmente sustancias beneficiosas. Sin embargo, son menos resistentes mecánicamente y pueden ser costosos, y en algunos casos causar inflamación. Se pueden fortalecer con la adición de ciertos materiales como hidroxiapatita, fosfato de calcio, cerámicas o vidrio bioactivo [2].

Los materiales cerámicos son fuertes y resistentes al calor, pero pueden romperse fácilmente si tienen defectos, ya que son más frágiles que los materiales metálicos y poliméricos. Además, son sensibles a cambios bruscos de temperatura y pueden dañarse durante su fabricación y uso [2].

Tabla 3. Polímeros para aplicaciones médicas y dentales [2].

Polímero	Propósito de uso	Biodegradación/ Biorreabsorbibilidad	Biocompatibilidad
Ácido poliláctico (PLA)	Liberación de fármacos, regeneración tisular guiada (en aplicaciones dentales), aplicaciones ortopédicas, stents, grapas, suturas, ingeniería de tejidos	+	+
Ácido poliglicólico (PGA)	Liberación de fármacos, regeneración tisular guiada (en aplicaciones dentales), aplicaciones ortopédicas, stents, grapas, suturas, ingeniería de tejidos	+	+
Policaprolactona (PCL)	Liberación de fármacos a largo plazo, aplicaciones ortopédicas, grapas, stents	+	+
Polietileno (PE)	Actuar como adhesivo en prótesis y como elemento de implantes	-	+

2.2. Aplicación de recubrimientos para el control de degradación del Mg y sus aleaciones

La aplicación de recubrimientos es una estrategia empleada para controlar la velocidad de degradación del biomaterial reabsorbible, mejorar la resistencia a la corrosión, aumentar la durabilidad y mejorar el rendimiento de las aleaciones de magnesio. En esta investigación se han usado dos técnicas de recubrimiento: la técnica

de síntesis sol-gel en conjunción con la técnica de aplicación de recubrimiento por dip-coating, y la técnica de oxidación electrolítica por plasma (PEO), generando tres configuraciones distintas de recubrimiento: sol-gel, PEO y PEO + sol-gel.

2.2.1. Recubrimientos PEO

Los recubrimientos PEO son capas que se aplican a metales para hacerlos más resistentes a la corrosión y al desgaste. Estos recubrimientos no solo mejoran esas propiedades, sino que también ofrecen beneficios adicionales como mejoras en la capacidad de aislamiento eléctrico, biodegradabilidad, compatibilidad con el cuerpo humano y estabilidad térmica. El propósito principal de este proceso es mejorar la capacidad del metal para resistir el desgaste y la corrosión. En comparación con la oxidación anódica convencional, el PEO produce recubrimientos que se consideran de mejor calidad debido a su mayor resistencia a la corrosión y al desgaste, así como a un control más preciso y uniforme del recubrimiento [18].

Estos recubrimientos mejorados son utilizados en diversas industrias, como la biomédica (para dispositivos médicos).

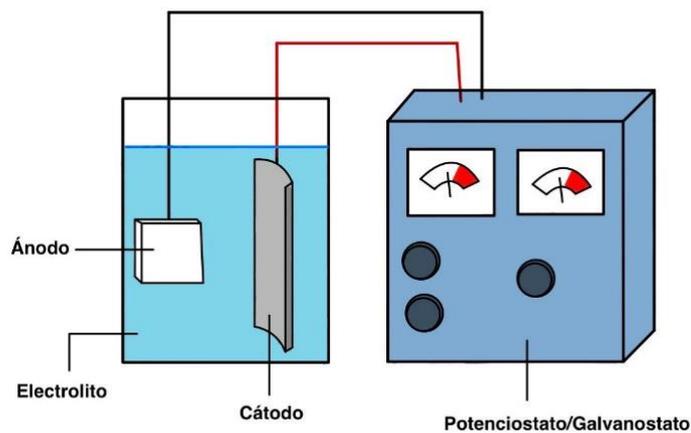


Figura 2.1. Esquema de montaje para implementar el proceso PEO. Adaptado de J.P. Fernández-Hernán [19]

El proceso de recubrimiento de metales se lleva a cabo en un montaje similar al de la figura 2.1 y consta de los siguientes pasos [20][21][22][23][24]:

Paso 1. Desengrasado: para asegurar un recubrimiento adecuado, los metales que se van a recubrir deben estar completamente limpios y libres de cualquier impureza. Aunque el metal pueda parecer limpio a simple vista, se desbasta lija con papel de lija muy fino para darle un acabado brillante, similar a un espejo. Luego, se limpia usando ultrasonidos con acetona, etanol y agua destilada para eliminar cualquier partícula restante. Este paso es esencial para preparar el metal para el tratamiento posterior.

Paso 2. Oxidación electrolítica por plasma (PEO): el proceso de oxidación por microarco (MAO) se realiza en una celda electrolítica que contiene un electrolito y dos electrodos: el metal que se va a tratar actúa como ánodo y una placa de acero inoxidable como cátodo. Ambos están sumergidos en una solución electrolítica que puede variar según las propiedades deseadas en el recubrimiento final. Durante el proceso, se aplica un voltaje para generar microdescargas en la superficie del ánodo, que es el metal que se va a recubrir, lo que crea condiciones extremas de presión y temperatura. Estas condiciones funden parte del material del sustrato a escala micrométrica, así como parte del recubrimiento una vez que ha comenzado a generarse, provocando la eyección de parte de este material fundido y su disposición en la superficie del sustrato, así como su posterior solidificación para la creación del recubrimiento externo.

Dentro del electrolito, el metal polarizado anódicamente puede reaccionar de distintas maneras según su solubilidad. Si el metal no se disuelve, se genera hidrógeno y oxígeno a partir de la hidrólisis del agua. Si se disuelve, sus elementos reaccionan con el electrolito, formando nuevos compuestos que se depositan sobre la superficie del sustrato metálico. Además, la superficie del ánodo puede reaccionar con el oxígeno del electrolito, creando una capa pasivante de óxidos e hidróxidos.

Paso 3. Sellado: después de la oxidación por microarco, el metal recubierto se lava con agua destilada y se deja secar a temperatura ambiente. Este paso es crucial para sellar las capas de óxido formadas tanto hacia adentro como hacia afuera del sustrato. Las capas internas, que son densas y sin poros, ofrecen protección contra la corrosión, mientras que las capas externas, más porosas, pueden servir como anclaje para recubrimientos adicionales que mejoren la resistencia a la corrosión y al desgaste.

En resumen, el recubrimiento generado mediante el proceso PEO crece tanto hacia

el interior como hacia el exterior del sustrato metálico, proporcionando una protección fuerte y duradera que otros métodos no pueden ofrecer [20][21][22][23][24].

Sin embargo, los recubrimientos fabricados mediante el proceso PEO presentan poros (véase la figura 2.2), pequeños orificios en su superficie, así como grietas, y también provocan cierto nivel de daño a nivel superficial en el sustrato metálico, introduciendo tensiones residuales inherentes al proceso de generación del recubrimiento. En el caso de los poros, pueden resultar beneficiosos en determinadas circunstancias, como en aplicaciones biomédicas o fotocatalíticas, donde se requiere una mayor área superficial. La presencia de poros mejora la estabilidad mecánica del recubrimiento, lo que le permite resistir deformaciones y mantener su integridad estructural bajo cargas mecánicas. Además, el recubrimiento se vuelve menos rígido y puede deformarse más antes de romperse [25].

Para mejorar el rendimiento de los recubrimientos fabricados mediante el proceso PEO, se investiga el sellado de la superficie para hacerla resistente a sustancias corrosivas, sin comprometer las ventajas mecánicas de los poros. Además, se están desarrollando nuevas estructuras para estos recubrimientos, como capas graduadas, la aplicación de capas de polímero y la utilización de redes de fibras cerámicas con núcleo metálico [25].

Se puede obtener una mejora de los recubrimientos PEO al incorporar partículas al electrolito durante el proceso, y esto se logra ajustando la composición química. Por lo que, añadir partículas durante el proceso PEO es una forma eficaz de hacer que los recubrimientos sean más fuertes y duraderos, mejorando su capacidad para resistir la corrosión [26].

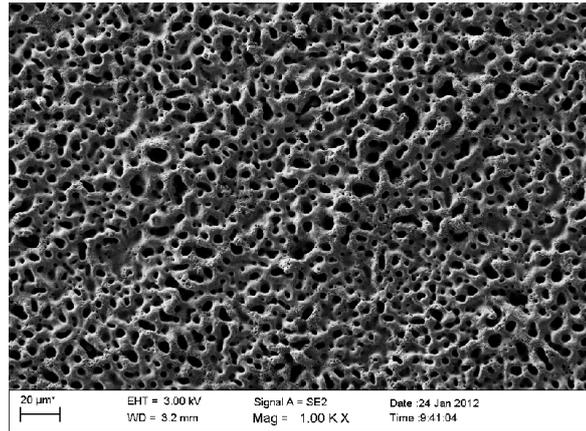


Figura 2.2. Micrografía SEM de recubrimiento PEO. Vista plana [27].

En el ámbito de la protección contra la corrosión en la industria de materiales ligeros, se han buscado activamente alternativas sostenibles a los recubrimientos de conversión de cromato (CCC). Una de estas soluciones prometedoras es el recubrimiento PEO (Plasma Electrolytic Oxidation, por sus siglas en inglés) [28].

El flash-PEO, una variante del proceso PEO en el cual la descarga eléctrica es más breve y la intensidad aplicada es más corta, es un proceso electroquímico utilizado para formar una capa de óxido sobre superficies metálicas, particularmente en aleaciones de magnesio como la AZ31B. Este proceso emplea una combinación de electrolitos de silicato, fosfato y fluoruro, ofreciendo así una opción eficaz en comparación con los CCC [28].

El flash-PEO proporciona protección activa contra la corrosión a través de dos mecanismos principales: en primer lugar, el propio recubrimiento sella la superficie, creando una barrera entre el metal y el entorno corrosivo. En segundo lugar, se puede impregnar un inhibidor orgánico en los poros del recubrimiento PEO, proporcionando una inhibición adicional contra la corrosión [28].

2.2.2. Recubrimientos sol-gel y dip-coating

2.2.2.1. Recubrimientos sol-gel

Con el incremento en la expectativa de vida, se vuelve esencial desarrollar materiales innovadores para reparar órganos dañados. Destaca el proceso sol-gel,

beneficioso para crear materiales en el ámbito biomédico. Es una técnica económica y de bajo consumo energético. Este método mejora las características biológicas de ciertas aleaciones de magnesio utilizadas como biomateriales. Produce biomateriales esenciales, como la hidroxiapatita, para tratar fracturas óseas, y es clave en el desarrollo de tecnologías avanzadas, como biohíbridos que podrían actuar como órganos artificiales [29].

La técnica de síntesis sol-gel permite obtener materiales para crear recubrimientos sobre la superficie de materiales metálicos, como las aleaciones de magnesio. Estos recubrimientos controlan la velocidad de corrosión, haciendo las aleaciones más duraderas y seguras para su uso en el cuerpo humano. Por ejemplo, las aleaciones de magnesio con zinc (Mg-Zn) se benefician de recubrimientos sol-gel que mejoran su resistencia a la corrosión [29].

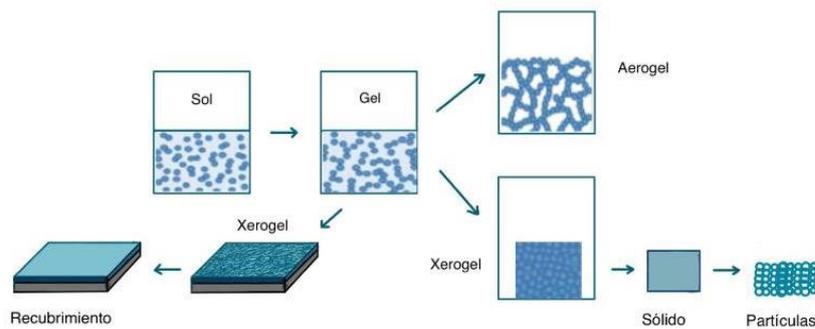


Figura 2.3. Fases del proceso de síntesis sol-gel y producción de materiales cerámicos con diversas morfologías. Adaptado de C.J.Brinker [30].

El proceso sol-gel (véase la figura 2.3) comienza con la mezcla de precursores, catalizador, agua, y, a veces, un co-disolvente. Los precursores más comunes son los alcóxidos metálicos, que reaccionan con agua para formar hidroxilos, seguidos de reacciones de condensación que producen moléculas más grandes y una estructura tridimensional (gel) [31][32][33]. El gel se seca para eliminar las fases líquidas, obteniendo:

- Aerogel: secado supercrítico, resultando en un material muy poroso.
- Xerogel: evaporación lenta, resultando en un sólido poroso.

Finalmente, el gel se sinteriza para obtener un material denso y homogéneo. Para recubrimientos, el gel se aplica sobre un sustrato mediante técnicas como el dip-coating, seguido de secado y sinterización para formar una capa cerámica. Estos métodos permiten crear recubrimientos y partículas tanto cerámicas como vítreas mediante el proceso sol-gel [31][32][33].

Además, se están investigando la adición de diferentes materiales, como nanopartículas de grafeno y otros compuestos para mejorar aún más las propiedades de estas aleaciones. También se están desarrollando recubrimientos multicapa que no solo ofrecen protección contra la corrosión, sino que también fomentan el crecimiento celular [29].

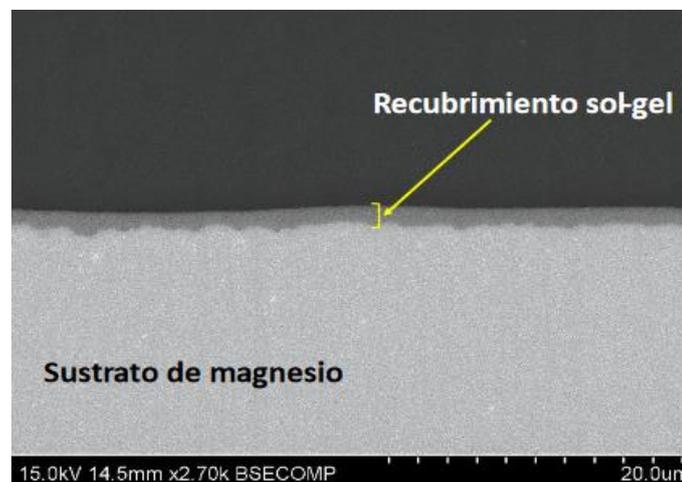


Figura 2.4. Ejemplo de recubrimiento sol-gel [19].

2.2.2.2. Dip-coating

Es una técnica comúnmente empleada con conjunto con la técnica sol-gel para la aplicación del material generado por dicha técnica. El recubrimiento por dip-coating o inmersión, es una técnica antigua y sencilla que permite aplicar una capa líquida uniforme sobre superficies como láminas y cilindros pequeños, la cual se solidifica posteriormente. En este proceso, el espesor de la capa se determina por la interacción entre las fuerzas viscosas, la tensión superficial y la gravedad. A medida que se retira el sustrato más rápidamente, el espesor de la capa aumenta. Sin embargo, este espesor puede ajustarse usando solutos que se evaporan y un secado rápido junto con el movimiento del líquido [34][35].

El recubrimiento por inmersión consiste en retirar un sustrato de un medio líquido, creando una película líquida coherente que se solidifica mediante secado y reacciones químicas. Normalmente, se requiere un paso adicional de curado o sinterización para obtener el material final (véase la figura 2.5) [34][35].

El equilibrio mecánico del fluido entre la película y el líquido de recubrimiento lo determina la fuerza viscosa y la gravedad, aunque también son importantes la tensión superficial, la inercia y la presión de disociación. Durante la evaporación, se forma un flujo laminar de vapores sobre la película húmeda, mejorando el secado y manteniendo constante el contenido de agua. Cualquier turbulencia o variación en la atmósfera puede afectar la uniformidad de la película [34][35].

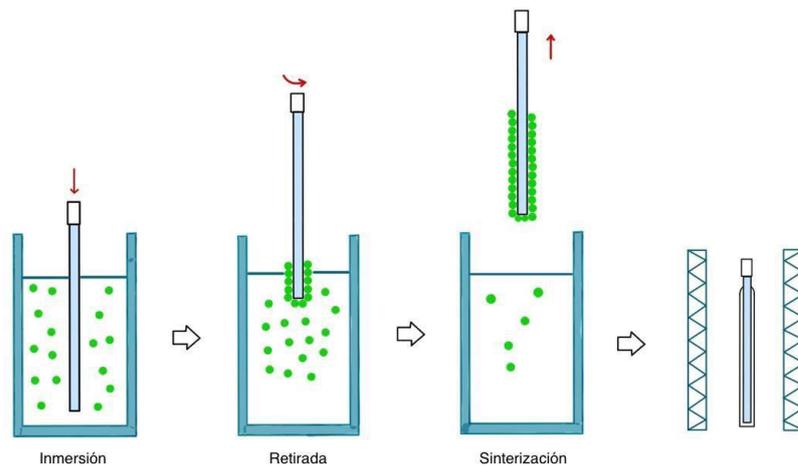


Figura 2.5. Proceso del método dip-coating en diferentes etapas.

2.2.3. Recubrimientos combinados PEO/sol-gel

Como se ha comentado anteriormente en este trabajo, el tratamiento superficial por oxidación por plasma electrolítico (PEO) es una técnica que mejora las propiedades de desgaste y la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio. Sin embargo, la capa porosa formada por PEO, aunque incrementa la resistencia al desgaste, presenta defectos como microgrietas y poros que reducen su capacidad de resistir la corrosión [36].

Para solucionar estos defectos, se han desarrollado varios tratamientos de superficie,

entre los cuales destacan la aplicación de capas de recubrimiento sol-gel, elegidas por su flexibilidad, bajo impacto ambiental y facilidad de aplicación. Estas capas sol-gel son capaces de penetrar en las microgrietas y poros de la capa PEO, sellándolas tras su solidificación y mejorando notablemente la protección contra la corrosión. La combinación de PEO y sol-gel proporciona una inhibición de la corrosión superior en comparación con el uso de la capa PEO por sí sola [36].

Se han investigado diversas composiciones y materiales añadidos a las capas sol-gel, como nanomateriales y pigmentos para optimizar aún más sus propiedades protectoras. Por ejemplo, se ha demostrado que la inclusión de nanopartículas de CeO_2 y nanotubos de carbono oxidado mejora la resistencia a la corrosión. Además, la montmorillonita sódica (Na-MMT) ha mostrado ser efectiva para mejorar la barrera protectora de las capas sol-gel debido a su estructura laminar, que aumenta las rutas de difusión para los elementos corrosivos [36].

En resumen, la combinación de tratamientos PEO y sol-gel podría mejorar significativamente la protección contra la corrosión en materiales metálicos, aprovechando de forma sinérgica las ventajas complementarias de ambos métodos [36].

2.3. Evaluación de las propiedades mecánicas de implantes para osteosíntesis. Ensayos de fatiga

La fatiga es un fenómeno crucial en la ingeniería de materiales, especialmente relevante para implantes biomédicos y dispositivos vasculares. Se refiere al debilitamiento progresivo y eventual fallo de un material cuando se somete a cargas cíclicas, incluso cuando estas presentan valores por debajo de su límite de resistencia. En este contexto, los biomateriales porosos han surgido como una opción prometedora para desarrollar implantes biomédicos biodegradables, especialmente aquellos fabricados con aleaciones de magnesio [37][38][39].

Comprender cómo la fatiga y la fatiga por corrosión afectan a las aleaciones de magnesio en condiciones simuladas de fluido corporal, es esencial para desarrollar implantes biomédicos seguros y duraderos. Se espera que haya un avance en el diseño y

desarrollo de implantes biomédicos, haciéndolos más seguros y efectivos, con el potencial de mejorar significativamente la calidad de vida de los pacientes [37][38][39].

En la literatura científica se encuentran ejemplos de estudios en los que se llevaron a cabo pruebas de fatiga de materiales metálicos en aire y en un fluido corporal simulado para comparar su rendimiento bajo condiciones realistas [40]. Los resultados muestran que, si bien estos materiales tienen una resistencia a la fatiga similar en condiciones de aire, experimentan una disminución significativa cuando se exponen al fluido corporal simulado. Se observó que las grietas de fatiga se originan en defectos microestructurales en condiciones de aire, mientras que, en el fluido corporal simulado, se inician a partir de picaduras de corrosión en la superficie. Además, la carga cíclica aumentó significativamente las tasas de corrosión de los materiales estudiados. Estos hallazgos son cruciales para el desarrollo de implantes biomédicos más seguros y efectivos, con el potencial de mejorar significativamente los resultados clínicos para los pacientes [40].

CAPÍTULO 3.

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Material base - Aleación de magnesio AZ31

Para la realización de este trabajo, se ha utilizado la aleación de magnesio AZ31. Esta aleación presenta una proporción elevada de magnesio, un metal reconocido por su baja densidad en contraste con otras aleaciones. Sin embargo, presenta un bajo límite elástico, muestra poca resistencia a la corrosión y a la abrasión y es blando.

Las muestras fueron mecanizadas en el taller mecánico de la Universidad Rey Juan Carlos.

Después de obtener las muestras, se procedió a cortar 1 cm tanto en la parte superior como en la inferior. Esto se hizo porque, para llevar a cabo el ensayo PEO (Electro Oxidación por plasma), hay un límite de 2 amperios, y para que toda esta corriente pase a través de la aleación, es necesario que tenga una superficie menor.

El proceso de corte se realizó utilizando la microcortadora IsoMet 4000 (figura 3.1), el cual permite cortar con precisión todas las muestras requeridas para el proyecto.



Figura 3.1. Microcortadora IsoMet 4000.

Luego, se realizó el desbaste. Esto asegura que el recubrimiento se adhiera

correctamente a la superficie de la aleación AZ31 al eliminar los óxidos e impurezas que puedan estar presentes en la muestra.

Durante la preparación de la superficie para el recubrimiento, se desbastó con una secuencia de paños abrasivos comenzando con P120, seguido por P400, P800 y finalizando con P1200, pasando gradualmente de granos gruesos a más finos, con una velocidad de rotación establecida en 300 revoluciones por minuto. En cada sesión de desbaste, se giraba la muestra en un ángulo de 90 grados. Este método posibilita una evaluación eficaz de cómo el proceso de desbaste afecta la superficie al detectar cualquier alteración en la orientación de las marcas de lijado. Al finalizar el proceso, era esencial garantizar que las líneas resultantes estuvieran perpendiculares a la dirección de extracción de la muestra en el proceso de dip-coating.

El desbaste se realizó con la Pulidora Struers Labopol-5 (figura 3.2).



Figura 3.2. Pulidora Struers Labopol-5

3.2. Proceso de generación de recubrimientos PEO

El proceso de recubrimiento con PEO (Proceso de Oxidación Electrolítica por Plasma) se llevó a cabo mediante el uso de un potencióstato (figura 3.3), fijando el límite de potencial en 360 V y aplicando sobre las muestras una densidad de corriente de 100 mA/cm². Para aplicar la corriente sobre las muestras, fue necesario perforar un pequeño agujero en uno de los bordes de las probetas para sujetarlas y hacer el contacto eléctrico una vez que se sumergieron en el electrolito. Se sumergieron las muestras en 2 litros de electrolito en cuya composición había elementos que dan lugar a capas de

recubrimiento PEO con contenido en sodio, fósforo, potasio y calcio, que son elementos que están presentes en el organismo de forma natural. Se usó una malla de acero inoxidable 316L como contraelectrodo durante el proceso de recubrimiento, y la corriente se aplicó durante 60 segundos, controlando la temperatura del electrolito alrededor de 20 °C y con una limitación en el voltaje de 360 V. Tras esto, las muestras se enjuagaron con agua desionizada y se secaron.



Figura 3.3. Potenciostato empleado para la generación de recubrimientos PEO.

3.3. Proceso de generación de recubrimientos sol-gel por dip-coating

Para este estudio, se generaron recubrimientos sol-gel de sílice (SiO_2), para lo cual se emplearon como precursores el Tetraetil Ortosilicato (TEOS), un compuesto inorgánico, y el Metiltrietoxisilano (MTES), un compuesto orgánico, lo que resultó en un recubrimiento híbrido. Además de estos precursores, se emplearon otros reactivos como el isopropanol y una disolución de HCl 0,1M. La reacción entre TEOS y MTES con la disolución de HCl 0,1M genera la hidrólisis de las moléculas precursoras, con el ácido de la disolución actuando como catalizador, promoviendo la formación de

cadenas lineales de sílice. Dado que TEOS y MTES no son solubles en agua, se utilizó isopropanol como agente homogeneizador para facilitar la reacción.

La proporción molar adoptada es de 1:5:10, donde 1 mol de la mezcla de precursores (TEOS y MTES) reacciona con 5 moles de isopropanol y 10 moles de disolución de HCl 0,1M. Se determinó que la fracción molar más eficaz para obtener un recubrimiento con buena protección contra la corrosión es del 40% de TEOS y 60% de MTES, lo que significa que de cada mol de precursores, el 40% son moléculas de TEOS y el 60% de MTES. Un mayor contenido de MTES permite obtener recubrimientos que, tras el tratamiento térmico, son menos frágiles y soportan mejor las tensiones internas generadas durante el secado, minimizando la aparición de grietas.

Con las fracciones y proporciones molares adecuadas, se procede a la síntesis del sol-gel con las siguientes concentraciones: 1 mol de precursores, con una fracción molar del 40% de TEOS y 60% de MTES; 5 moles de isopropanol; 10 moles de agua acidulada.

Para que ocurran los procesos de hidrólisis y policondensación que forman el gel, las disoluciones se agitan a 300 rpm durante 2 horas. Posteriormente, se dejan reposar durante 30 minutos para asegurar la completa reacción de los reactivos y la consolidación de las cadenas poliméricas que formarán el gel. Una vez sintetizado el sol-gel, se deposita el recubrimiento.

Después de agitar la disolución durante dos horas, se transfiere a la máquina de dip-coating (Equipo dip-coating ICV (CSIC) (figura 3.4)). En este proceso, las muestras normalizadas se sumergen en el gel y posteriormente se extraen a una velocidad constante controlada de 35 cm/min, lo que permite obtener recubrimientos suficientemente gruesos para proteger el sustrato sin alcanzar un espesor crítico que pueda provocar grietas y rupturas. Antes de su extracción desde el gel, la muestra metálica se mantiene sumergida durante 20 segundos para asegurar una aplicación uniforme del recubrimiento. Este mismo proceso se llevó a cabo con muestras previamente recubiertas con PEO para la generación de los recubrimientos combinados PEO + sol-gel.



Figura 3.4. Equipo de recubrimiento por dip-coating.

Tras la aplicación de los recubrimientos sol-gel, se someten a todas las muestras incluso las que no se recubren, a un tratamiento térmico (figura 3.5).

Se colocan las muestras en una estufa (Estufa Carbolite / PN30 (figura 3.6)) a 100°C durante 24 horas para promover el secado de los recubrimientos sol-gel, seguido de un aumento de temperatura a 200°C durante otras 24 horas para sinterizar las muestras, otorgando al recubrimiento resistencia y compactación.

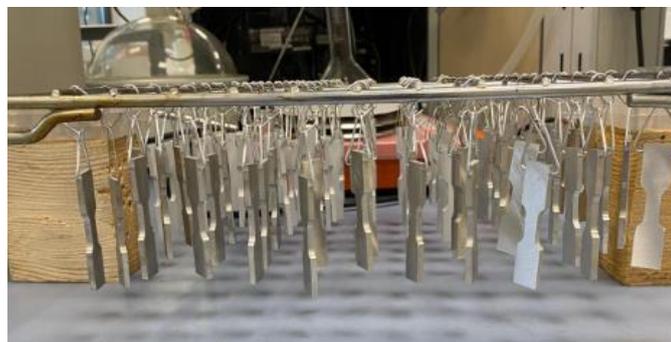


Figura 3.5. Muestras colocadas para ir a la estufa.



Figura 3.6. Estufa Carbolite/PN30

Al concluir el proceso de secado y síntesis, se extraen las muestras de la estufa para realizar los ensayos de inmersión.

3.4. Ensayos de inmersión in vitro

Para realizar los experimentos de inmersión in vitro, se requirió diseñar una cámara específica que regulara diversos factores cruciales a nivel fisiológico, como la temperatura y el pH del entorno (véase la figura 3.7). Se empleó una disolución de Hanks' como medio para simular los fluidos corporales.

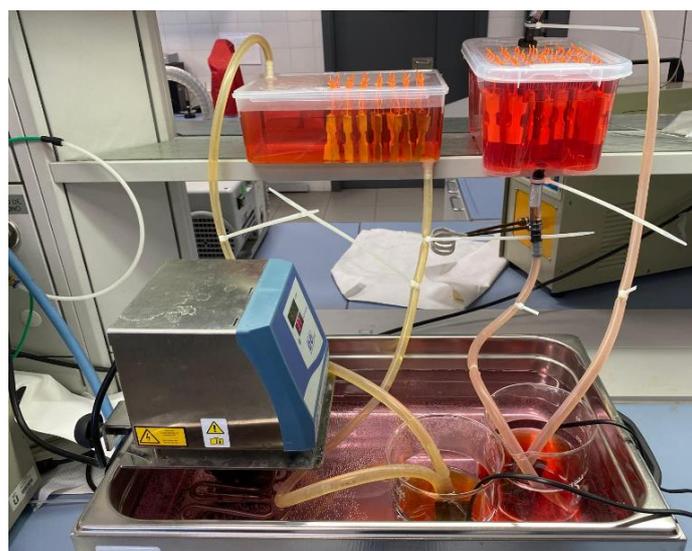


Figura 3.7. Cámara de inmersión diseñada para realizar estudios de degradación in vitro.

El sistema experimental consiste en la circulación de una disolución similar a los

fluidos intercelulares del cuerpo humano. Una bomba suministra esta disolución a través de un tubo hacia una cámara de inmersión que cubre las muestras. La disolución se recircula desde la caja de inmersión hasta la bomba. La temperatura se mantiene constante a 37°C utilizando un baño termostático con una cabeza calefactora sumergida en agua. Para controlar el pH entre 7.2-7.4, se burbujea CO₂ en la disolución, siendo este parámetro controlado diariamente con un medidor de pH.

Para la construcción de la cámara de inmersión empleada, se eligió utilizar una tapa de plástico que se dividió en una rejilla de 7x7 (figura 3.8) para facilitar el montaje de las muestras. Para asegurar las muestras de manera efectiva, se perforaron los puntos de intersección de las filas y columnas de la tapa, permitiendo así colgarlas con hilos de nylon de forma segura utilizando silicona (figura 3.9). Para una mejor localización de las muestras, se designaron letras para las filas (A, B, C, ...) y números para las columnas (1, 2, 3, ...).

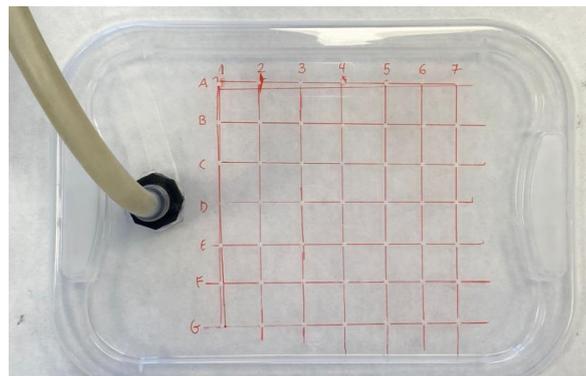


Figura 3.8. Rejilla 7x7 utilizada para el montaje de las muestras.



Figura 3.9. Muestras en inmersión.

3.5. Evaluación del comportamiento frente a fatiga

Los ensayos de fatiga determinan la vida útil de un material cuando se somete a cargas cíclicas de baja intensidad hasta provocar su rotura. Para llevar a cabo el ensayo, se sujeta la muestra entre las dos mordazas de la máquina de forma que quede lo más recta posible. Una vez colocada de manera correcta, se configuran los parámetros en el software, siendo en el caso de este trabajo una amplitud de carga de 80 MPa (inferior al límite resistente del material) y una frecuencia de 40Hz. La rotura de las muestras llega debido a la repetida aplicación de tensiones cíclicas, junto con diversos factores como defectos iniciales, sobrecarga y acumulación de deformación plástica. Estos elementos combinados facilitan la propagación de grietas dentro del material, culminando en su fractura.

En este estudio, se han realizado pruebas con tres muestras de cada condición (sin recubrir, sol-gel, PEO y PEO + sol-gel) a lo largo de cuatro semanas distintas, mientras estuvieron sumergidas en la disolución de Hanks'. Esto permitió calcular el valor promedio y la desviación del número de ciclos aguantados hasta la rotura por las muestras con los distintos sistemas de recubrimiento, en función del tiempo de inmersión. El equipo utilizado para el ensayo de fatiga fue la máquina de fatiga Instron 8874 (figura 3.10).



Figura 3.10. Equipo de fatiga Instron 8874.

3.6. Evaluación mediante microscopía electrónica de barrido

3.6.1. Evaluación del espesor de los recubrimientos

Para medir el espesor de los recubrimientos, se utilizó el Microscopio electrónico de barrido o SEM. Este equipo es ideal para analizar la capa de recubrimiento, proporcionando una evaluación de la calidad y el espesor del recubrimiento.

3.6.2. Evaluación del estado superficial tras inmersión

Para evaluar el proceso de corrosión de las muestras, se empleó el SEM el cual puede analizar la respuesta de las muestras frente a condiciones corrosivas. Este equipo permite realizar mediciones como la pérdida de masa y la formación de grietas, proporcionando así una comprensión completa del comportamiento de las muestras frente a la corrosión.

3.6.3. Evaluación de la superficie de fractura tras el ensayo de fatiga

Una vez se han sometido las muestras a los ensayos de fatiga, se observó la superficie de fractura de las muestras ensayadas a través del SEM., para evaluar el estado de los recubrimientos tras los tiempos de inmersión (una, dos, tres y cuatro semanas) y para las micrografías de la superficie de la fractura para ser capaz de evaluar el modo de rotura.

El equipo utilizado en todos los casos fue el microscopio SEM Hitachi S-3400 N Scanning Electron Microscope (figura 3.11).



Figura 3.11. S-3400 N Scanning Electron Microscope.

3.7. Evaluación mediante microscopía óptica

Después de las semanas de inmersión, se tomaron imágenes de las muestras utilizando el microscopio óptico Leica DMR (figura 3.12).



Figura 3.12. Microscopio óptico Leica DMR

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Evaluación de los recubrimientos

Las muestras tratadas con los distintos sistemas de recubrimiento se muestran en la figura 4.1. Para evaluar el espesor de los recubrimientos generados sobre los sustratos de aleación de magnesio AZ31, tanto sol-gel como PEO y PEO + sol-gel, se empleó el microscopio electrónico de barrido, obteniendo los resultados mostrados en la figura 4.2. Estos datos son importantes ya que el espesor del recubrimiento es un parámetro clave a la hora de ofrecer protección frente a corrosión. Como puede observarse, el espesor de los recubrimientos sol-gel está alrededor de 1,3 μm , mientras que para el caso de los recubrimientos PEO y PEO + sol-gel se obtienen mayores espesores, de alrededor de 4,7 μm , siendo el de PEO + sol-gel ligeramente mayor por la combinación de ambos, pero sin diferencias significativas entre ellos ya que la mayor parte del sol-gel que se deposita sobre el PEO es absorbido a través de los poros y grietas que se forman de forma natural sobre este último durante su proceso de generación, como puede apreciarse en la figura 4.3 que muestra la superficie plana de un recubrimiento PEO sin recubrir con sol-gel, y la superficie de un recubrimiento PEO + sol-gel, apreciándose en la primera los poros, mientras que en la otra se aprecia como estos han sido sellados, permitiendo un mayor nivel de protección frente al paso del medio líquido (disolución de Hanks') hacia la superficie del sustrato metálica a través del recubrimiento, y por tanto mejor nivel de protección frente a corrosión.

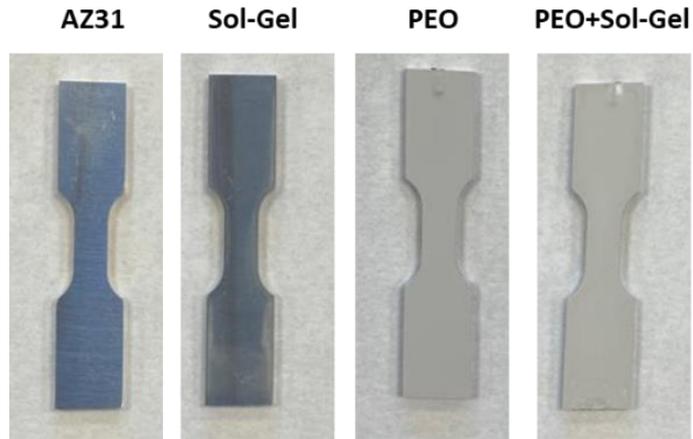


Figura 4.1. Probetas de fatiga de aleación de Mg AZ31 con los distintos tipos de recubrimientos.

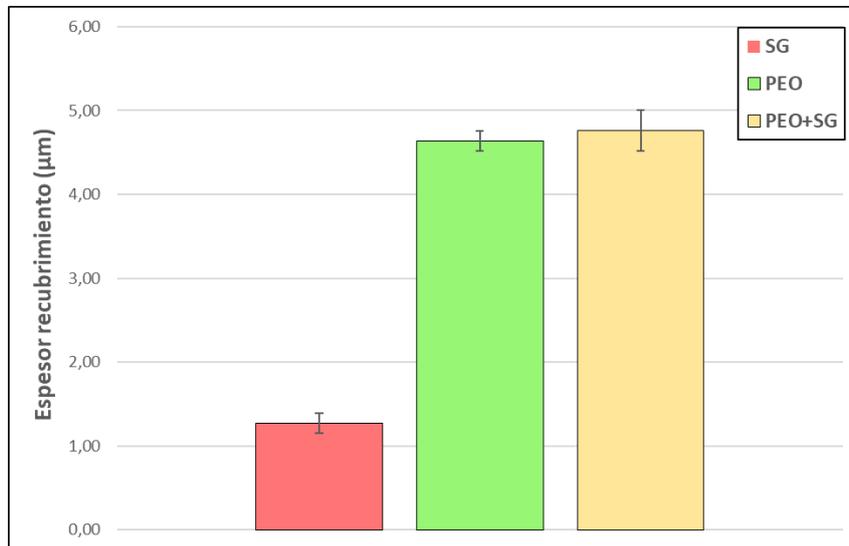


Figura 4.2. Espesor de los distintos recubrimientos sobre los sustratos de aleación de magnesio AZ31.

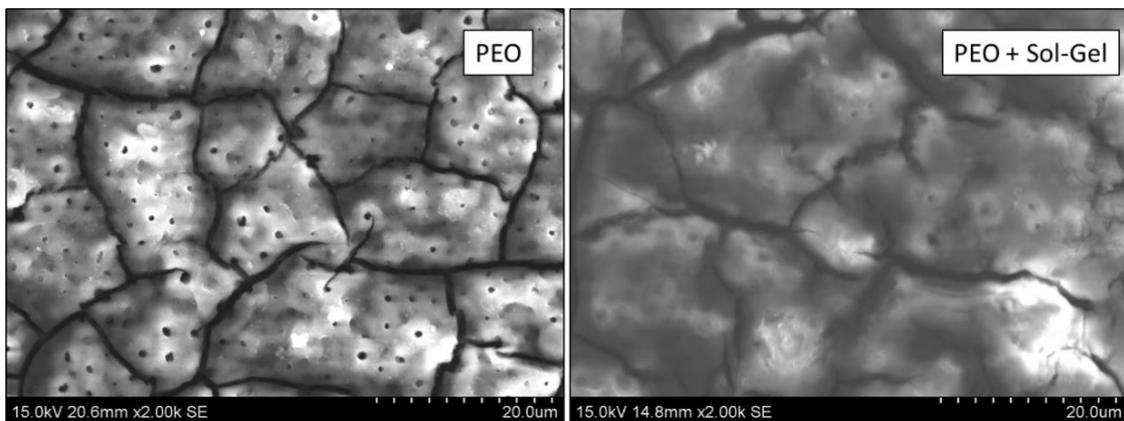


Figura 4.3. Micrográficas SEM de la vista plana de recubrimientos PEO y PEO + sol-gel.

Para evaluar el nivel de degradación de cada muestra a lo largo de todo el tiempo de inmersión, se tomaron imágenes de todas las muestras mediante el microscopio óptico (figura 4.4) y mediante microscopía electrónica de barrido (figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8) tras 1, 2, 3 y 4 semanas de inmersión en la disolución de Hanks', utilizando el equipo presentado en la figura 3.12. El objetivo era analizar el nivel de degradación de las muestras en función del tiempo de inmersión y del tipo de recubrimiento aplicado. Se observa en las imágenes de microscopía óptica (figura 4.4) que en el caso de la muestra AZ31 sin recubrir, la degradación tras solo una semana de inmersión es muy acusada y generalizada sobre la superficie de toda la muestra. Las zonas que presentan coloración más blanquecina son acumulaciones de óxidos de magnesio como consecuencia de una tasa de degradación muy elevada sufrida por la muestra sin recubrir. Se observa en la muestra sin recubrir que tras 4 semanas de inmersión incluso su morfología inicial ha cambiado debido al proceso de degradación tan severo que ha sufrido y que conlleva una gran pérdida de material. Esta evolución también se aprecia con más detalle en la figura 4.5, donde se observan a mayores aumentos las acumulaciones de productos de corrosión y la pérdida de material debida al proceso de degradación, presentando ese aspecto muy rugoso de la superficie del sustrato metálico.

Para el caso de la muestra tratada con el recubrimiento sol-gel, tras una semana aún se observan zonas que presentan cierto brillo, indicando que esas zonas aún no se han visto afectadas por corrosión ya que el recubrimiento ha protegido efectivamente en ese lugar de la muestra, otras zonas presentan una morfología de líneas más oscuras debido al inicio del proceso de degradación en esa dirección, pero no se observan acumulaciones de productos de corrosión, por lo que se puede asegurar que la presencia del recubrimiento sol-gel permite disminuir de forma significativa el proceso de degradación del sustrato metálico.

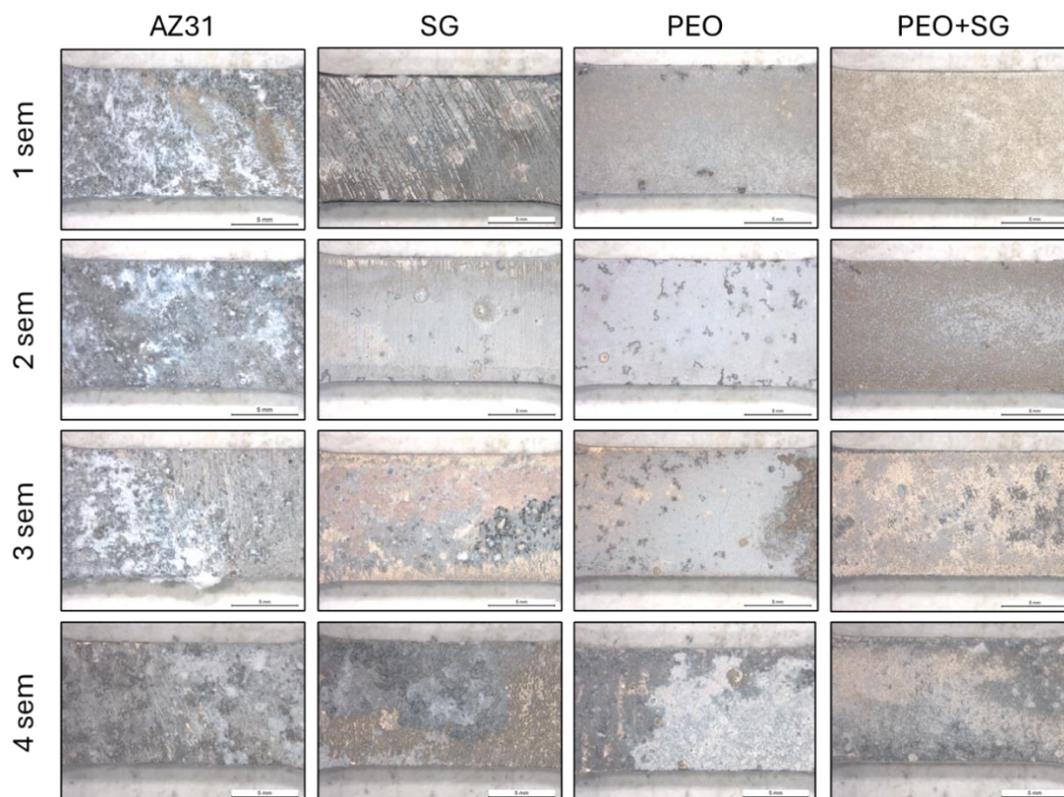


Figura 4.4. Foto de las muestras tras inmersión en la disolución de Hanks' capturadas con el microscopio óptico.

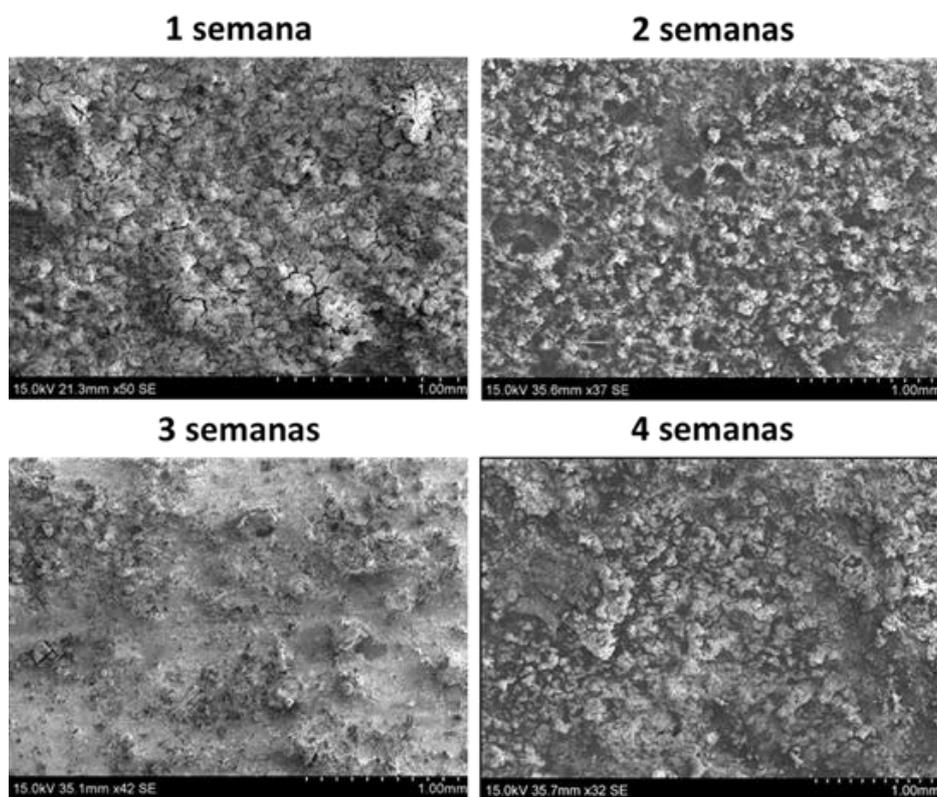


Figura 4.5. Progresión de la degradación en la muestra AZ31 sin recubrir.

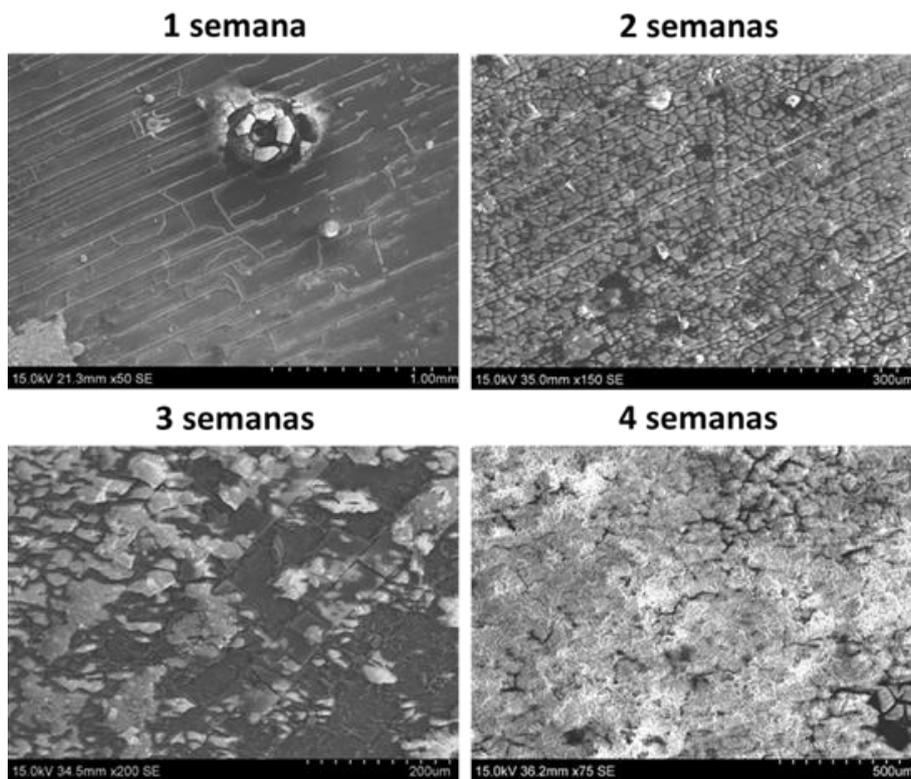


Figura 4.6. Progresión de la degradación en la muestra AZ31 recubierta con sol-gel.

Sin embargo, a medida que pasan las semanas, la muestra con el recubrimiento sol-gel comienza a presentar cierto nivel de degradación que es notable tras 4 semanas, pero aun así muy inferior al sufrido por la muestra AZ31 sin recubrimiento. Este comportamiento se observa con más detalle en la figura 4.6, donde se ve la presencia del recubrimiento tras una semana, aunque ya se ve agrietado, y como hasta 3 semanas aún hay trozos de recubrimiento adheridos a la superficie del sustrato metálico, pero tras 4 semanas ya se observan acumulaciones de productos de corrosión como en la muestra AZ31, solo que generados en menor cantidad y con 2-3 semanas de retraso con respecto a la muestra sin recubrir.

En el caso de las muestras tratadas con los recubrimientos PEO y PEO + sol-gel, se observa que el nivel de protección es mayor que en los dos casos anteriores. En estos casos la coloración blanquecina es propia del aspecto del recubrimiento y no de la generación de óxidos como consecuencia del proceso de degradación del sustrato metálico. De hecho, se ve como al aumentar el tiempo de degradación va cambiando la coloración, en algunos casos hacia tonalidades más anaranjadas. Esto es debido a que la disolución empleada dispone de un indicador de pH, rojo fenol, que puede colorear los

recubrimientos PEO ya que presentan cierta porosidad y absorben parte de la disolución. Sin embargo, el nivel de protección ofrecido por estos recubrimientos es superior en todos los casos, especialmente el recubrimiento combinado PEO + sol-gel que sería el sistema que permitiría retrasar en mayor medida el inicio de la corrosión y disminuir la tasa de degradación de la muestra. En las figuras 4.7 y 4.8 se observa con mayor detalle el proceso de degradación de las muestras tratadas con los recubrimientos PEO y PEO + sol-gel, y se observa como el recubrimiento PEO se va cuarteando y agrietando en mayor medida conforme aumenta el tiempo de inmersión, debido a procesos de disolución del propio recubrimiento sumergido en el medio líquido, sin embargo este nivel de degradación del recubrimiento es menor en el recubrimiento PEO + sol-gel ya que la segunda capa sol-gel sella los poros del PEO sobre el que se deposita y retrasa al absorción de la disolución Hanks' dentro del recubrimiento PEO, y por tanto su degradación. Tras cuatro semanas, el recubrimiento PEO + sol-gel es el que presenta un mayor nivel de protección frente a corrosión.

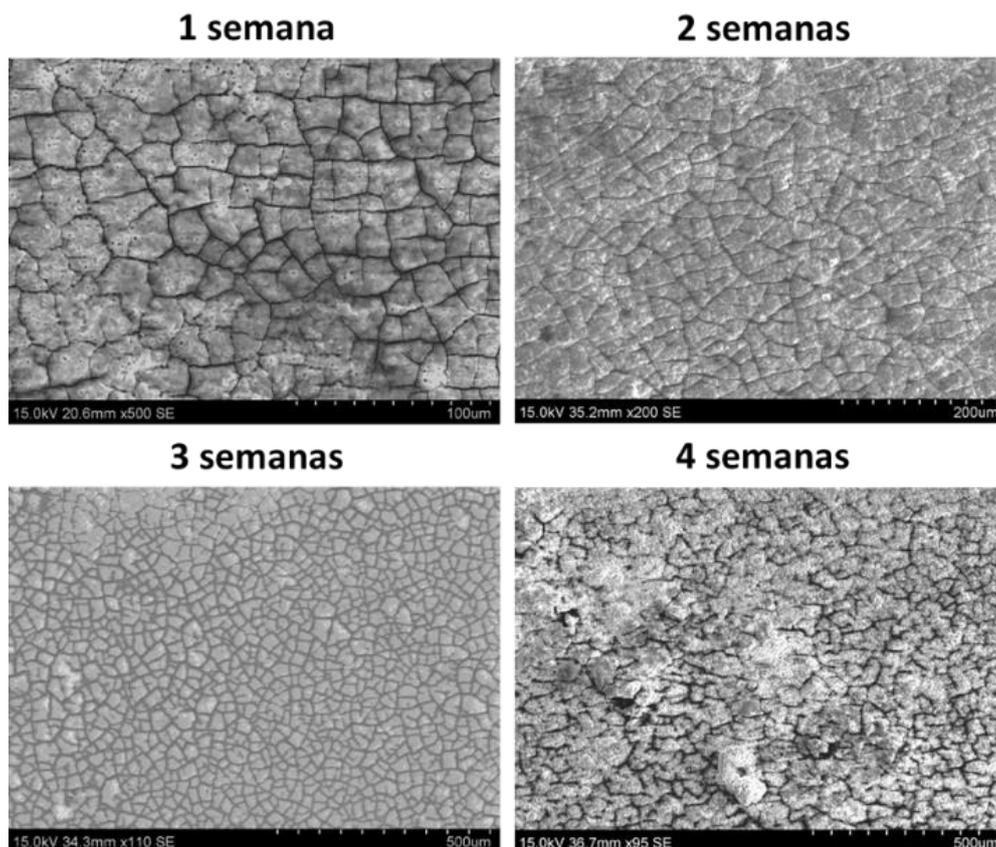


Figura 4.7. Progresión de la degradación en la muestra AZ31recubierta con PEO.

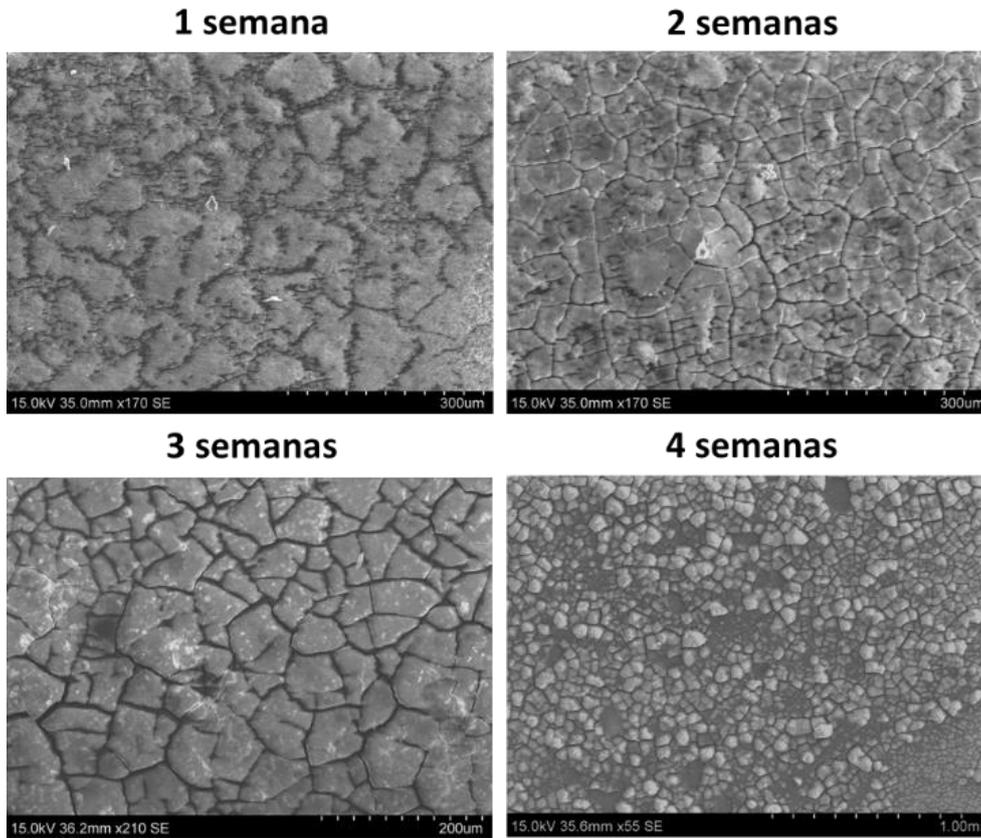


Figura 4.8. Progresión de la degradación en la muestra AZ31recubierta con PEO + sol-gel.

4.2. Ensayos de fatiga

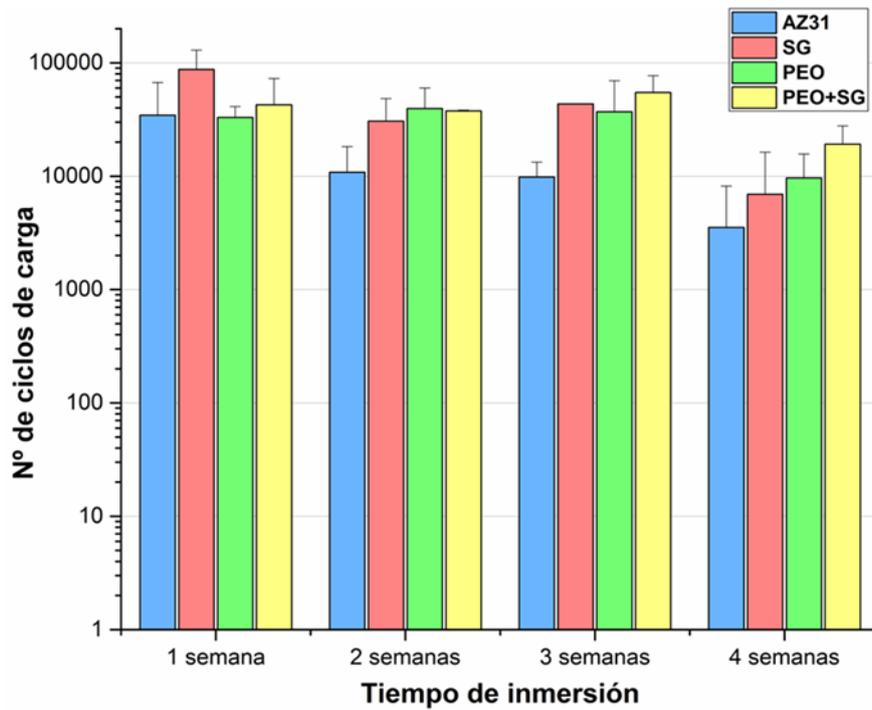


Figura 4.9. Gráfico de la resistencia a fatiga de las muestras.

En la figura 4.9. se observa una representación gráfica de los valores de la resistencia a fatiga, en función del número de ciclos de carga y descarga soportados por las diferentes muestras a lo largo de los distintos tiempos de inmersión. Los datos están agrupados según el tipo de tratamiento aplicado: AZ31 sin recubrir, recubrimiento SG (sol-gel), recubrimiento PEO y recubrimiento PEO + SG.

Del gráfico mostrado pueden extraerse varios datos interesantes. En primer lugar, a medida que transcurre el tiempo de inmersión, se observa una disminución de ciclos que la probeta soporta por la reducción de la sección resistente. Además, conforme se va degradando (corroyendo), se genera una superficie irregular con defectos, lo que incrementa la probabilidad de formación de grietas. Por lo tanto, cuanto mayor sea la probabilidad de formación de grietas, menor será el número de ciclos que la probeta podrá soportar, ya que el ensayo de fatiga se basa en el crecimiento de grietas a lo largo de la sección de la muestra, incluso cuando la carga aplicada es menor a la carga máxima que el material es capaz de resistir en un ensayo de tracción, pero si es suficiente para hacer crecer la grieta de forma paulatina a medida que los ciclos de carga y descarga se suceden en el ensayo de fatiga, hasta que la grieta acaba por atravesar toda la sección de la muestra y la rompe. Por tanto, la probabilidad de rotura por fatiga aumenta cuanto mayor número de grietas o defectos existan a nivel superficial o interno de la muestra, y estas se generarán preferentemente a medida que el nivel de degradación superficial se incrementa como consecuencia del ataque del electrolito durante el tiempo de inmersión.

Para las muestras AZ31 las imágenes de la figura 4.5 muestran como la degradación avanza y se hace más acentuada a medida que aumenta el tiempo de inmersión, lo que se traduce en los datos de la figura 4.9 una disminución progresiva del número de ciclos de carga que aguantan estas muestras, debido a que una mayor degradación conlleva un mayor número de defectos a nivel superficial e incluso interno, dependiendo del mecanismo de degradación, que van a aumentar la probabilidad de generación y crecimiento de grietas que acaben rompiendo el material.

En el caso de las muestras protegidas con los recubrimientos sol-gel, hay que tener en cuenta en primer lugar que la técnica de generación y deposición de los recubrimientos sol-gel no introduce defectos a nivel superficial en el sustrato metálico

(poros, grietas, etc.) por lo que su sola presencia no debería influir negativamente en la resistencia a fatiga. Al contrario, según se observa en las imágenes de la figura 4.6 y los datos de la figura 4.9, la protección ofrecida por este tipo de recubrimientos se mantiene aproximadamente 2-3 semanas, manteniendo más o menos constante el número de ciclos de carga que estas muestras son capaces de aguantar para ese periodo de inmersión en Hanks', siendo siempre superior al número de ciclos de carga soportado por las muestras AZ31 sin recubrir. Sin embargo, a partir de la cuarta semana el recubrimiento ha perdido totalmente su capacidad protectora y el sustrato comienza a degradarse, se generan picaduras, poros y grietas en su superficie, lo que aumenta significativamente la posibilidad de generación de grietas que rompan la pieza durante el ensayo de fatiga, y disminuye significativamente el número de ciclos de carga que estas muestras pueden soportar.

El caso de las muestras tratadas con los recubrimientos PEO, con y sin el segundo recubrimiento de sol-gel, es interesante debido a que, si bien se ha observado que estos recubrimientos proporcionan el mejor nivel de protección frente a corrosión y por tanto la menor degradación del sustrato, los datos de la figura 4.9 muestran que tras una semana de inmersión el número de ciclos de carga que pueden aguantar estas muestras es igual al de las muestras de AZ31 sin recubrir. Sin embargo, y dado que el sustrato aún no se ha degradado, siendo esta la causa del menor número de ciclos soportados por la muestra sin recubrir, la explicación para este comportamiento en las muestras tratadas con PEO puede estar en la propia génesis de este tipo de recubrimiento, ya que se sabe que durante el proceso de generación de recubrimientos PEO se generan defectos en la zona más superficial del sustrato metálico, aumentando la probabilidad de generación de grietas que puedan crecer a partir de dichos defectos, disminuyendo así la resistencia a fatiga de estas muestras. Este razonamiento se sustentaría también en el hecho de que el número de ciclos que soportan estas muestras se mantiene más o menos constante hasta tres semanas de inmersión, cuando los recubrimientos comienzan a perder parte de su función protectora y la muestra se empieza a degradar, y por tanto aparecen más defectos que aumentan la posibilidad de crecimiento de grietas.

Finalmente, el comportamiento a fatiga para las muestras tratadas con recubrimientos PEO + sol-gel es similar al de las muestras tratadas con el recubrimiento monocapa de PEO, sin embargo, la capacidad protectora de los primeros es ligeramente

superior a la de los segundos gracias a la capacidad del sol-gel de penetrar en el recubrimiento PEO y sellar parte de sus poros y grietas, y esto se refleja en que estas muestras presentan el mayor número de ciclos de carga soportados durante el ensayo de fatiga tras 4 semanas de inmersión.

4.3. Evaluación fractográfica

Tras los ensayos de fatiga, se llevó a cabo una evaluación fractográfica de las superficies de fractura de cada una de las muestras, mostrado en la figura 4.10.

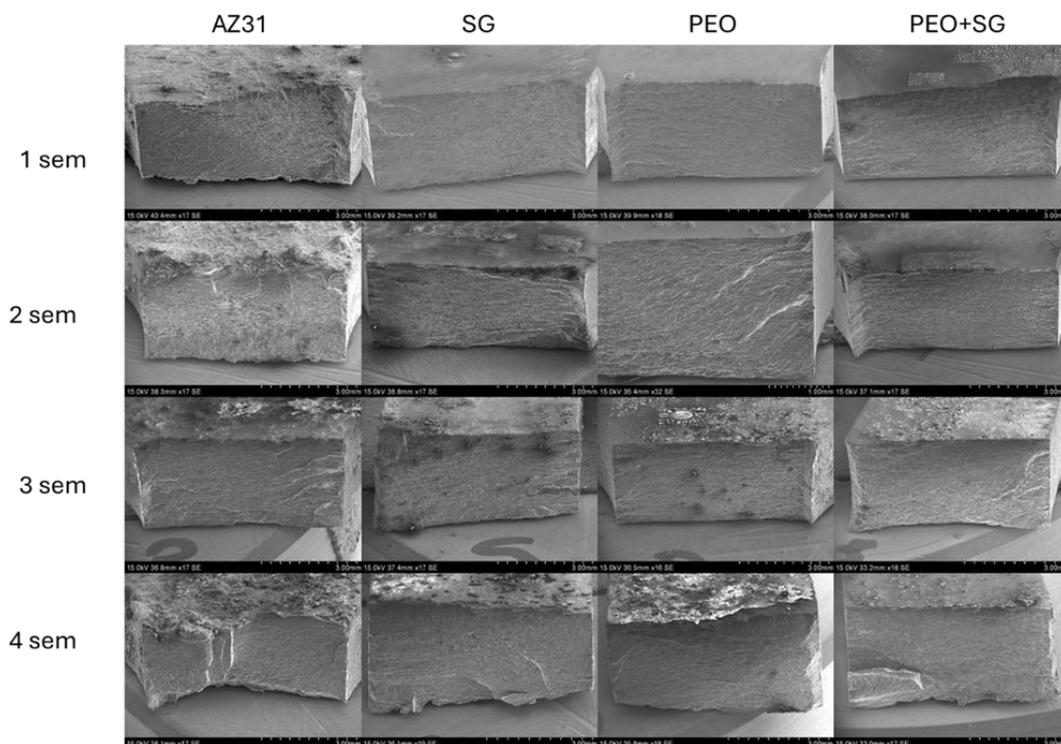


Figura 4.10. Micrografías de la superficie de fractura de cada muestra tras el fallo por fatiga.

Se observa en la figura 4.10 que, con el transcurso de las semanas, la muestra de AZ31 sin recubrir sufre una pérdida notable de masa a nivel superficial, mientras que en las muestras recubiertas la pérdida es menor. Esto sugiere que el recubrimiento retrasa y reduce la degradación del material, ofreciendo así una protección efectiva contra el deterioro.

La observación sol-gel indica que el nivel de degradación es significativamente

menor en comparación con la muestra de AZ31 sin recubrir. Este efecto se atribuye al recubrimiento con sol-gel, que ha demostrado mejorar la resistencia a la corrosión del material. La capa de sol-gel actúa como una barrera protectora que dificulta el acceso de agentes corrosivos a la superficie del material, lo que contribuye a su preservación durante un período de tiempo prolongado.

El PEO, en contraste con el recubrimiento sol-gel, altera la morfología superficial del material, generando una serie de defectos. Esta alteración se debe a la formación de una capa porosa de óxidos en la superficie del material. Aunque esta capa proporciona cierta protección contra la corrosión, también introduce puntos de concentración de tensiones, así como pequeños defectos en forma de poros y grietas, lo que aumenta la probabilidad de crecimiento y avance de dichas grietas durante el ensayo de fatiga. Se observa que la capacidad de resistencia del recubrimiento PEO disminuye con el tiempo. Después de tres semanas, la capa comienza a deteriorarse, lo que aumenta la generación de defectos y reduce la cantidad de ciclos de carga que puede soportar antes de la fractura.

En el caso de las muestras tratadas con el recubrimiento PEO + sol-gel, se ha aplicado un recubrimiento de sol-gel sobre la capa de PEO. La combinación de estos dos recubrimientos ofrece una protección adicional contra la corrosión. El recubrimiento sol-gel, al penetrar en los poros generados por el proceso PEO, mejora aún más la resistencia a la corrosión de la muestra. Esta penetración del sol-gel en los poros de la capa de PEO fortalece la estructura protectora, proporcionando una mayor durabilidad y prolongando la vida útil de la muestra.

En conclusión, la observación de múltiples puntos en la superficie afectada sugiere la posibilidad de la propagación de grietas en varias áreas. Esto resalta la importancia de implementar estrategias de recubrimiento efectivas para mitigar los efectos de la corrosión y la degradación del material. La combinación de recubrimientos, como el sol-gel y el tratamiento PEO ofrece una protección más completa al reforzar la resistencia frente a corrosión del material y reducir la probabilidad de formación de grietas. En última instancia, estas medidas pueden prolongar la vida útil de los materiales expuestos a condiciones corrosivas, garantizando su integridad y rendimiento a largo plazo.

Algunas observaciones específicas de las fractografías de la figura 4.10 tomadas son las siguientes:

- En la primera semana, la fisura del PEO se ha originado en la parte superior derecha y ha progresado hacia la izquierda. Esto sugiere una falla estructural inicial en la región superior derecha, que se extiende lateralmente a medida que avanza la semana. Y al no observarse degradación del sustrato metálico, es muy probable que la grieta o el defecto que inició el proceso de fallo frente a fatiga se formase durante el proceso de generación del recubrimiento PEO.

- En la combinación de PEO + sol-gel, también en su primera semana, el material presenta un desgarro en la parte superior y muestra un crecimiento que empieza desde el lado izquierdo. Esto indica que la combinación de estos materiales puede presentar una elevada resistencia frente a corrosión, pero al igual que en el caso anterior, los defectos generados durante el proceso PEO pueden crear puntos débiles frente a fatiga, en este caso concreto en la parte superior, con una tendencia a expandirse hacia la izquierda.

- En el recubrimiento sol-gel, en su primera semana, se observa que las grietas comienzan a dispersarse desde una zona ubicada abajo a la izquierda. Esto sugiere que, en esta muestra, esa es la zona donde antes se comenzó a degradar el recubrimiento y por tanto donde se originó la corrosión del material, provocando la propagación de las grietas desde ese punto.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES Y CONOCIMIENTOS APLICADOS Y APRENDIDOS

5.1. Conclusiones

En este trabajo se ha investigado la capacidad de controlar las propiedades mecánicas de la aleación de magnesio AZ31 en condiciones fisiológicas simuladas *in vitro*. Para ello, se han sintetizado recubrimientos de PEO y sol-gel sobre las muestras de esta aleación, permitiendo controlar su velocidad de degradación y disminuyendo la pérdida de integridad mecánica tras 4 semanas sumergidas en una inmersión de Hanks' que simula el entorno fisiológico del cuerpo humano.

El estudio muestra que la combinación de recubrimientos PEO + sol-gel ofrece una protección mejorada contra la corrosión en comparación con los recubrimientos individuales de PEO, sol-gel y, por supuesto, las muestras AZ31 sin recubrir. A medida que las muestras están más tiempo sumergidas en la disolución de Hanks', el recubrimiento PEO muestra una mayor tendencia a agrietarse y degradarse debido a la disolución del propio recubrimiento en el medio líquido. En cambio, el recubrimiento PEO + sol-gel presenta una degradación menor gracias a la capacidad del sol-gel de sellar los poros del PEO y retrasar la absorción de la disolución.

La resistencia a fatiga también mejora con el uso del recubrimiento combinado. Aunque las muestras con recubrimiento PEO + sol-gel es similar al de las muestras PEO, la protección adicional proporcionada por el sol-gel permite que las muestras soporten más ciclos de carga durante los ensayos de fatiga, especialmente después de 4 semanas de inmersión. Además, la penetración del sol-gel en los poros y grietas del recubrimiento PEO fortalece la estructura protectora y aumenta la durabilidad de las muestras.

Estos resultados son prometedores y sugieren que la aplicación de recubrimientos PEO + sol-gel sobre implantes temporales de osteosíntesis fabricados con aleación de magnesio AZ31 puede controlar eficazmente la tasa de degradación del magnesio, permitiendo el uso de estos materiales para la fabricación de implantes temporales biodegradables con los que el tejido óseo tratado recuperaría su integridad y propiedades mecánicas antes de que el implante pierda su integridad, evitando así la necesidad de una segunda cirugía.

5.2. Conocimientos y competencias aplicables

Antes de empezar este proyecto, poseía una serie de conocimientos que he ido perfeccionando a lo largo del desarrollo de este:

- Conocimientos en el contexto de las aplicaciones biomédicas de los metales, comprendiendo su uso en dispositivos médicos, implantes y herramientas quirúrgicas.
- Comprensión de las propiedades de los metales, abarcando características mecánicas.

5.3. Nuevos conocimientos adquiridos

Durante el desarrollo del proyecto, he adquirido una serie de habilidades y conocimientos que han enriquecido mi experiencia en el campo de la investigación. Estos incluyen:

- La capacidad para aplicar y desarrollar diferentes tipos de recubrimientos.
- Dominio en la captura y análisis de imágenes utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).
- Habilidad para interpretar fractografías, permitiéndome identificar patrones de fractura, en muestras sometidas a inmersión en la disolución de Hanks'.

- Experiencia práctica en el manejo de la máquina de fatiga, lo que me ha permitido llevar a cabo estudios de durabilidad de materiales sometidos a cargas cíclicas.

BIIBLIOGRAFÍA

- [1] Agarwal, S., Curtin, J. F., Duffy, B., & Jaiswal, S. (2016). Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, 68, 948-963. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.020>
- [2] Kroczek, K., Turek, P., Mazur, D., Szczygielski, J., Filip, D., Brodowski, R., Balawender, K., Przesłowski, Ł., Lewandowski, B., Orkisz, S., Mazur, A., Budzik, G., Cebulski, J., & Oleksy, M. (2022). Characterisation of selected materials in medical applications. *Polymers*, 14(8), 1526. <https://doi.org/10.3390/polym14081526>
- [3] Ratner, B. (2020). *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*.
- [4] Reyes-Blas, H., Olivas-Armendáriz, I., Martel-Estrada, S. A., & Valencia-Gómez, L. E. (2019). Uso de Biomateriales Funcionalizados con Moléculas Bioactivas en la Ingeniería Biomédica. *Revista mexicana de ingeniería biomédica*, 40(3).
- [5] J. P. Fernández-Hernán, B. Torres, A. J. López, and J. Rams, "The Role of the Sol-Gel Synthesis Process in the Biomedical Field and Its Use to Enhance the Performance of Bioabsorbable Magnesium Implants," *Gels*, vol. 8, no. 7, p. 426, Jul. 2022, doi: 10.3390/gels8070426.
- [6] II. TIPOS DE BIOMATERIALES. CLASIFICACIONES ACTUALES Tipos de prótesis actuales Camacho Ramírez, A.; Díaz Godoy, A.; Martínez Vieira, A.; Calvo Durán, A.; de la Vega Olías, C.; Balbuena García, M.; Nabjeb Alassad, A.; Vega Ruiz, V. *UCG Cirugía General y del Aparato Digestivo. Hospital Universitario Puerto Real, Cádiz*.
- [7] Jayasathyakawin, S., Ravichandran, M., Baskar, N., Chairman, C. A., & Balasundaram, R. (2020). Mechanical properties and applications of Magnesium alloy – Review. *Materials Today: Proceedings*, 27, 909-913. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.255>
- [8] 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/Journal Of Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, 87, 68-79. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.07.022>
- [9] Venezuela, J., & Dargusch. (2019). The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review. *Acta Biomaterialia*, 87, 1-40. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.035>
- [10] Barba, M. C. P. (2023b, agosto 15). *Biomateriales y sus generaciones*. https://revista.iim.unam.mx/index.php/materialesa_avanzados/article/view/17
- [11] The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials. (1992b, enero 1). *PubMed*. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1728998/>
- [12] Filip, N., Radu, I., Veliceasa, B., Filip, C., Perteau, M., Clim, A., Pinzariu, A. C., Drochioiu, I. C., Hilitanu, R. L., & Serban, I. L. (2022). *Biomaterials in Orthopedic Devices: Current Issues and Future Perspectives*.

Coatings, 12(10), 1544. <https://doi.org/10.3390/coatings12101544>

- [13] Dong, J., Lin, T., Shao, H., Wang, H., Wang, X., Song, K., & Li, Q. (2022). Advances in degradation behavior of biomedical magnesium alloys: A review. *Journal Of Alloys And Compounds*, 908, 164600. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164600><https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164600>
- [14] Niinomi, M., & Nakai, M. (2011). Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone. *International Journal Of Biomaterials*, 2011, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2011/836587><https://doi.org/10.1155/2011/836587>
- [15] Agarwal, S., Curtin, J. F., Duffy, B., & Jaiswal, S. (2016). Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 948-963. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.020>
- [16] Zhao, D., Witte, F., Lu, F., Wang, J., Li, J., & Qin, L. (2017). Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective. *Biomaterials*, 112, 287-302. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.10.017>
- [17] Filip, N., Radu, I., Veliceasa, B., Filip, C., Perteau, M., Clim, A., Pinzariu, A. C., Drochioiu, I. C., Hilitanu, R. L., & Serban, I. L. (2022b). Biomaterials in Orthopedic Devices: Current Issues and Future Perspectives. *Coatings*, 12(10), 1544.
- [18] Chaharmahali, R., Fattah-alhosseini, A., Nouri, M., & Babaei, K. (2021). Improving surface characteristics of PEO coatings of MG and its alloys with zirconia nanoparticles: a review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100131. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100131> World Health Organization et al. Classification of diabetes mellitus. 2019.
- [19] Hernán, J. P. F. (2022). Recubrimientos multifuncionales para el desarrollo de implantes biodegradables (Doctoral dissertation, Universidad Rey Juan Carlos).
- [20] Austin. (2020, 29 septiembre). Guide to Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating - 2020. DEK.
- [21] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochim. Acta*. 112 (2013) 111–119.
- [22] E. Matykina, R. Arrabal, M. Mohedano, B. Mingo, J. Gonzalez, A. Pardo, M.C. Merino, Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 27 (2017) 1439–1454. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60166-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60166-3).
- [23] G. Barati Darband, M. Aliofkhaezai, P. Hamghalam, N. Valizade, Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications, *J. Magnes. Alloy*. 5 (2017) 74–132. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>
- [24] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, Optimisation of the plasma electrolytic oxidation process efficiency on aluminium, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 221–226.
- [25] Sikdar, S., Menezes, P. V., Maccione, R., Jacob, T., & Menezes, P. L. (2021). Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials*, 11(6), 1375. <https://doi.org/10.3390/nano11061375>
- [26] Fattah-alhosseini, A., Chaharmahali, R., & Babaei, K. (2020). Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: a review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8(3), 799-818.

- [27] Electro oxidación por plasma - TEKNIKER. (s. f.). <https://www.tekniker.es/es/electro-oxidacion-por-plasma>.
- [28] Wierzbicka, E., Vaghefinazari, B., Lamaka, S. V., Zheludkevich, M. L., Mohedano, M., Moreno, L., Visser, P., Rodríguez, Á., Velasco, J. H. R., Arrabal, R., & Matykina, E. (2021). Flash-PEO as an alternative to chromate conversion coatings for corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science*, 180, 109189. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109189>.
- [29] J. P. Fernández-Hernán, B. Torres, A. J. López, and J. Rams, The Role of the Sol-Gel Synthesis Process in the Biomedical Field and Its Use to Enhance the Performance of Bioabsorbable Magnesium Implants, *Gels*, vol. 8, no. 7, p. 426, Jul. 2022, doi: 10.3390/gels8070426.
- [30] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, American Press, San Diego, 1990
- [31] Ramirez, P. A., Wennerberg, A., Johansson, C. B., Cosentino, F., Tundo, S., & Milella, E. (2003). Biological behavior of sol-gel coated dental implants. *Journal of materials science: materials in medicine*, 14(6), 539-545.
- [32] M. Catauro, F. Barrino, M. Bononi, E. Colombini, R. Giovanardi, P. Veronesi, E. Tranquillo, Coating of titanium substrates with ZrO₂ and ZrO₂-SiO₂ composites by sol-gel synthesis for biomedical applications: Structural characterization, mechanical and corrosive behavior, *Coatings*. 9 (2019) 200. <https://doi.org/10.3390/coatings9030200>
- [33] Velten, D., Eisenbarth, E., Schanne, N., & Breme, J. (2004). Biocompatible Nb₂O₅ thin films prepared by means of the sol-gel process. *Journal Of Materials Science. Materials In Medicine*, 15(4), 457-461.
- [34] Scriven, L. E. (1988). *Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating*. MRS Proceedings/Materials Research Society Symposia Proceedings, 121.
- [35] Puetz, J., & Aegerter, M. A. (2004). Dip coating technique. En *Springer eBooks* (pp. 37-48). https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_3
- [36] Akbarzadeh, S., Santos, L. S., Vitry, V., Paint, Y., & Olivier, M. (2022). Improvement of the corrosion performance of AA2024 alloy by a duplex PEO/clay modified sol-gel nanocomposite coating. *Surface & Coatings Technology*, 434, 128168. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128168>
- [37] Gu, X., Wei-Ping, Z., Zheng, Y., Cheng, Y., Wei, S., Zhong, S., Xi, T., & Chen, L. (2010). Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys – AZ91D and WE43 – In simulated body fluid. *Acta Biomaterialia*, 6(12), 4605-4613. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.07.026>
- [38] Hedayati, R., Ahmadi, S., Lietaert, K., Tümer, N., Li, Y., Yavari, S. A., & Zadpoor, A. A. (2018). Fatigue and quasi-static mechanical behavior of bio-degradable porous biomaterials based on magnesium alloys. *Journal Of Biomedical Materials Research. Part A*, 106(7), 1798-1811. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36380>
- [39] Chamos, A., Charitidis, C. A., Skarmoutsou, A., & Pantelakis, S. (2010). An investigation on the high stress sensitivity of fatigue life of rolled AZ31 magnesium alloy under constant amplitude fatigue loading. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 33(4), 252-265. <https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2009.01434.x>
- [40] Bian, D., Wei-Ping, Z., Liu, Y., Li, N., Zheng, Y., & Sun, Z. (2016). Fatigue behaviors of HP-Mg, Mg-Ca and Mg-Zn-Ca biodegradable metals in air and simulated body fluid. *Acta Biomaterialia*, 41, 351-360. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.05.031>