



**Desarrollo de recubrimientos anódicos sobre Mg modificado
superficialmente con Zn y Zr para potenciales aplicaciones biomédicas.**

Valentina Marín Valencia

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Tutores

Félix Echeverría Echeverría, Doctor (PhD) , Juan Guillermo Castaño, Doctor (PhD),
Sara María Robledo, Doctor (PhD)

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería de Materiales
Medellín, Antioquia, Colombia
2025

Cita	Marin Valencia [1]
Referencia	[1] V. Marin Valencia, “Desarrollo de recubrimientos anódicos sobre Mg modificado superficialmente con Zn y Zr para potenciales aplicaciones biomédicas.”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2024.
Estilo IEEE (2020)	



Maestría en Ingeniería de Materiales, Cohorte L.

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Jefe de proyecto MinCiencias: Sara Maía Robledo



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Agradecimientos.

Para mi papá, que me apoyó en todo sentido en cada una de las decisiones que tomé en mi vida hasta el último día de su existencia, espero que sea donde se encuentre, pueda ver que lo logré. A mi mamá y mis hermanos que me regalaron siempre su amor incondicional y paciencia. Agradezco a todas las personas que hicieron parte de este proceso, en especial a mis colegas y amigos de CIDEMAT, Santiago, Manuel, Marllory y Ricardo, que no dudaron en brindarme su apoyo, consejo y conocimiento cuando más lo necesité y por supuesto a mis tutores que además de brindarme su guía y conocimiento, a Juan Guillermo por brindarme su calidez y comprensión y a Félix por brindarme sus sabios consejos. Un especial agradecimiento a Daniel, quien me acompañó en uno de los peores momentos de mi vida y me apoyó de una forma inesperada para que yo pudiera seguir adelante con esta investigación. Agradezco también a la profesora Sara Robledo, cuya gestión y guía fueron de esencial ayuda para finalizar este proyecto de investigación, a los grupos CIDEMAT y PECET por aportarme sus instalaciones para llevar a cabalidad este posgrado.

También agradezco el apoyo económico que me brindó el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, por medio del proyecto “Desarrollo de implantes cardiovasculares degradables de magnesio: evaluaciones in vivo”.

Resumen

El magnesio (Mg) es un material muy utilizado en diversas aplicaciones industriales por su bajo peso, ductilidad y buenas propiedades mecánicas. Actualmente tiene una creciente aplicación en el campo biomédico y es una alternativa de material biodegradable ya que es un importante oligoelemento y, además de ser ligero, posee propiedades mecánicas aptas para su uso en el cuerpo humano. Sin embargo, el Mg es químicamente reactivo, lo que hace que su tasa de corrosión sea más alta en comparación con otros materiales biocompatibles; además, se libera gas hidrógeno como parte de la degradación, lo que puede inducir a problemas en tejidos. Con el fin de disminuir la tasa de corrosión del Mg, se realizó una serie de modificaciones en la superficie del Mg comercialmente puro (Mg cp.). Se llevó a cabo la evaporación térmica de zinc (Zn) sobre Mg y posteriormente un tratamiento térmico para promover la difusión del Zn sobre Mg y la formación de un intermetálico Mg-Zn. Por otro lado, se depositó una capa delgada de zirconio (Zr) sobre Mg cp. A continuación, ambos materiales tratados superficialmente fueron modificados utilizando oxidación electrolítica por plasma (PEO), donde se obtuvo un recubrimiento en la superficie del Mg-Zn y en la superficie Mg-Zr de forma controlada. Para evaluar la tasa de corrosión se realizó espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en fluidos corporales simulados (SBF, por sus siglas en inglés), dando como resultado el aumento de la resistencia del sistema Mg-Zr con respecto al Mg desnudo. Para determinar la biocompatibilidad se realizaron ensayos de citotoxicidad, proliferación y adhesión en células C2C12.

1. TABLA DE CONTENIDO

1. TABLA DE CONTENIDO.....	5
2. ANTECEDENTES	7
2.1. El magnesio y sus aleaciones empleados como biomateriales.....	7
2.2. Mecanismos de corrosión del magnesio y sus aleaciones.....	9
2.2.1. Corrosión galvánica	11
2.2.2. Corrosión por picadura.....	12
2.2.3. Corrosión en hendiduras o rendijas.....	12
2.3. Protección contra la corrosión del magnesio y sus aleaciones.....	13
2.4. Zinc y Zirconio empleados como biomateriales y complementos de protección. .	16
2.5. Algunos métodos que permiten la modificación superficial de aleaciones de magnesio.....	18
2.5.1. Evaporación térmica en vacío.....	18
2.5.2. Deposición por magnetron.....	18
2.5.3. Oxidación electrolítica por plasma (PEO).....	20
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	21
4. OBJETIVOS	23
4.1. Objetivo general.....	23
4.2. Objetivos específicos.....	23
5. METODOLOGÍA	23
5.1. Preparación de sustratos de Mg para evaporación de Zn y deposición de Zr.....	23
5.2. Evaporación térmica de la capa de Zn.....	24
5.3. Tratamiento térmico del sustrato de Mg con capa de Zn	27
5.4. Deposición de Zr sobre Mg.....	27
5.5. Caracterización del recubrimiento de Zn depositado y tratado	28
5.6. Caracterización del recubrimiento de Zr depositado.....	28
5.1. Oxidación electrolítica sobre sistema Mg-Zn y Mg-Zr.....	29
5.2. Caracterización de las capas anódicas generadas.....	32
5.3. Resistencia a la corrosión del sistema Mg-Zn y Mg-Zr modificado con las diferentes capas anódicas.	32

5.3.1.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	32
5.4.	Biocompatibilidad de los sistemas Mg-Zn y Mg-Zr modificados con capa anódica. 34	
5.4.1.	Citotoxicidad.....	35
5.4.2.	Proliferación celular	36
5.4.3.	Adhesión celular	36
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
6.1.	Modificación superficial del Mg con capa de Zn.....	36
6.2.	Oxidación electrolítica por plasma del sistema Mg-Zn.....	41
6.3.	Caracterización del sistema Mg-Zn con capa anódica.	46
6.4.	Modificación superficial del Mg con capa de Zr.	53
6.5.	Oxidación electrolítica por plasma del sistema Mg-Zr	54
6.6.	Caracterización del sistema Mg-Zr con capa anódica.....	57
6.7.	Resistencia a la corrosión del sistema Mg-Zn y Mg-Zr	61
6.8.	Biocompatibilidad sistema Mg-Zn y Mg-Zr	68
6.8.1.	Citotoxicidad.....	68
6.8.2.	Proliferación celular	70
6.8.3.	Adhesión celular	72
7.	Posibles razones para los resultados obtenidos	74
7.1.	Limitaciones de las técnicas de recubrimientos PVD y anodizado.....	74
7.2.	Heterogeneidad en la Formación de Intermetálicos	74
8.	CONCLUSIONES.....	75
9.	TRABAJO FUTURO	77
10.	BIBLIOGRAFÍA	77

2. ANTECEDENTES

2.1. El magnesio y sus aleaciones empleados como biomateriales.

El magnesio es un material versátil utilizado para diversas aplicaciones, entre las cuales están las aeronáuticas, automotrices y componentes electrónicos, debido a su alta relación resistencia/peso y sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas [1], [2], [3], [4], [5]. Además, por su naturaleza biodegradable ha sido utilizado como biomaterial en una amplia variedad de aplicaciones médicas como la fabricación de stents cardiovasculares e implantes ortopédicos como placas, varillas, tornillos, etc. [4]. La creciente investigación en torno a su uso se debe a sus propiedades únicas, incluyendo su biocompatibilidad y su biodegradabilidad.

La historia de las aplicaciones biomédicas del Mg viene desde hace más de un siglo, donde los hilos de Mg fueron utilizados por primera vez por el doctor Edward C. Huse como ligadura de los vasos sangrantes para detener la hemorragia [6]. Desde la década de 1990, el magnesio ha sido utilizado como material de reemplazo de hueso en situaciones como la osteoporosis y las fracturas. Sin embargo, su uso ha sido limitado debido a su rápida degradación en el cuerpo lo que provoca una disminución en sus propiedades mecánicas.

En los últimos años, el Mg y sus aleaciones han atraído la atención de la comunidad científica, que intenta desarrollar dispositivos biomédicos no permanentes valiéndose de su disolución en el organismo humano de forma controlada. Además, los avances en la comprensión de su comportamiento biológico y la capacidad para mejorar su microestructura y propiedades mecánicas mediante la aplicación de técnicas de ingeniería de superficies han aumentado el interés en el magnesio como biomaterial. Por ejemplo, algunos autores [7] describen cómo la combinación de magnesio con materiales de recubrimiento, como fosfatos de calcio, puede mejorar la adhesión celular y promover la regeneración ósea. Por otro lado, las aleaciones de Mg ofrecen un módulo de elasticidad bajo, cercano al del hueso humano [2], [5], y una densidad baja que da como resultado dispositivos de bajo peso. Esto hace que el magnesio sea un metal adecuado para implantes biodegradables y biocompatibles. Por ejemplo, una buena alternativa para los actuales herrajes de fijación ósea rígidos podrían ser los herrajes

de fijación biodegradables fabricados con una aleación de Mg que proporciona al hueso un soporte suficiente durante el periodo de cicatrización, y luego desaparecen gradualmente [8]. Por otro lado, Walker et. al (2014) [9] describen cómo las aleaciones de magnesio pueden ser optimizadas para mejorar su resistencia mecánica y prolongar su tiempo de degradación en el cuerpo. En cuanto al uso de Mg para aplicaciones cardiovasculares, lo más desarrollado son los andamios coronarios [10]. Según los resultados obtenidos por Zhenga et. al. (2012) [11], algunas aleaciones de Mg pueden ayudar en la recuperación de tejido duro después de la implantación, ya que pruebas realizadas en ratones mostraron la degradación del implante, con formación de hueso nuevo y remodelado óseo en la superficie del fémur distal [11].

La compañía Transluminal Technologies ha desarrollado un dispositivo de cierre vascular bioabsorbible basado en Mg llamado "Velox CD", que ofrece un método para lograr rápidamente un cierre vascular mecánico estable después del cateterismo percutáneo para procedimientos de diagnóstico o intervencionistas; el implante consiste en un sistema de tapón y placa de base que cuando se presenta a la arterioctomía, efectúa una hemostasia inmediata, estable y confiable [12]. Se tienen aleaciones de Mg con aluminio, zinc, manganeso y tierras raras, comercialmente bien establecidas, como AZ31, AZ91, AM50, ZK60 o WE43, y que se consideran actualmente materiales adecuados para aplicaciones biomédicas [13]. Sin embargo, el Mg aleado con aluminio puede no calificar como material biocompatible para futuros implantes a largo plazo, ya que se sospecha que la liberación de iones de aluminio desencadena demencia y otros trastornos neurológicos. Por ello, contar con dispositivos para fines biomédicos libres de aluminio será más seguro para la salud humana.

Muchos materiales poliméricos biodegradables, como el ácido poliglicólico (PGA), el ácido poliláctico (PLLA), el almidón termoplástico y la policaprolactona (PCL), se han introducido para aplicaciones de fijación ósea, ya que ofrecen una excelente biocompatibilidad, pero sus aplicaciones se limitan sobre todo a piezas de baja tensión debido a su baja resistencia mecánica [14]. En comparación con las fijaciones de titanio (Ti) y polímero que se utilizan clínicamente, los implantes de Mg ofrecen una mayor osteointegración, contacto hueso-implante y estabilidad del implante [15]. Sin embargo, se presentan inconvenientes por la rápida tasa de degradación y los problemas de biocompatibilidad después de añadir elementos de aleación para mejorar sus propiedades mecánicas y de corrosión. Para

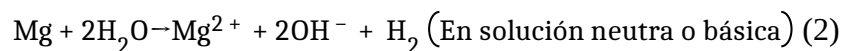
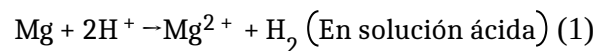
aplicaciones cardiovasculares, los stents bioabsorbibles se fabrican de materiales metálicos y poliméricos. El ácido poli-l-láctico es el polímero más utilizado para este fin; sin embargo, las propiedades mecánicas son inferiores a las de los metales y se asocia con un mayor riesgo de reacciones inflamatorias e hiperplasia neointimal, que es una respuesta proliferativa constituida por células inflamatorias, células musculares lisas, colágeno y proteínas, posiblemente mediada por mecanismos inflamatorios [15], [16].

En tal sentido, para mitigar los problemas asociados a los polímeros, se han desarrollado stents metálicos biodegradables con aleaciones a base de hierro, zinc (Zn) y magnesio (Mg). Para fijaciones y stents metálicos, las aleaciones de Mg han sido recientemente el centro de atención gracias a su mayor resistencia en comparación con los polímeros biodegradables, además de la bioabsorción, la biocompatibilidad y la baja rigidez. Por ejemplo, la aleación WE43 es una aleación de Mg que contiene de Zirconio (Zr), Ytrio y tierras raras que proveen una resistencia a la corrosión mejorada y se utiliza como producto comercial “Lekton Magic Coronary Stent” en aplicaciones cardiovasculares [16]. Sin embargo, todavía existen algunos problemas importantes con los materiales de los stents de Mg, incluida la velocidad de degradación demasiado rápida y la reestenosis tardía [17].

2.2. Mecanismos de corrosión del magnesio y sus aleaciones.

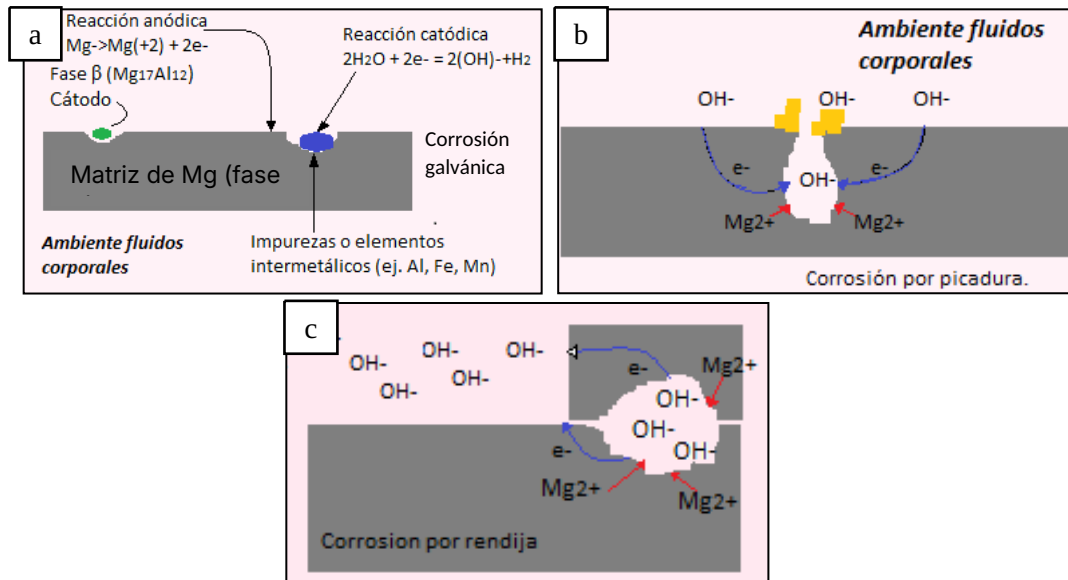
La corrosión es uno de los desafíos más importantes a la hora de utilizar el magnesio como biomaterial, pues en ambientes acuosos este posee una baja resistencia. Existen varios tipos de mecanismos de corrosión que se dan entre el magnesio y su ambiente circundante. Los tipos de corrosión que se pueden dar en un ambiente biológico pueden ser la corrosión galvánica entre diferentes metales, incluso entre fases intermetálicas presente dentro del mismo material, corrosión uniforme, por picadura, por rendija, por fricción, por tensión y fatiga. La corrosión uniforme o generalizada es el tipo más común de corrosión en el magnesio en fluidos biológicos y se caracteriza por una pérdida más o menos uniforme de material en toda la superficie del material. Este tipo de corrosión se debe a la reacción del magnesio con los componentes del fluido biológico, como los ácidos, sales y proteínas. También es posible observar corrosión intergranular en el magnesio, la cual es un tipo de corrosión que manifiesta como un agrietamiento, se produce en las fronteras de los granos de

magnesio y se debe a la presencia de componentes no metálicos, como cloro o nitrógeno, en la estructura del material [18], [19]. El magnesio y sus aleaciones tienen poca resistencia a la corrosión cuando interactúan con soluciones como el fluido corporal humano (HBF). El magnesio presenta una reacción anódica en la que libera iones de Mg y electrones. Estos iones reaccionan con el medio acuoso circundante y producen gas hidrógeno y iones hidroxilo. Los iones de Mg se combinan con estos iones hidroxilo y forman una capa protectora de hidróxido de magnesio que no es estable prolongadamente. El gas H₂ producido por las reacciones catódicas genera burbujas de gas que pueden permanecer en la zona de la cirugía hasta una semana y desaparecen después de 2 a 3 semanas. Un gramo de Mg puede generar alrededor de un litro de gas hidrógeno; sin embargo, en un estudio previo, se demostró que las liberaciones de hidrógeno hasta 0,01 ml/cm²día no dañan el cuerpo humano, no es tóxico y es fácilmente difusible, pero una corrosión excesiva puede provocar burbujas de gas indeseables (enfisema) en los tejidos blandos circundantes [20], [21]. Además, la presencia persistente de la cavidad de gas provoca prolongada incomodidad y perturba el equilibrio de los parámetros de las células sanguíneas. Estudios *in vivo* en ratas [20], demostraron que esta condición disminuyó considerablemente su tasa de supervivencia [20]. Las ecuaciones que representan el mecanismo de degradación del Mg *in vivo* son las siguientes:



Las ecuaciones generales de corrosión (1) o (2) sugieren que la disolución del Mg y sus aleaciones siempre va acompañada de la evolución del hidrógeno, tanto en soluciones acuosas como en fluidos corporales humanos o simulados (HBF y SBF, respectivamente, por sus siglas en inglés). En un proceso de corrosión grave, puede producirse un socavamiento

que produce el desprendimiento de partículas de Mg, al estar el material circundante completamente corroído [22]. Algunos de los tipos de corrosión de Mg en HBF y SBF



frecuentes se describen brevemente a continuación:

Figura 1. Esquemización de algunos de los tipos de corrosión del Mg presentados en fluidos corporales, a) Corrosión Galvánica, b) Corrosión por picadura, c) Corrosión por rendija.

Imágenes adaptadas de [21].

2.2.1. Corrosión galvánica

La corrosión galvánica se produce cuando dos metales que tienen diferentes potenciales electroquímicos están en contacto en un medio conductor como HBF o en su defecto SBF. En el caso del magnesio, cuando está en contacto con otros metales como el acero inoxidable o el titanio, puede producirse una corrosión galvánica debido a las diferencias en sus potenciales electroquímicos. La velocidad de corrosión aumenta rápidamente cuando el potencial entre un metal y otro que están en contacto entre sí poseen una diferencia de potencial ampliamente distinta. La corrosión galvánica también se produce debido a la presencia de elementos intermetálicos como Al, Fe y Mn y también debido a la presencia de fases diferentes como $Mg_{17}Al_{12}$. El magnesio puro actúa como ánodo mientras que otras impurezas y fases diferentes actúan como cátodo, una esquematización de este proceso se presenta en la Figura 1a [23], [24].

La corrosión galvánica es uno de los principales obstáculos para el uso de piezas de magnesio en la industria y aplicaciones bio. Esto se debe a que el magnesio es el metal más activo de la serie galvánica, y un componente de aleación de magnesio es siempre el ánodo activo si está en contacto con otros metales. Teóricamente, la corrosión galvánica se puede eliminar aislando o bloqueando el contacto eléctrico directo entre las aleaciones de magnesio y otros metales. Desafortunadamente, en la práctica, los contactos directos son necesarios o inevitables [25]. En la ciencia de la corrosión y la ingeniería de protección, la corrosión galvánica es un tema importante. Numerosas publicaciones han sentado una base teórica sólida en esta área [5], [6], [8], [26]

2.2.2. *Corrosión por picadura*

La corrosión por picadura, también conocida como corrosión localizada, es un tipo de corrosión electroquímica que ocurre en áreas específicas de la superficie del metal. Es un proceso destructivo que puede ocurrir en los metales expuestos a entornos agresivos como ambientes marinos, industrias químicas y aplicaciones biomédicas [27].

La corrosión por picadura en aleaciones de Mg puede ser un problema importante en aplicaciones biomédicas debido a su alta reactividad química y su sensibilidad a los iones Cl⁻ en los fluidos corporales [28], [29], [30]. La presencia de Cl⁻ en el fluido biológico puede inducir la formación de películas de óxido de magnesio no protectoras, lo que aumenta la tasa de corrosión por picadura. véase el esquema en la Figura 1b. Este tipo de corrosión es muy peligrosa desde el punto de vista de la resistencia del material, pues una mayor concentración de tensiones en la picadura puede producir grietas cerca de la misma e incluso provocar la falla súbita [23], [31]. Estudios in vivo [32], [10] e in vitro [11], [12], [13] han informado que las aleaciones de Mg biodegradables, así como las utilizadas industrialmente, generalmente se corroen de forma localizada. [23], [31], [33].

2.2.3. *Corrosión en hendiduras o rendijas*

La corrosión por rendija o hendidura es un tipo de corrosión localizada que se produce en áreas confinadas o restringidas donde el acceso del electrolito (medio corrosivo) es limitado, como en los espacios estrechos entre dos superficies en contacto. Esto crea una diferencia en la concentración de iones y disminuye el pH en la zona afectada, lo que provoca la disolución

localizada del material. Este tipo de mecanismo de corrosión se desarrolla cuando el fluido del cuerpo está en condiciones de reposo en espacios entre dos componentes como la cabeza de un tornillo y una placa unida por este en algún implante biológico. Este tipo de corrosión puede evitarse si el fluido se hace circular de una manera determinada. El mecanismo implica la disolución de Mg entre el espacio como se muestra en la Figura 1c [23], [24].

2.3. Protección contra la corrosión del magnesio y sus aleaciones.

Como se ha mencionado anteriormente, el magnesio y sus aleaciones son materiales muy atractivos para diversas aplicaciones, debido a su baja densidad, alta resistencia específica y excelente capacidad de absorción de energía. Sin embargo, uno de los principales problemas asociados con el uso de magnesio y sus aleaciones es su susceptibilidad a la corrosión, siendo este uno de los principales desafíos para su uso como biomaterial en aplicaciones médicas. Aunque el magnesio tiene una serie de ventajas como biomaterial, como su biocompatibilidad y su capacidad para ser absorbido por el cuerpo, también es altamente reactivo y se corroerá fácilmente en presencia de líquidos corporales. Por lo tanto, es importante encontrar métodos efectivos de protección contra la corrosión del magnesio y sus aleaciones para permitir su uso en aplicaciones médicas.

Uno de los métodos más comúnmente utilizados para proteger el magnesio y sus aleaciones contra la corrosión son los recubrimientos [23]. Los recubrimientos pueden ser de diferentes tipos según su método de fabricación o deposición, algunos de estos se describen a continuación:

Recubrimientos de conversión química. Se forman a partir de una reacción química entre el sustrato de magnesio y un agente oxidante en solución acuosa. Estos recubrimientos son finos, uniformes y proporcionan una buena adherencia al sustrato. Entre los agentes oxidantes utilizados se encuentran el fosfato de zinc, el cromato y el fosfato de manganeso [34]. Dentro de los recubrimientos de conversión química se encuentra la anodización, los cuales se forman mediante la aplicación de corriente eléctrica en una solución electrolítica que contiene iones que finalmente formarán parte del recubrimiento. Los iones son atraídos hacia el sustrato de magnesio cargado negativamente, donde se depositan y forman el recubrimiento.

Algunos de los recubrimientos electrolíticos utilizados en magnesio incluyen el cromato, el fosfato y el nitrato [34], [35]. Dentro de este último, se encuentran aquellos recubrimientos que se forman con un voltaje por encima del de ruptura, este tipo de anodizado es comúnmente llamado oxidación electrolítica por plasma u oxidación por micro arco (PEO y MAO, respectivamente por sus siglas en inglés) [34].

Recubrimientos físicos. Se depositan sobre el sustrato de magnesio mediante técnicas de deposición física de vapor, como la evaporación térmica en vacío, la pulverización catódica y la deposición de arco catódico. Estos recubrimientos tienen una alta densidad, una buena adherencia y pueden controlarse con precisión su espesor y composición química. Algunos de los recubrimientos físicos utilizados en magnesio incluyen el nitruro de titanio, el carburo de titanio y el nitruro de silicio [36], [37], [38].

Recubrimientos de inmersión en solución. El sustrato de magnesio se sumerge en una solución que contiene partículas del recubrimiento. Estas partículas se adhieren al sustrato de magnesio y forman una capa de recubrimiento. Entre los recubrimientos de inmersión en solución utilizados en magnesio se encuentran los recubrimientos de hidroxiapatita y los recubrimientos de fosfato de calcio [34].

A lo largo de la investigación científica se ha evaluado la eficacia de diferentes tipos de recubrimientos protectores para la prevención de la corrosión del magnesio en fluidos corporales. Los recubrimientos de óxido de magnesio, hidroxiapatita y fosfato de calcio han presentado mayor efectividad previniendo la corrosión del magnesio en entornos de simulación de fluidos corporales. Además, se ha observado también que los recubrimientos también mejoraron la adhesión celular en comparación con el magnesio no tratado [39], [40], [41].

El uso de recubrimientos de óxidos metálicos ha sido una alternativa interesante, el óxido de Mg (MgO) sobre Mg ha sido uno de los materiales más empleados debido a su buena biocompatibilidad y alta estabilidad para disminuir la velocidad de degradación del magnesio. Liehn et al. (2018) [42] recubrieron con MgO dos tipos de sustratos: una aleación de Mg-RE y otra de Mg-Zn-Ca, y posteriormente evaluaron su hemocompatibilidad. Los sustratos sin recubrir mostraron indicios de degradación rápida y además subproductos de corrosión que ocasionaron una agregación inadecuada de plaquetas, mientras que el

recubrimiento con MgO promovió una reducción de adhesión plaquetaria. Echeverry-Rendon et al. (2018) [43] investigaron la influencia de la química superficial y la topografía de Mg puro y recubierto con MgO a través de la técnica de PEO en la respuesta biológica de células vasculares, indicando que la presencia de este recubrimiento mejora la supervivencia de este tipo de células. Otro tipo de recubrimientos como hidróxido de Mg ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) también han sido estudiados [43].

Los recubrimientos también pueden ser mejorados mediante la inclusión de aditivos. Por ejemplo, se ha demostrado que la inclusión de nanopartículas en los recubrimientos mejora significativamente la protección contra la corrosión del magnesio y sus aleaciones, como es el caso de la inclusión de nanopartículas de diamante hidroxilado en un recubrimiento tipo sol-gel como alternativa de protección, descrita en la investigación de S. Nezamdoust et. al (2020) [44], en este estudio se determina que los defectos micrométricos en el recubrimiento sol-gel desaparecieron por completo después de agregar 0,01, 0,02 y 0,05% en peso de las nanopartículas, la resistencia a la corrosión del recubrimiento sol-gel mejoró notablemente al incorporar diferentes contenidos de nanopartículas y el mejor resultado se obtuvo para 0,01% en peso [44], los autores atribuyen esta mejora del comportamiento frente a la corrosión a la compacidad de la película, la formación de vías tortuosas para la difusión de la solución corrosiva y el llenado de los defectos por las nanopartículas [44].

Los recubrimientos también pueden ser tratados térmicamente para mejorar sus propiedades [45]. Tratamientos térmicos en solución alcalina, que pueden inducir una precipitación biomimética de fosfato de calcio en la superficie del implante, han sido estudiados por Li et. al (2004) [46], donde se demostró que el tratamiento de magnesio comercialmente puro (99,9%) en una solución alcalina de $\text{NaHCO}_3\text{-MgCO}_3$ a un pH de 9,3 durante 24 h, seguida de un tratamiento térmico a 773 K durante 10 h, hace que no se produzca pérdida de masa de los materiales incubados durante 14 días en fluido corporal simulado (SBF), en comparación con los controles no tratados, o tratados únicamente con álcali, que se degradaron completamente en este periodo de incubación [46]. Li et al. también determinan que para el magnesio de alta pureza (99,99%) no se observó pérdida de masa tras 180 días de incubación en SBF. Se observó una fase de fosfato de calcio en la superficie de las muestras tratadas y se atribuyó como posible inhibidor de la corrosión posterior [46]. En un estudio similar, se

informó del tratamiento térmico del magnesio (99,9% de pureza) a 743, 773 y 803 K durante 1-25 h en atmósfera ambiente [47]. No se observaron pérdidas de masa en los materiales tratados térmicamente a 803 K en comparación con los tratamientos a 743 o 773 K, en los que se observó una pérdida casi completa del material tras 29 días de incubación en SBF. La incubación del material tratado térmicamente a 803 K en SBF dio lugar a la precipitación de magnesio-apatita en la superficie que se cree que reduce la corrosión del material [47].

Otra forma de proteger el magnesio contra la corrosión es mediante la adición de elementos en aleación o mezcla física, los cuales pueden mejorar la resistencia a la corrosión del magnesio al formar una capa protectora en la superficie del metal. El zinc y el zirconio son dos materiales que han sido estudiados recientemente como biomateriales y complementos de protección combinado con el Mg en aplicaciones médicas.

2.4. Zinc y Zirconio empleados como biomateriales y complementos de protección.

El zinc se encuentra en muchos tejidos biológicos y juega un papel importante en diversas funciones biológicas, ya que es un elemento esencial para el cuerpo humano y por lo tanto se ha convertido en uno de los mejores materiales para la producción de *stents* biodegradables debido a su apropiada resistencia a la flexión y velocidad de degradación menor a la del magnesio, pero mayor a la del acero [48]. Zhao et al. encontró que los iones Zn^{+2} producidos por la liberación de materiales que contienen Zn tienen diferentes efectos en la proliferación celular, su esparcimiento y migración [49]. A bajas concentraciones se promueve la viabilidad celular, mientras que a altas concentraciones tiene efectos negativos.

Recubrimientos de Zn puro y de Zn con diferentes porcentajes de Mg han sido estudiados sobre acero en investigaciones de Sang Yul Lee et al. [50] donde se encontró que el recubrimiento de Zn con mayor contenido de Mg generó una fase más estable y protectora al momento de exponerse un ambiente corrosivo con NaCl. El Zn también se ha usado como aleante del Mg para controlar su velocidad de degradación [51], [52], [53]. Xiaonong Zhang et al. [28] informaron que, en aleaciones de Mg con Zn, este último elevó el potencial de corrosión de la aleación de magnesio y la tasa de degradación in vitro de la aleación de mayor

contenido de zinc (Mg–6Zn) fue más lenta que la del magnesio de alta pureza en SBF. Además, concluyeron que esta combinación es segura para aplicaciones celulares, pues se obtuvo un grado de citotoxicidad de 0–1. En un estudio llevado a cabo por Suihan Cui et al. [54] se concluye que el fosfato de zinc aumenta la resistencia de la capa porosa de anodizado y la resistencia a la transferencia de carga de la interfaz e impide la penetración y la corrosión por el electrolito, por lo que la vida útil del recubrimiento de PEO es de 4200 h en la prueba de niebla salina. Sin embargo, un alto contenido de Zn en aleaciones de Mg puede causar fragilización y formación de micrositios anódicos y catódicos debido a la formación de una gran cantidad de fases intermetálicas en las matrices de Mg, lo que da como resultado una disminución del límite elástico y la resistencia a la corrosión [55].

Y. He et al. [56] investigaron el efecto de la adición de zinc como material aleante en la resistencia a la corrosión del magnesio. En los estudios realizados por los autores [56], [57], se compararon las aleaciones de magnesio-zinc y se evaluó su velocidad de degradación en soluciones salinas simulando fluidos corporales (SBF). Los resultados mostraron que la aleación de magnesio-zinc se degradó más lentamente en SBF en comparación con la aleación del magnesio sin zinc. Además, se observó que la aleación de magnesio-zinc también mostró una mayor adhesión celular en comparación con el magnesio puro [56].

Por otro lado, el zirconio -Zr- es altamente resistente a la oxidación, lo que lo hace atractivo para su uso como un recubrimiento de protección en aleaciones de magnesio. Para aplicaciones biomédicas el Zr exhibe buena resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y osteocompatibilidad, con excelente adhesión y proliferación celular, además baja citotoxicidad [55]. Pruebas electroquímicas realizadas por Sheng-xue Yu et al. [58] muestran que la densidad de corriente de corrosión de un recubrimiento de Ti-Zr obtenido por conversión sobre una aleación de Mg es alrededor del 2% de la densidad de corriente de corrosión de la aleación desnuda; además, el valor de impedancia del revestimiento de conversión es aproximadamente un orden de magnitud mayor que el de la aleación sin tratar. El Zr además es un material interesante para aplicaciones óseas, ya que presenta una mayor resistencia mecánica en comparación con el titanio. El Zr tiene un módulo elástico inferior al Ti (80 GPa, 116 GPa respectivamente) por lo que lo convierte en un material más flexible para aplicaciones óseas [59]. En el caso de los implantes osteointegrables, el desajuste de las

propiedades mecánicas entre el implante metálico y el hueso puede provocar una fractura debido al efecto de blindaje de las tensiones del hueso anfitrión. También presenta una menor susceptibilidad magnética en comparación con el acero inoxidable, las aleaciones de Co-Cr y el Ti [60]. Al comparar los implantes de Ti y Zr, los implantes de Zr demostraron una menor citotoxicidad; además, el Zr presenta a una baja liberación de iones, biocompatibilidad, y capacidad de osteointegración [60], [61], [62], [63].

2.5. Algunos métodos que permiten la modificación superficial de aleaciones de magnesio.

2.5.1. Evaporación térmica en vacío.

La técnica de deposición por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficie fría del sustrato y las paredes de la cámara de vacío. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato. Al mismo tiempo, en las técnicas de evaporación térmica la energía media de llegada de los átomos de vapor a la superficie del sustrato suele ser baja lo cual puede afectar seriamente la morfología de las capas, resultando frecuentemente un material poroso y poco adherente [64].

2.5.2. Deposición por magnetron.

La pulverización catódica (sputtering magnetron) es una técnica muy utilizada para la deposición de películas delgadas. Este es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo por iones energéticos. La pulverización catódica está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que

influyen en este parámetro son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido [61], [65]. En esta técnica se genera un plasma que acelera iones positivos hacia el blanco, que se encuentra a un potencial negativo con respecto al plasma. A bajas presiones, estos iones alcanzan la superficie del blanco con una energía dada por la caída de potencial entre la superficie y el punto del campo eléctrico donde se forma el ion. A presiones más altas, los iones sufren colisiones físicas y colisiones de intercambio de carga, por lo que hay un espectro de energías de iones y neutros bombardeando la superficie del blanco. A menudo, la corriente en el circuito catódico se utiliza para indicar la densidad de corriente (mA/cm^2) a un voltaje o potencia determinados ($\text{vatios}/\text{cm}^2$) sobre el blanco. Esta medida es sólo relativa, ya que no distingue el bombardeo por iones positivos de la emisión.

A frecuencias superiores a 500 kHz, los iones no tienen suficiente movilidad para permitir el establecimiento de una descarga en forma de diodo de corriente continua y el potencial aplicado se deja sentir en todo el espacio entre los electrodos. Los electrones adquieren suficiente energía para provocar colisiones ionizantes en el espacio entre los electrodos y, por lo tanto, la generación de plasma tiene lugar en todo el espacio entre los electrodos. Cuando un potencial de radio frecuencia con un gran voltaje pico a pico, se acopla capacitivamente a un electrodo, aparece un potencial alterno positivo/negativo en la superficie. Durante una parte de cada semiciclo, el potencial es tal que los iones son acelerados hacia la superficie con suficiente energía para provocar la pulverización catódica, mientras que, en semiciclos alternos, los electrones alcanzan la superficie para evitar cualquier acumulación de carga. Las frecuencias de radio utilizadas para la deposición por pulverización catódica oscilan entre 0,5 y 30 MHz, siendo 13,56 MHz una frecuencia comercial que se utiliza con frecuencia. El sputtering por radiofrecuencia puede realizarse a presiones de gas más bajas (1 mTorr) que las utilizadas para el sputtering de corriente continua (no magnetrón) [65].

Dado que el blanco está acoplado capacitivamente al plasma, no hay diferencia si la superficie del blanco es eléctricamente conductora o aislante, aunque habrá alguna pérdida dieléctrica si el blanco es un aislante. Si se utiliza un material de blanco aislante respaldado por un electrodo metálico, el aislante debe cubrir toda la superficie metálica, ya que el metal

expuesto tenderá a cortocircuitar la capacitancia que se forma por la región metal-aislante-calor-plasma [65].

2.5.3. Oxidación electrolítica por plasma (PEO).

La técnica PEO permite obtener recubrimientos anódicos en una variedad de sustratos más amplia que los métodos de anodizado convencional y se produce acompañada de la evolución de los fenómenos de descarga de chispas [66]. Independientemente del tipo de sistemas electrolíticos o de los modos de control de los parámetros eléctricos (corriente o voltaje constante) que se apliquen, el mecanismo básico de formación de los revestimientos de PEO es similar. Tomando como ejemplo el modo de corriente constante, se ofrece un esquema de los fenómenos de descarga y los cambios en la estructura del recubrimiento durante el proceso de oxidación por micro descarga [35]. Existe una película pasiva muy fina y natural en las superficies metálicas del sustrato, que podría proporcionar un efecto protector muy limitado. A medida que aumenta la tensión aplicada, se produce un gran número de burbujas de gas, lo que constituye la etapa tradicional de anodización con la formación de una película aislante porosa con una estructura columnar perpendicular al sustrato. Cuando la tensión supera un determinado umbral (es decir, la tensión de ruptura), se produce la ruptura dieléctrica en algunas regiones débiles dispersas a lo largo de la película aislante, acompañada del fenómeno de descarga de chispas. En este caso, se genera un gran número de chispas finas, uniformes y blancas en la superficie de la muestra, que dan lugar a la formación de un gran número de pequeños microporos uniformes [35], [66], [67]. En el modo de corriente constante, para garantizar una ruptura efectiva del revestimiento, el voltaje como retroalimentación se ve obligado a aumentar y alcanzar un valor relativamente estable [35], [66]. El color de las chispas también cambia gradualmente desde el blanco, pasando por el amarillo, hasta el rojo anaranjado, mientras que su número disminuye [68]. En la fase de chispas de color amarillo a rojo anaranjado, la tasa de crecimiento del recubrimiento es más rápida, lo que se conoce como la fase de micro arco [68]. A medida que aumenta el grosor del revestimiento, aumenta el valor del voltaje. Mientras tanto, el número de chispas se reduce, pero su intensidad aumenta, lo que induce morfologías superficiales más irregulares. Al aumentar aún más el voltaje, aparece una fuerte descarga de arco de puntos grandes que provoca una salpicadura de los materiales de recubrimiento y una fuerte ablación local,

formando así una subcapa porosa y suelta del recubrimiento de PEO. Para obtener revestimientos de alta calidad, esta fase de descarga del arco debe evitarse en la medida de lo posible [66][68].

Los recubrimientos de PEO ofrecen varias ventajas sobre otros recubrimientos, ya que proporcionan una alta dureza, se pueden utilizar a altas temperaturas y el proceso de recubrimiento es respetuoso con el medio ambiente [63], [69]. En cuanto a la biocompatibilidad de los recubrimientos, a través del procedimiento PEO la bioactividad del implante podría potenciarse mediante la incorporación de componentes bioactivos en la película pasiva formada en la superficie exterior y el control de la tasa de degradación mediante la modificación de las características de la superficie como la porosidad y la rugosidad [70]. Los recubrimientos de PEO, incluidos los recubrimientos a base de fosfato y silicato, son biocompatibles y facilitan la adhesión celular de la aleación de Mg [69], [71]. De acuerdo con Fattah-alhosseini et al. [69], la aleación de magnesio recubierta con un recubrimiento de PEO a base de silicato estimuló la diferenciación celular y la proliferación de osteoblastos y, por lo tanto, mostró una biocompatibilidad adecuada.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como se ha expuesto en la sección anterior, la selección de materiales para fines biomédicos cada vez representa más retos debido a las exigencias de propiedades mecánicas y durabilidad, además de la característica más importante que es ser biocompatibles.

Se escoge el Mg, ya que, al poseer características biodegradables, presenta ventajas sobre los materiales biocompatibles, además, este es uno de los más utilizados como implantes temporales en aplicaciones óseas, ya que sus propiedades mecánicas son menores a las del titanio, haciéndolo más flexible ideal para uso en hueso humano. Sin embargo, los principales inconvenientes del Mg que motivaron el desarrollo de esta investigación son la rápida degradación y la consecuente evolución del hidrógeno (H_2). El Mg puro se ve afectado por su rápida degradación en fluidos corporales o plasma sanguíneo, lo que puede generar liberación de iones de Mg en cantidades mayores a las permisibles; al mismo tiempo que se

provoca un desprendimiento incontrolable de H_2 y formación de bolsas de gas en la interfaz implante-tejido, lo que retrasa o impide la cicatrización del tejido. Adicionalmente, la posible alcalinización local con un aumento de iones OH^- debido a la rápida degradación, puede alterar el microambiente fisiológico e incluso conducir a una intoxicación alcalina de los tejidos circundantes [72], [73], [74]. En sistemas óseos, la degradación rápida provoca la pérdida de la integridad mecánica antes de la consolidación ósea y la acumulación de H_2 retrasa el proceso de cicatrización [26]. Por ello, controlar la tasa de degradación del Mg, podría controlar la tasa de generación de H_2 , iones OH^- y de iones de Mg, mejorando, por lo tanto, la biocompatibilidad del material. Igualmente, permitiría que el implante cumpla su función en el tiempo necesario y permitiría que el cuerpo humano se ajuste progresivamente o se ocupe de los subproductos de la biodegradación.

En este documento se expusieron algunas de las soluciones para mitigar los problemas de la rápida degradación, entre las principales intervenir la superficie del magnesio mediante la formación de una capa protectora que cumpla la función deseada. Existe una necesidad creciente de investigar las técnicas de recubrimiento y los parámetros de proceso idóneos para formar este recubrimiento, controlando su composición y morfología con el fin de evitar reacciones y comportamientos desfavorables. En recapitulación, el magnesio es un material biocompatible, con propiedades aptas para el cuerpo humano, abundante y de relativo bajo costo, es un potencial material para usos biomédicos y en particular para la fabricación de implantes, sin embargo, el gran problema que limita el uso extendido de este material yace en la incapacidad de predecir y evitar su comportamiento altamente corrosivo. Por lo tanto, surgen las siguientes preguntas de investigación, ¿es posible obtener una capa protectora que permita alargar la vida útil del Mg, a su vez mejorando su biocompatibilidad?, ¿qué efecto tendría una modificación superficial en el sustrato de Mg y posterior anodizado por PEO en su comportamiento frente a la corrosión?

En este trabajo se pretende explorar dos alternativas para enfrentar la pobre resistencia a la corrosión del Mg; una sería la intervención de la superficie del magnesio con la formación de una capa de intermetálico magnesio-zinc (Mg-Zn) mediante la deposición por evaporación térmica de Zn sobre Mg y posterior tratamiento térmico, para finalmente modificar la superficie mediante oxidación electrolítica por plasma (PEO).

La segunda modificación superficial es el depósito de capa nanométrica de Zr por medio de magnetron sputtering, seguido del sometimiento de este sistema a un proceso PEO.

De esta manera, con los procesos de modificación superficial con Zn y Zr y posterior anodizado mediante PEO, que es una técnica de fácil escalamiento, se procurará responder las preguntas planteadas anteriormente, con el fin de impulsar el desarrollo y uso de aleaciones de magnesio modificadas superficialmente en aplicaciones biomédicas.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general.

Mejorar la biocompatibilidad de Mg cp. mediante el desarrollo de recubrimientos PEO sobre sustratos modificados con una capa intermetálica de Mg-Zn o con una película nanométrica de Zr.

4.2. Objetivos específicos.

1. Establecer las condiciones para modificar una superficie de Mg cp, mediante la formación, en un primer caso, de una capa micrométrica de Zn (evaporación térmica), y en segundo caso, de una capa nanométrica de Zr (pulverización catódica por magnetron).
2. Determinar los parámetros de anodizado para Mg modificado con una capa intermetálica Mg-Zn y para Mg con película delgada de Zr.
3. Estudiar la influencia de las modificaciones superficiales del Mg cp. sobre las propiedades químicas y morfológicas de la capa anódica.
4. Evaluar el efecto de las modificaciones superficiales en la velocidad de degradación del Mg anodizado en fluidos biológicos simulados.

5. METODOLOGÍA

5.1. Preparación de sustratos de Mg para evaporación de Zn y deposición de Zr.

Para la preparación del sustrato, se parte desde un lingote de Mg con 99,95% de pureza, *obtenido por el proveedor* Changsha Xinkang Advanced Materials Co, cuya composición se presenta en la Tabla 1. Se realiza un corte manual del lingote con el fin de obtener piezas más pequeñas que se puedan procesar en las máquinas de corte disponibles en el laboratorio. Se realiza un segundo corte en una cortadora abrasiva *Bühler* modelo SamplMet. Finalmente, se llevan estas piezas a una cortadora de precisión *Bühler* modelo IsoMet 1000, para obtener piezas de 1x1 cm² con espesor de 0,1 cm aproximadamente. Este proceso se presenta en la Figura 2. Posterior al corte de piezas se lleva a cabo el pulido mecánico de todas sus caras con papel abrasivo de grano 400, 600 y 1000. Luego, se lleva a cabo la limpieza de las piezas por medio de sonicación con acetona por 5 minutos, con etanol por 5 minutos, y un enjuague final con etanol y agua ultrapura para retirar cualquier residuo remanente. El secado de las piezas se realiza con aire caliente e inmediatamente se almacenan al vacío o en presencia de gas de nitrógeno en un desecador. El proceso de evaporación se realiza el mismo día de la limpieza para evitar al máximo la oxidación de las piezas de magnesio con el paso del tiempo.

En el caso de la preparación de los sustratos de Mg para la deposición de Zr, se lleva a cabo el pulido mecánico de todas sus caras con papel abrasivo de SiC que va desde grano 400, pasando por grano 600, 1000, 1500 y 2000. Se finaliza el pulido en paño con una suspensión de alúmina con tamaño 0,3 μm . La limpieza se lleva a cabo por medio de sonicación con acetona por 5 minutos y chorros de agua ultrapura para retirar cualquier residuo que pueda quedar remanente. El secado de las piezas se realiza con gas nitrógeno a presión e inmediatamente se almacenan al vacío o en presencia de gas de nitrógeno en un desecador.

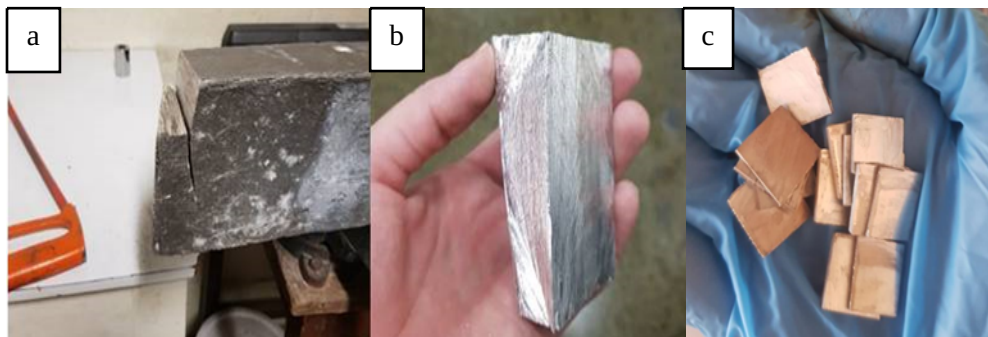


Figura 2. Obtención de piezas de magnesio: a) corte manual del lingote inicial, b) corte intermedio, c) piezas finales de 1x1x0.1cm³.

5.2. Evaporación térmica de la capa de Zn

El proceso de evaporación térmica se lleva a cabo en el equipo VapourStation Bench Top de Oxford Vacuum Science Limited. La evaporación se realiza a una distancia de 17 cm desde el filamento, el cual se logra con un aditamento de aluminio (Figura 3), buscando obtener una deposición homogénea [68]. Las condiciones para la evaporación se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición Mg con 99,95% de pureza, proporcionada por el proveedor.

Materials				Magnesium Mg							
Purity				≥99.95%							
Elements	Actual	Spec	Units	Elements	Actual	Spec	Units	Elements	Actual	Spec	Units
Li			ppm	Zn			ppm	Pb			ppm
B			ppm	Ga			ppm	Bi			ppm
F			ppm	Ge			ppm	Y			ppm
Na			ppm	As			ppm	Th			ppm
Mg	Matrix		wt%	Se			ppm	Er			ppm
Al	57		ppm	Zr			ppm	Ru			ppm
Si	102		ppm	Nb			ppm	Rh			ppm
P			ppm	Mo			ppm	Os			ppm
Cl			ppm	Pd			ppm	Cd	<10		ppm
K			ppm	Ag			ppm				
Ca			ppm	Sn	<10		ppm				
Ti			ppm	Sb			ppm				
V			ppm	Ba			ppm				
Cr			ppm	Hf			ppm				
Mn	146		ppm	Ta			ppm	C			ppm
Fe	25		ppm	W			ppm	S			ppm
Co			ppm	Pt			ppm	O			ppm
Ni	10		ppm	Au			ppm	N			ppm
Cu	34		ppm	Hg			ppm	H			ppm

El proceso de deposición se realiza dos veces sobre el mismo sustrato con el fin de obtener una capa lo suficientemente homogénea para su posterior tratamiento térmico. Esta modificación superficial se lleva a cabo solo en una cara de las piezas de magnesio debido a la manera de sujeción de las muestras en el sistema de evaporación, pues estas exponen

solamente una cara a la fuente de evaporación y su cara opuesta es sujeta paralelamente al aditamento con cinta doble cara, como se puede observar en la Figura 4.



Figura 3. a. Cámara evaporadora y ensamble de sus componentes, b. Aditamento de aluminio que modifica la distancia desde el filamento hasta el sustrato.

Tabla 2. Condiciones para proceso de evaporación.

Proceso de evaporación térmica

Sustrato/Material depositado	Mg/Zn
Corriente (A)	48
Cantidad de material depositado (g)	0,6 – 0,7
Distancia filamento/sustrato	17 cm
Presión de vacío (nBar)	7
Filamento	Baskets – B12B R. D. Mathis Company.

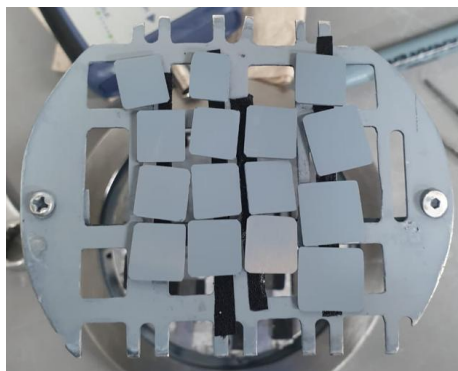


Figura 4. Sujeción de las piezas en el sistema de evaporación y resultado después del proceso.

5.3. Tratamiento térmico del sustrato de Mg con capa de Zn

El tratamiento térmico se realizó en un horno tubular Thermoscientific modelo TF55035A-1 con atmósfera controlada de argón. Para determinar el tratamiento más idóneo se recurrió tanto a la literatura como al diagrama de fases Mg-Zn, presentado en la Figura 11, El tratamiento térmico llevado a cabo es de 310 °C sostenido por 1h y luego se eleva la temperatura hasta 420 °C, donde se sostiene por 5 min con una velocidad de calentamiento de 4 °C/min. De acuerdo con el diagrama de fases Mg- Zn, se presenta formación de intermetálicos entre 300 y 400 °C con más del 90% en masa de Zinc, que es lo que se presenta en la zona depositada del sustrato.

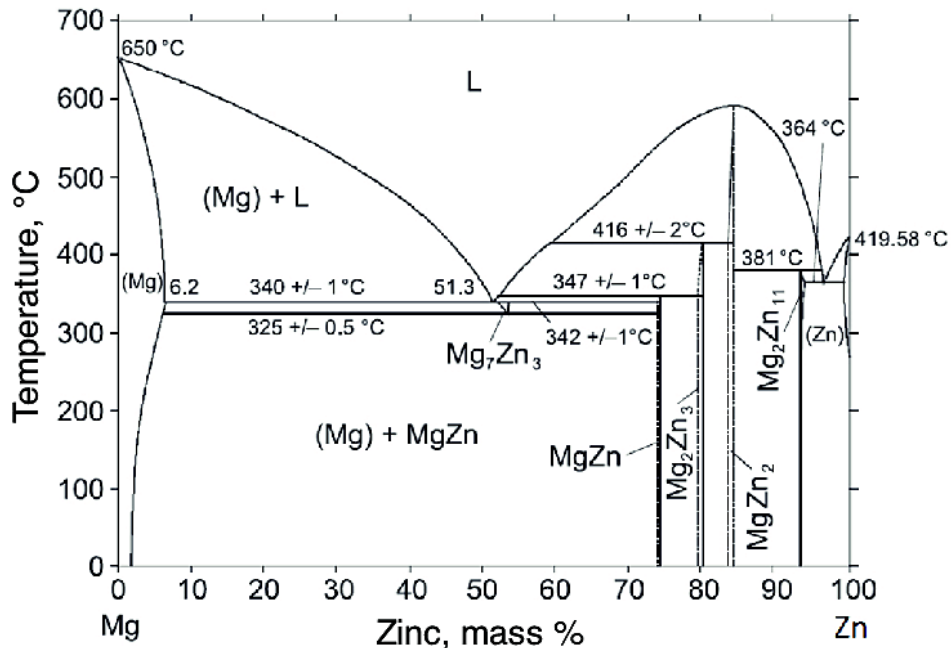


Figura 5. Diagrama de fases de Mg-Zn.

5.4. Deposición de Zr sobre Mg.

La deposición de Zr sobre Mg se realizó mediante magnetrón sputtering en un equipo de sistema H2 de Intercovamex, con blanco de Zr de grado 702. Para lograr el espesor deseado se realizaron dos pruebas de deposición a temperatura ambiente donde se variaron algunas condiciones de trabajo en modo ensayo y error, en acompañamiento y con la asesoría del Dr. Mauricio Arroyave, quien cuenta con amplia experiencia y conocimiento en el tema. Las primeras condiciones de deposición y las condiciones finales y definitivas se pueden observar en la Tabla 4. Mientras se buscaban los parámetros para la deposición con el espesor deseado, se optó por cambiar la potencia de 200 W a 50W, con el fin de evitar porosidades ya que los tiempos serían demasiado cortos para lograr el espesor delgado. En ambos procedimientos se llevó a cabo limpieza iónica tanto de los sustratos como del blanco por 20 y 10 minutos, respectivamente. Los parámetros definitivos se seleccionaron por que se logró alcanzar el espesor deseado de 20 nm en promedio.

Tabla 3. Condiciones de deposición para la capa nanométrica de Zr.

	Inicial	Definitivo
Potencia	200 W en Rf	50 W en Rf
Presión de vacío de trabajo	4×10^{-3} Torr	4×10^{-3} Torr
Presión de vacío de fondo	$9,8 \times 10^{-6}$ Torr	$6,9 \times 10^{-6}$ Torr
Flujo de argón	50 SCCM	50 SCCM
Bias	-100 V	-100 V
Tiempo de deposición	5 min	6,5 min

5.5. Caracterización del recubrimiento de Zn depositado y tratado

La formación de los compuestos intermetálicos se caracteriza mediante Microscopía Electrónica de Barrido JEOL JSM 6490 LV y el análisis elemental mediante una microsonda de Energía Dispersiva de rayos-X (SEM – EDS respectivamente, por sus siglas en inglés) acoplada al equipo SEM. Este análisis se hace tanto en vista superior como sección transversal. El tipo de intermetálico formado se determina mediante Difracción de Rayos-X (DRX) con una fuente de Cu K α , en un equipo Empyrean PANalytical, empleando un barrido desde 10° a 80° en 2 θ por el método de Rietveld.

5.6. Caracterización del recubrimiento de Zr depositado.

El espesor de la capa de Zr fue determinado mediante microscopía de fuerza atómica AFM, se realizó un análisis elemental mediante una microsonda de Energía Dispersiva de rayos-X (EDS acoplado a SEM) JEOL JSM 6490 LV, para corroborar la presencia de Zr en el sustrato.

5.1. Oxidación electrolítica sobre sistema Mg-Zn y Mg-Zr.

Para llevar a cabo la generación de la capa anódica sobre los sustratos de Mg modificado, se diseñó y se fabricó en teflón un porta muestras para lograr la obtención de la capa anódica solo a partir de la zona anteriormente modificada, véase Figura 5 y Figura 6.

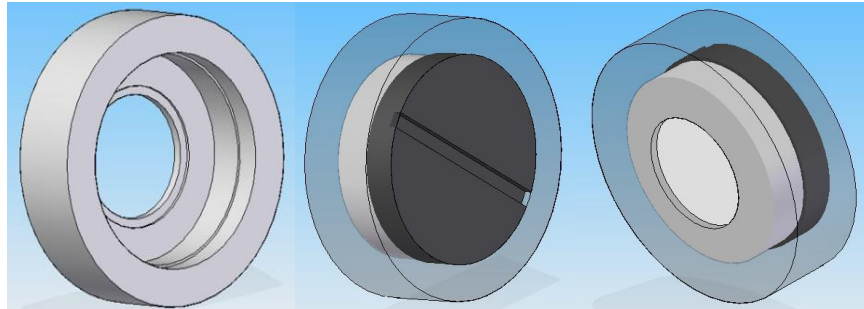


Figura 6. Diseño del porta muestras.



Figura 7. Porta muestras utilizado en el anodizado de las muestras.

El anodizado por PEO se realiza en modo galvanostático, en un beaker de acero inoxidable que cumple la función de cátodo en la celda, usando una fuente de poder DC Kepco BHK 500-0.4 MG. Las condiciones de anodizado son: densidad de corriente de $52,8 \text{ mA/cm}^2$ y un voltaje máximo de 500 V. Los electrolitos utilizados son soluciones alcalinas a base de metasilicato de sodio nonahidratado y mezclas con fosfato trisódico. Además, se utiliza manitol y hexametilentetramina como sustancias modificadoras de las características

fisicoquímicas de las soluciones. Un ejemplar anodizado de cada sistema se presenta en la Figura 7 y Figura 8. La composición de los electrolitos utilizados para la formación de las capas anódicas se presenta en la Tabla 3.

Tabla 4. Condiciones y electrolitos utilizados para la generación de la capa anódica.

mA/cm ²	Tiempo	Electrolito.	Fórmula	Código muestra
-	-	Solución Base (SB)	0.07M KOH + 0.1M Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	-
52,08 mA/cm ²	1000 s.	SB + Manitol	SB + 0.05M C ₆ H ₁₄ O ₆	Mg-Zn SiM, Mg-Zr SiM
52,08 mA/cm ²	1000 s.	SB + Hexametilentetramina	SB + 0.07M C ₆ H ₁₂ N ₄	Mg-Zn SiHX, Mg- Zr SiHX
52,08 mA/cm ²	1000 s.	Mezcla Silicatos/Fosfatos 80/20	0.065M NaOH + 0.065M Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O + 0,017M Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	Mg-Zn SiP, Mg-Zr SiP
52,08 mA/cm ²	1000 s.	Mezcla Silicatos/Fosfatos 80/20 + Manitol	0.065M NaOH + 0.065M Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O + 0,017M Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O + 0.033M C ₆ H ₁₄ O ₆	Mg-Zn SiPM, Mg- Zr SiPM



Figura 8. Muestra de Mg con capa de Zn depositada, tratada térmicamente y anodizada con el porta muestras diseñado.

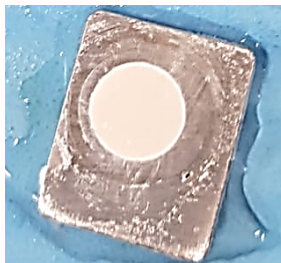


Figura 9. Muestra de Mg con capa nanométrica de Zr anodizada.

5.2. Caracterización de las capas anódicas generadas.

La caracterización morfológica de las capas anódicas se realizó mediante SEM, tanto en vista superior como en sección transversal, mientras que la composición elemental se analizó mediante EDS. Para la observación de los espesores, las secciones transversales se montaron en resina epoxi y se curaron por 24h a temperatura ambiente. Luego, las muestras se lijaron inicialmente con papel de carburo de silicio de grado 1000, 1500 y 2000, y luego se pulieron en una suspensión de alúmina con tamaño de partícula de 0,3 μ m. Con ayuda del software Image J[®], se midieron los espesores en áreas aleatorias de una pieza la mayor cantidad de veces posible y finalmente se calculó el espesor promedio. Para examinar las fases presentes en los recubrimientos se empleó la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).

5.3. Resistencia a la corrosión del sistema Mg-Zn y Mg-Zr modificado con las diferentes capas anódicas.

5.3.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para estudiar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos generados se optó por emplear la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en una celda de 3 electrodos, electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. Los parámetros se definieron de acuerdo con la literatura y con base al Mg desnudo. Se hizo evaluación del OCP de los sistemas; sin embargo, no se cuenta con esa información. Luego de los ensayos de OCP y dado que casi todos los sistemas estabilizaron su OCP después de 30 minutos, se estableció esto como procedimiento de estabilización para todos los casos.

A continuación, se presentan los parámetros con los cuales fueron realizados las pruebas de EIS:

- Distancia del electrodo de referencia y contraelectrodo de la muestra aproximadamente 7mm.

- Electrodo de trabajo: muestra con 0,26 cm² de área expuesta, sin pulir, analizada tal cual salió del proceso de anodizado, fue lavada con etanol-acetona y agua desionizada, secada con aire.
- Referencia: Ag/AgCl
- Contraelectrodo: grafito en forma cilíndrica, se limpió y lavó por cada ensayo
- Electrolito: solución de fluidos corporales simulados (SBF por sus siglas en inglés), cuya composición se presenta en la Tabla 5 en 100 ml de agua destilada, se usa un volumen estándar de electrolito por prueba de 50 ml y se renueva para cada ensayo. Se preparan todos los componentes y el software para medida de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) antes de adicionar el electrolito.
- Porta muestras: Se usa un porta muestras de 0,58 cm de diámetro del área circular expuesta.

Se ajusta el porta muestras para garantizar que el electrolito no se filtre a los contactos eléctricos de la muestra. Para cada tipo de recubrimiento se siguen los 3 siguientes pasos Se realizan por duplicado o triplicado si se observan diferencias significativas

1. OCP de 30 minutos, revisando los valores de voltaje.
2. EIS en el OCP, con 10 mV de amplitud, barrido de frecuencia de 100 kHz hasta 10 mHz-10 puntos por década 6 repeticiones arriba de 60Hz y 3 repeticiones debajo de 60Hz.

Tabla 5. Concentración de químicos utilizados en la preparación de la solución SBF.

Especie	Concentración (g/L)
NaCl	8,035
NaHCO ₃	0,355
KCl	0,225
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311
CaCl ₂	0,292
Na ₂ SO ₄	0,072

Las EIS se llevaron a cabo en la solución a 37°C mediante baño maría. Todo el sistema fue evaluado dentro de una celda de Faraday con un potenciostato Bioanalytical Systems IM6e. El pH de la solución se mantuvo en un valor de 7,4 controlado con solución de 1M HCl. En la Figura 9 se presenta uno de los montajes utilizados para llevar a cabo el experimento. Los parámetros seleccionados para realizar las impedancias se presentan.

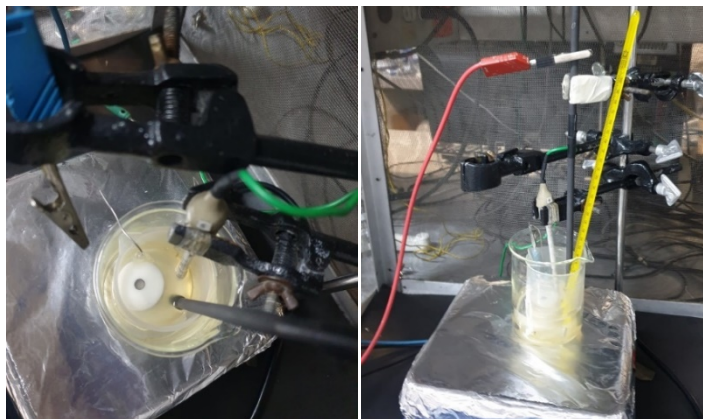


Figura 10. Montaje para impedancias electroquímicas.

5.4. Biocompatibilidad de los sistemas Mg-Zn y Mg-Zr modificados con capa anódica.

Para las pruebas biológicas, se utilizaron células de músculo liso que crecen en medio DMEM con 10% de suero fetal bovino (FBS). Las muestras se montaron en resina epóxica, dejando expuesta la cara modificada del sustrato para así evitar exhibir otras zonas que podrían afectar de manera significativa los resultados, pues las superficies sin recubrimiento pueden resultar citotóxicas, afectando así todo el estudio, incluyendo las zonas con una posible mejora biológica. Estos ensayos se hacen por el método indirecto, teniendo en cuenta el efecto de la resina en las células. En la Figura 10 se puede detallar el montaje de las muestras para los ensayos biológicos.

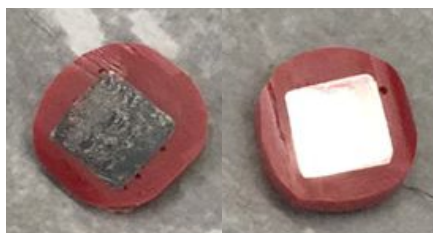


Figura 11. Muestras modificadas superficialmente embebidas en resina epóxica, destinadas para pruebas biológicas.

Para determinar la viabilidad celular se debe comparar las unidades de fluorescencia dadas por el control (células de músculo liso, sin ser tratadas ni alteradas y que crecen naturalmente en el medio) y por las células expuestas al material, determinando así el porcentaje de citotoxicidad. El material más biocompatible será el que tenga una respuesta más cercana al control con mayor porcentaje de viabilidad. Además, la viabilidad celular debe estar por encima del 90% (Porcentaje viabilidad = (# de células viables / # total de células) x 100). La proliferación celular se determina también comparando las unidades de fluorescencia dadas por el control y por las células expuestas. La adhesión celular se determina calculando el área cubierta por las células en base al área total expuesta del material. Esto se hace mediante SEM y un software de apoyo como imageJ.

5.4.1. Citotoxicidad

La citotoxicidad del material se determinó utilizando azul de alamar. Se llevó a cabo por el método indirecto. En platos de 96 pozos se cultivaron células del músculo liso, a una concentración de 10.000 células/cm². Se incubaron durante 72 horas a 37°C, 5% CO₂ y luego se adicionó el azul de alamar. La citotoxicidad se determinó según las unidades de fluorescencia obtenidas en las células expuestas a los materiales en comparación con las células no expuestas.

5.4.2. Proliferación celular

La proliferación celular se determinó utilizando azul de alamar. La prueba se realizó por método directo, para lo cual las piezas se sembraron en platos de 24 pozos y sobre estas se cultivaron las células del músculo liso, a una concentración de 25.000 células/cm², durante 96 horas con muestreos cada 24 horas. Luego, se determinaron los valores de fluorescencia, los cuales se normalizaron según la medición que se obtuvo a las primeras 24 h para calcular el porcentaje de aumento/disminución de la población después de 96 h, comparado con el control no tratado.

5.4.3. Adhesión celular

La adhesión de las células al recubrimiento se estableció mediante SEM. Las células se cultivaron sobre el material a una concentración de 10.000 células/cm² en el medio de cultivo, durante 48 horas a 37°C y 5% CO₂. Pasado el tiempo de incubación, se realizó la fijación de las muestras para su observación en SEM.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Modificación superficial del Mg con capa de Zn.

El tratamiento térmico permitió la interdifusión del material y una mejora de la adherencia de la capa depositada. Una vez hecho el tratamiento térmico, se determinó un crecimiento de espesor, pues la interfaz original fue desplazada al interior del sustrato, por la interdifusión lograda. El resultado antes descrito se puede detallar con mayor claridad en la Figura 12, donde se aprecia la interfaz y la forma del intermetálico, siendo este de forma lamelar, tipo eutéctico.

En la Figura 13 se observa una vista superior de la capa depositada y tratada. Se observan dos superficies con contrastes diferentes, lo que sugiere dos composiciones nominales en la

capa rica en zinc. Mediante el mapeo elemental de la Figura 13, mostrado en la Figura 14, se confirma que la zona clara y la zona oscura (determinadas como la zona a y zona b, respectivamente) poseen diferentes cantidades de zinc en su superficie. Esto lleva deducir que la capa de zinc depositada sobre el magnesio no reacciona homogénea ni completamente sobre el sustrato, siendo la zona a más rica en Zn, y eso a su vez advierte que es pobre en intermetálico. Por otro lado, para la zona b más rica en Mg, se infiere que es la zona con la mayor cantidad de intermetálicos formado. En la Figura 15, donde se tiene el análisis elemental de toda el área de la Figura 13, efectivamente se corrobora la presencia de ambos

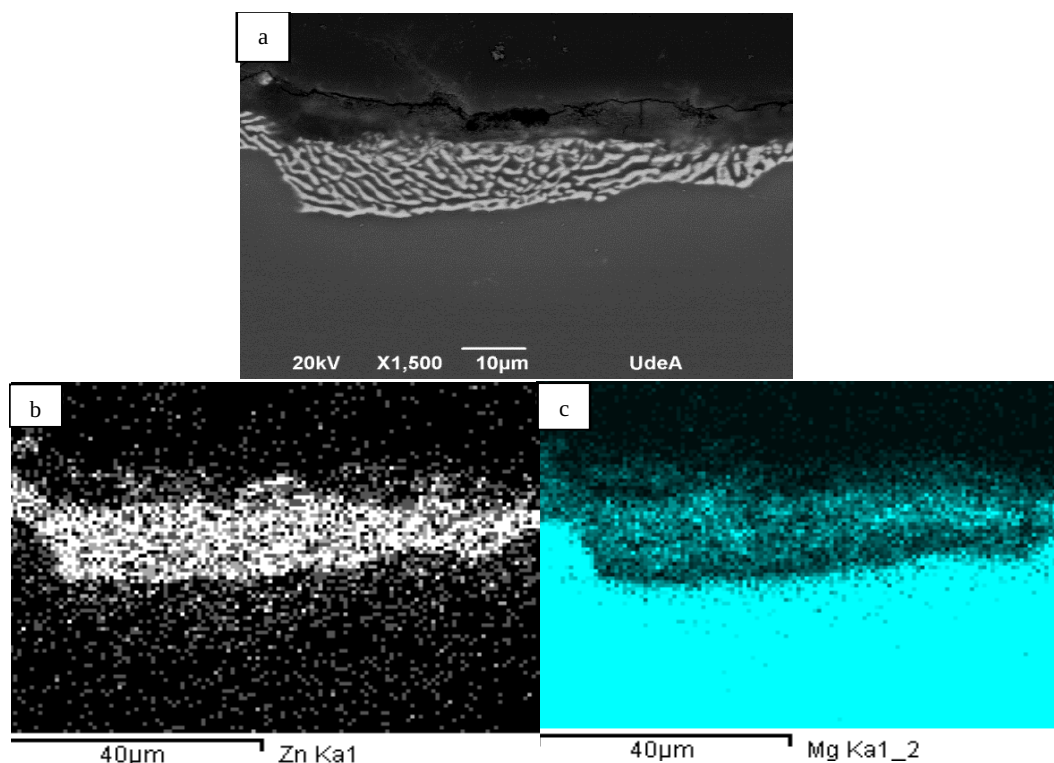


Figura 12. Mapeo donde se formó intermetálico de a) Intermeálico a 1500x, y) Mapeo de Zn para la imagen a), d) Mapeo de Mg para la imagen a).

elementos en la superficie. Las zonas empobrecidas o sin gran espesor de la capa de intermetálico pueden deberse a que ciertos granos pueden tener una orientación preferencial lo que conlleva a una difusión anisotrópica en el material [75] y con ello una variabilidad en la formación homogénea de la capa.

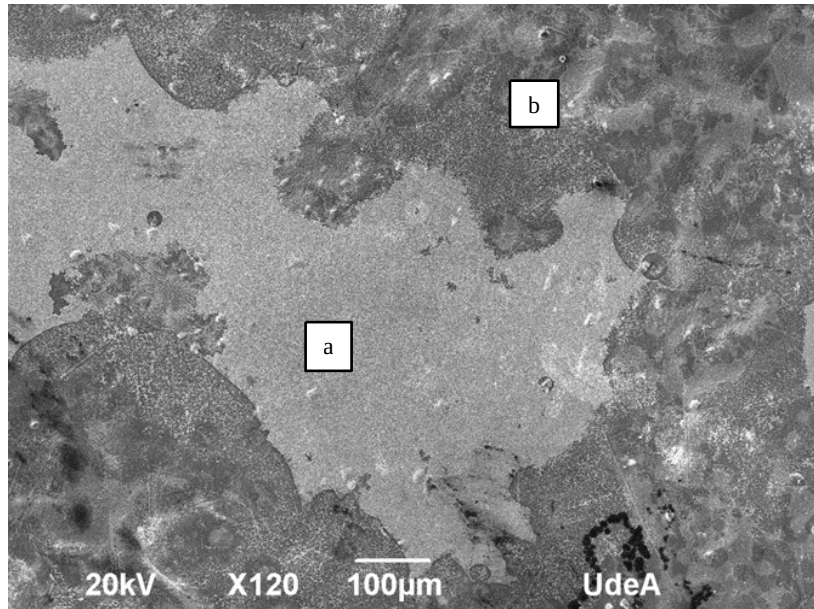


Figura 13. Imagen SEM muestra Mg-Zn vista superior, a) Zona A, b) Zona B.

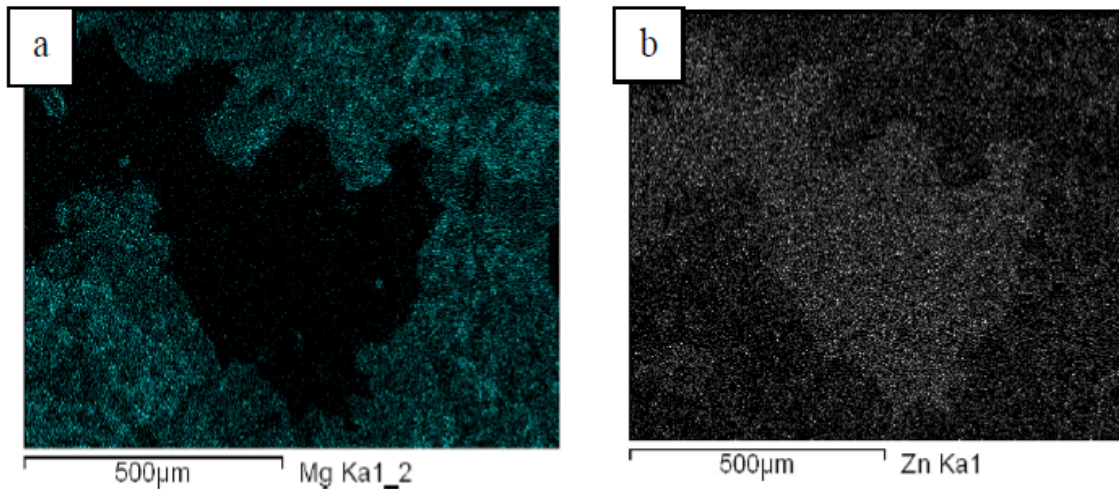


Figura 14. EDS vista superior de la capa depositada y tratada, a) Mapeo de magnesio en la superficie, b) mapeo de zinc en la superficie.

En cuanto a la morfología de la capa, se puede observar que el material depositado tiene una distribución homogénea sobre el sustrato, pues no se logra advertir porosidades ni cavidades sin recubrir, esto se puede corroborar en la Figura 16. Al detallar cada superficie presentada, en la zona que se forma el intermetálico Mg-Zn, tanto en la que no, la apariencia de granos es similar entre sí, sin embargo, es posible notar el cambio de la intensidad de electrones en cada una, eso debido al campo de composición, Figura 17. Esta variación en composición se

puede deber a que, a pesar de que el tratamiento térmico llega a la temperatura de fusión del Zn, el tiempo de este pudo no haber sido suficiente para alcanzar la misma temperatura en toda la pieza, por lo que, en lugar de esperarse la difusión completa y homogénea, algunas zonas pudieron no haber alcanzado este punto de fusión, lo que dificultaría su proceso de difusión, generando diferencias en composición. Esta podría ser la razón principal de que no se forme el intermetálico en toda la muestra.

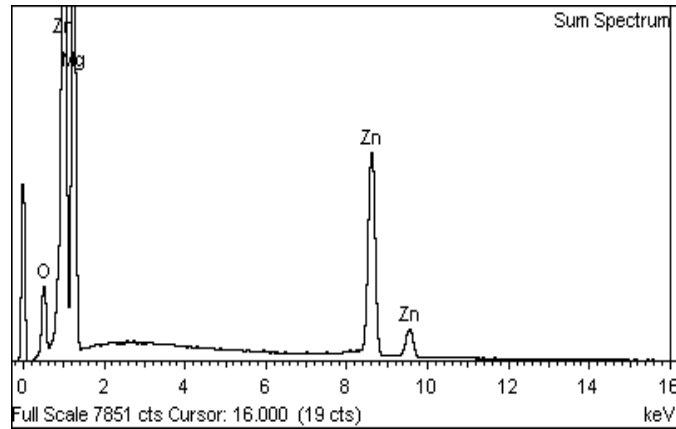


Figura 15. Espectro de composición elemental de la capa depositada sobre el sustrato de Mg

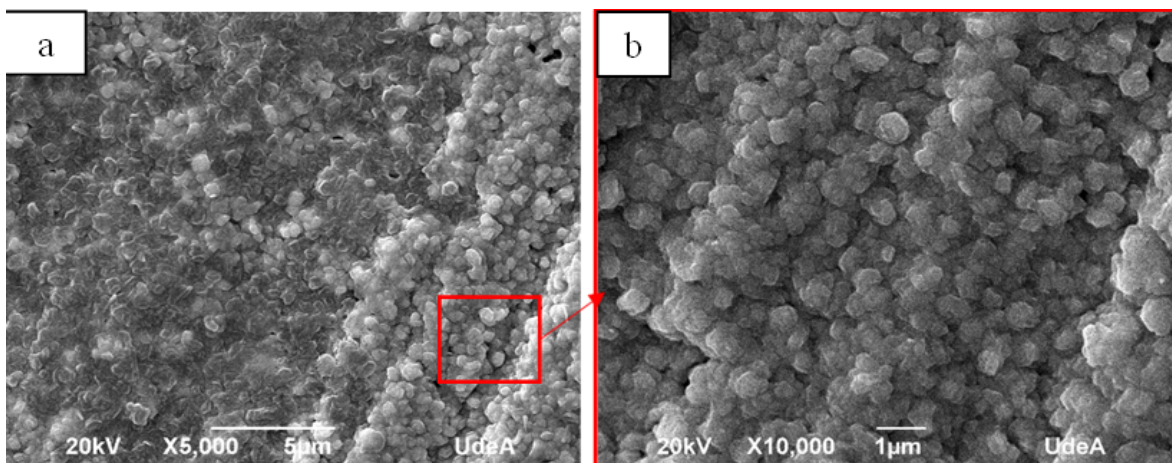


Figura 16. Vista superior del recubrimiento a) a 5000X, b) 10000X

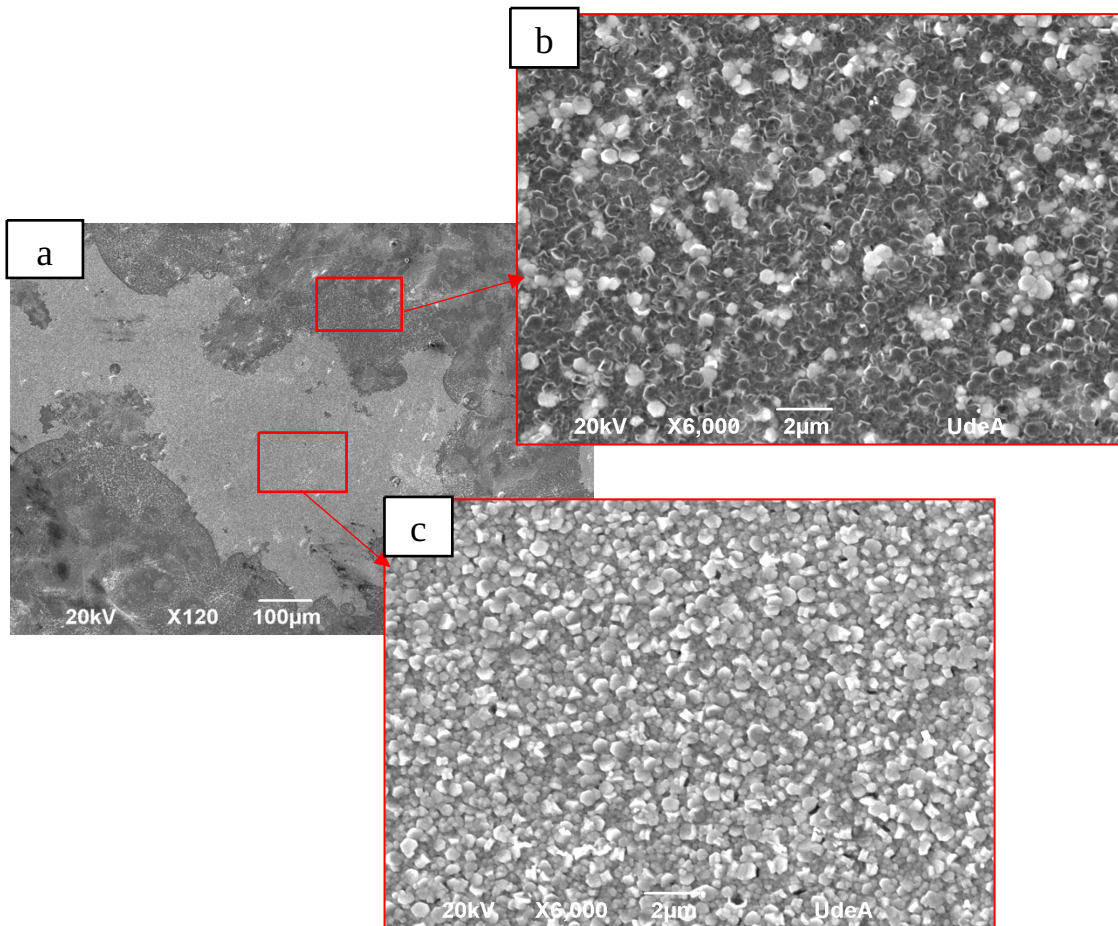


Figura 17. Morfología de cada zona presentada en las muestras depositadas con Zinc y tratadas térmicamente, a) Muestra completa, b) Zona de intermetálicos, c) Zona mayoritariamente compuesta por Zinc.

Una vez obtenida la caracterización morfológica y elemental, para determinar el tipo de intermetálico formado se realizó un análisis XRD del Mg modificado con Zn, cuyos resultados se encuentran en la Figura 18. A partir de estos análisis se lograron identificar los picos correspondientes al intermetálico Mg_4Zn_7 en el sistema Mg-Zn los cuales se ubican en el rango 2θ de 38 grados a 46 grados, demostrando así la existencia de esta fase de estructura monoclinica. Este compuesto tiene una estabilidad térmica relativamente alta, la cual se puede descomponer en la fase $MgZn$ mediante tratamientos térmicos de envejecimiento superiores a 6000 h a una temperatura de 200 °C [76]. La estabilidad térmica puede reflejarse mediante las entalpías de formación ΔH , que vienen dadas por las energías de las fases relativas a la media ponderada por composición de las energías de los constituyentes puros cada uno en sus estructuras cristalinas de equilibrio. La entalpía de formación de la solución

sólida de Mg con átomos de Zn soluto es de 0,003 eV/átomo. La entalpía de formación de Mg_4Zn_7 estequiométrico es $-0,141 \text{ eV átomo}^{-1}$; esta entalpía es mucho menor que la entalpía de formación de la solución sólida de Mg con átomos de Zn soluto. Este hecho indica que el Mg_4Zn_7 es más estable que la solución sólida de Mg con átomos de Zn como soluto, por lo que se esperaba que fuera demasiado viable formar esta fase con el tratamiento térmico.

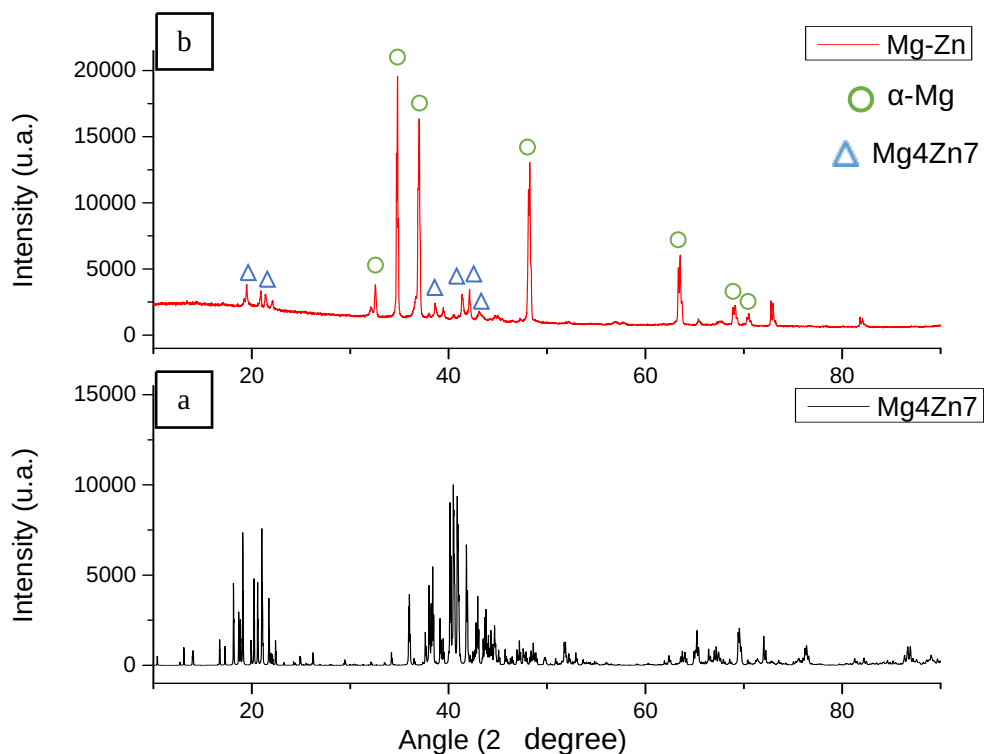


Figura 18. Espectros XDR de a) Mg_4Zn_7 , b) muestras Mg-Zn.

6.2. Oxidación electrolítica por plasma del sistema Mg-Zn

La morfología de la capa anódica generada se ve afectada por el tipo de electrolito que se utiliza, al igual que por otros factores como el voltaje, el tiempo de proceso o el modo en que se anodice la muestra (galvanostático o potencioestático), además del tipo de material que se presenta en la interfaz de formación de la capa. En el modo galvanostático, se pueden observar tres regiones en la curva, las cuales están estrechamente relacionadas con la morfología del recubrimiento. La Figura 19 presenta una de las curvas de anodizado en el

sistema Mg-Zn SiM donde se evidencian todos los fenómenos que se manifestaron durante las etapas de anodizado en las diferentes muestras. En la primera etapa, el voltaje crece de manera lineal. Allí es donde es formada la capa barrera, la cual es una capa compacta, uniforme y es la más protectora. Sin embargo, en esta etapa, en algunas de las muestras de Mg-Zn se observa un incremento súbito del voltaje, alcanzando un valor de alrededor 50 V, donde la curva voltaje vs tiempo, en los primeros 2 segundos, muestra una pendiente de casi 90°, continuando luego con el comportamiento de anodizado. Esto se debe posiblemente a que una película de óxido ya se ha formada previamente sobre la superficie y no debido al anodizado.

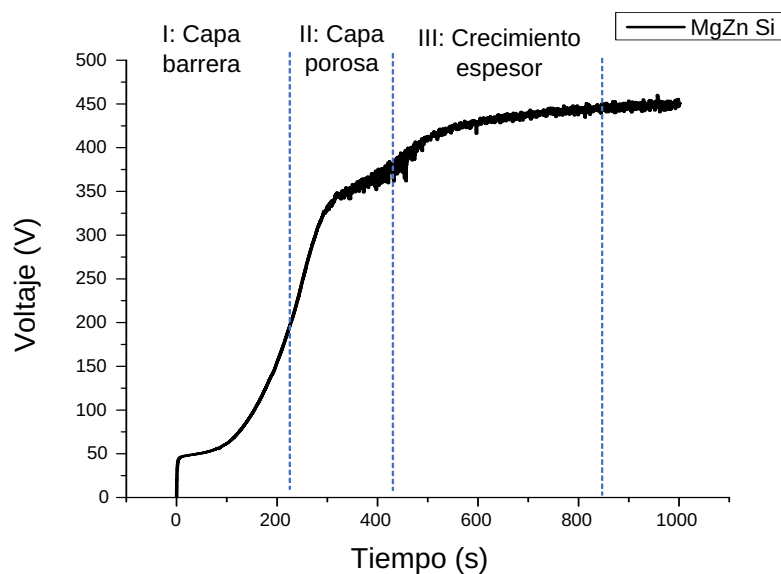


Figura 19. Curva Voltaje vs Tiempo del proceso de anodizado de Mg modificado superficialmente con Zn, sistema Mg-Zn SiM

Después del incremento súbito del material, surge una caída de la pendiente de la curva muy pronunciada, al parecer se despliega un proceso complejo que contempla la formación inicial de una capa poco resistente y luego a aprox. 100 segundos, inicia una nueva capa más resistiva que se evidencia con el incremento de la pendiente, esto puede estar relacionado con la existencia de las dos zonas del sistema Mg-Zn en la superficie o por una capa de óxido previamente formada que se mencionó anteriormente.

La segunda etapa es donde es excedido el voltaje de ruptura y aparece un descenso de la pendiente de la curva. Esta etapa se caracteriza por generar descargas brillantes en la

superficie de la muestra y es allí donde se forma la capa porosa, como consecuencia de la constante fusión y solidificación del material, además de su oxidación, lo que genera un recubrimiento de apariencia porosa sobre el Mg, característica en este tipo de recubrimientos como se ve en la Figura 20, la cual representa el comportamiento típico de la curva voltaje vs tiempo de anodizado de Mg en modo galvanostático. En la tercera etapa, el voltaje permanece en su máximo valor, con un mínimo aumento de voltaje a lo largo del tiempo.

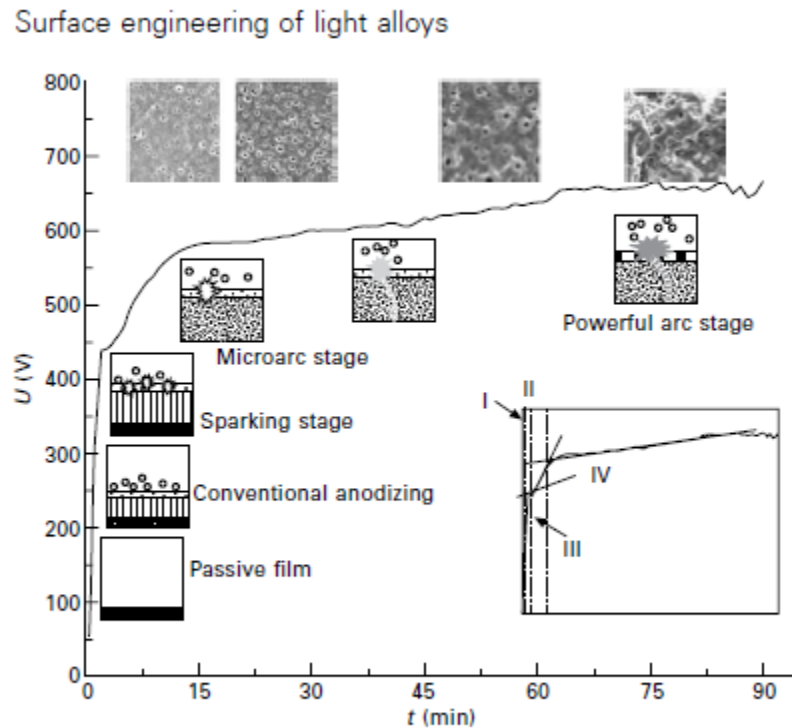


Figura 20. Esquema de fenómenos de descarga y microestructura de recubrimiento desarrollado durante el proceso de oxidación electrolítica por plasma [1].

En la Figura 21 se observan los comportamientos de la curva voltaje vs tiempo de los electrolitos utilizados para anodizar el sistema Mg-Zn, en las cuales se nota que hay gran influencia del electrolito empleado, particularmente en el comportamiento al inicio del proceso PEO. En las siguientes zonas de las curvas también se observan diferencias, particularmente en la estabilidad en última parte del proceso PEO. Para el sistema Mg-Zn anodizado con la solución base y los diferentes aditivos, manitol y hexametilentetramina, Figura 21 a y b (véase Tabla 3, composición del electrolito), se logra alcanzar un potencial de hasta casi 450 V y la curva que se genera es suave; sin embargo, el sistema Mg-Zn

SiHx presenta una menor estabilidad en el proceso, con las condiciones utilizadas en este trabajo.

Se observa un comportamiento similar en las curvas obtenidas durante el anodizado de las muestras en mezcla de silicatos-fosfatos, Mg-Zn SiP y Mg-Zn SiPM, presentado en la Figura 21 c y d. Se advierte bastante ruido en la zona de la curva donde en la última etapa de anodizado para la muestra Mg-Zn SiP y lo que se traduce en un constante aumento y disminución de la resistencia del sistema, además en esta última etapa, se observan chispas brillantes de tamaño considerable, lo que no es común en el proceso. Esta conducta puede sugerir la formación de una capa no homogénea o con alta porosidad, pues, esta forma de chispa indica que el defecto que las origina se forma más internamente de la superficie y la resistencia en el material se ve alterada por zonas de mayor y menor espesor de capa. Esta inestabilidad del voltaje en los sistemas SiP (que a su vez modifican la homogeneidad del recubrimiento) podría estar relacionada con la composición superficial del Mg modificado. Liang J et al y Gao Y et al [77], [78] realizaron anodizado de Mg con fosfatos, los cuales se ve alterada la estabilidad del voltaje cuando se tiene un agente externo, ya sea en la superficie del material analizado o en el electrolito. Las interacciones electroquímicas entre el magnesio modificado (con intermetálico Mg-Zn o capa de Zr) con los componentes del electrolito, especialmente en la presencia de fosfatos, pueden generar fluctuaciones en el voltaje.

Dado el comportamiento antes descrito, se adicionó manitol como sustancia orgánica modificadora del electrolito, concediendo un aumento en la conductividad (véase Tabla 6), lo que permite alcanzar tensiones más elevadas para la misma densidad de corriente y esto a su vez, aumenta la dureza del revestimiento resultante y mejora su uniformidad [76]. Como se puede advertir en la Figura 21d, agregar este compuesto orgánico permitió obtener una curva más suave y estable, lo que indica la obtención de un recubrimiento más homogéneo, aunque de igual manera se observa cierta inestabilidad en este sistema.

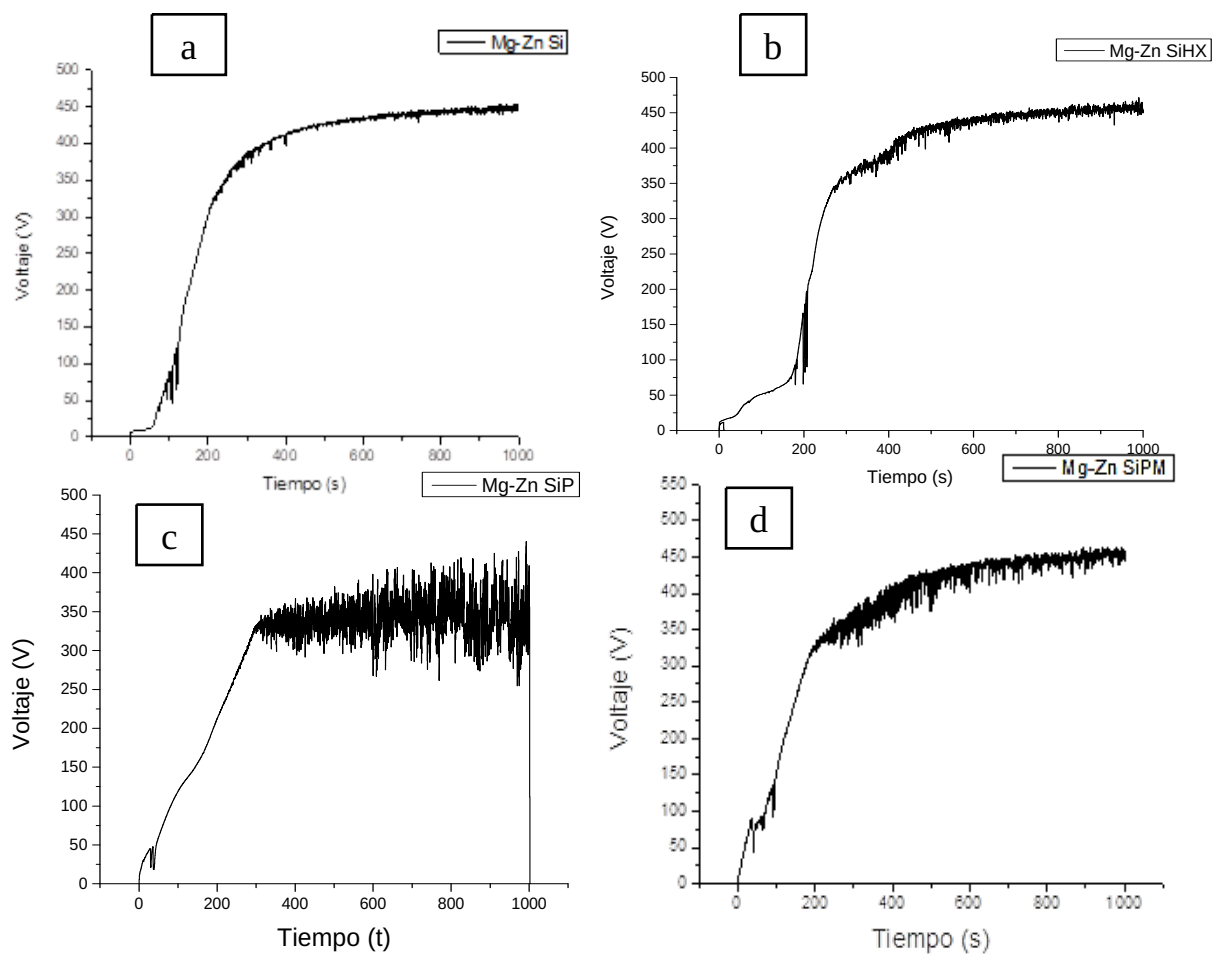


Figura 21. Curvas Voltaje vs Tiempo de los sistemas a) Mg-ZnSiM, b) Mg-ZnSiHx, c) Mg-ZnSiP, d) Mg-ZnSiPM.

Tabla 6. Conductividad eléctrica de cada electrolito

Electrolito	Conductividad (mS/cm)
Silicatos + Man	25,3
SB + HX	25,4
Silicatos/fosfatos	26
Silicatos/fosfatos + Man	27,4

6.3. Caracterización del sistema Mg-Zn con capa anódica.

La morfología de los recubrimientos obtenidos en la solución base con manitol como aditivo se presentan en la Figura 22, Las imágenes de la vista superior fueron tomadas de forma arbitraria, ya que por simple apariencia no es posible identificar si esta capa creció en zona de intermetálico o no, las imágenes de sección transversal se tomaron de acuerdo con el tipo de zonas que se identificaron, (con o sin intermetálico). Analizando la sección transversal, en la Figura 22 a, se puede advertir una buena adherencia del recubrimiento, pues se observa difusión de la interfaz entre la capa anódica y el intermetálico. En cuanto a zonas sin intermetálicos como la presentada en la Figura 22b, no se advierten discontinuidades localizadas en la zona de la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento formado por la capa anódica. Ahora bien, también es posible notar que se presenta porosidad de tipo pasante en el recubrimiento de la zona de no intermetálicos, Sin embargo, las capas presentan densidad de poros similares tanto en la zona de intermetálicos, como en las zonas sin capa intermetálica, por lo que morfológicamente la capa anódica es relativamente homogénea.

En la Figura 23 se aprecia imágenes SEM de zonas arbitrarias de las muestras del sistema Mg-Zn anodizada en solución base con aditivo hexametilentetramina (Mg-ZnSiHx). En cuanto a la morfología superficial se observa una porosidad variable en tamaño, además de montículos sin porosidades en diferentes zonas del recubrimiento, como se puede advertir en la Figura 23 c y d. No se encontró una variación o característica evidente que identifique la zona en la cual se está analizando la vista superior, es decir, zona con o sin intermetálico. En cuanto a la zona transversal, en la zona de los intermetálicos se percibe defectos localizados en la interfaz sustrato-recubrimiento, pues en algunas de estas zonas se detallan desprendimientos y regiones no compactas, mientras que en las zonas sin intermetálico se percibe una buena continuidad entre el sustrato y la capa anódica.

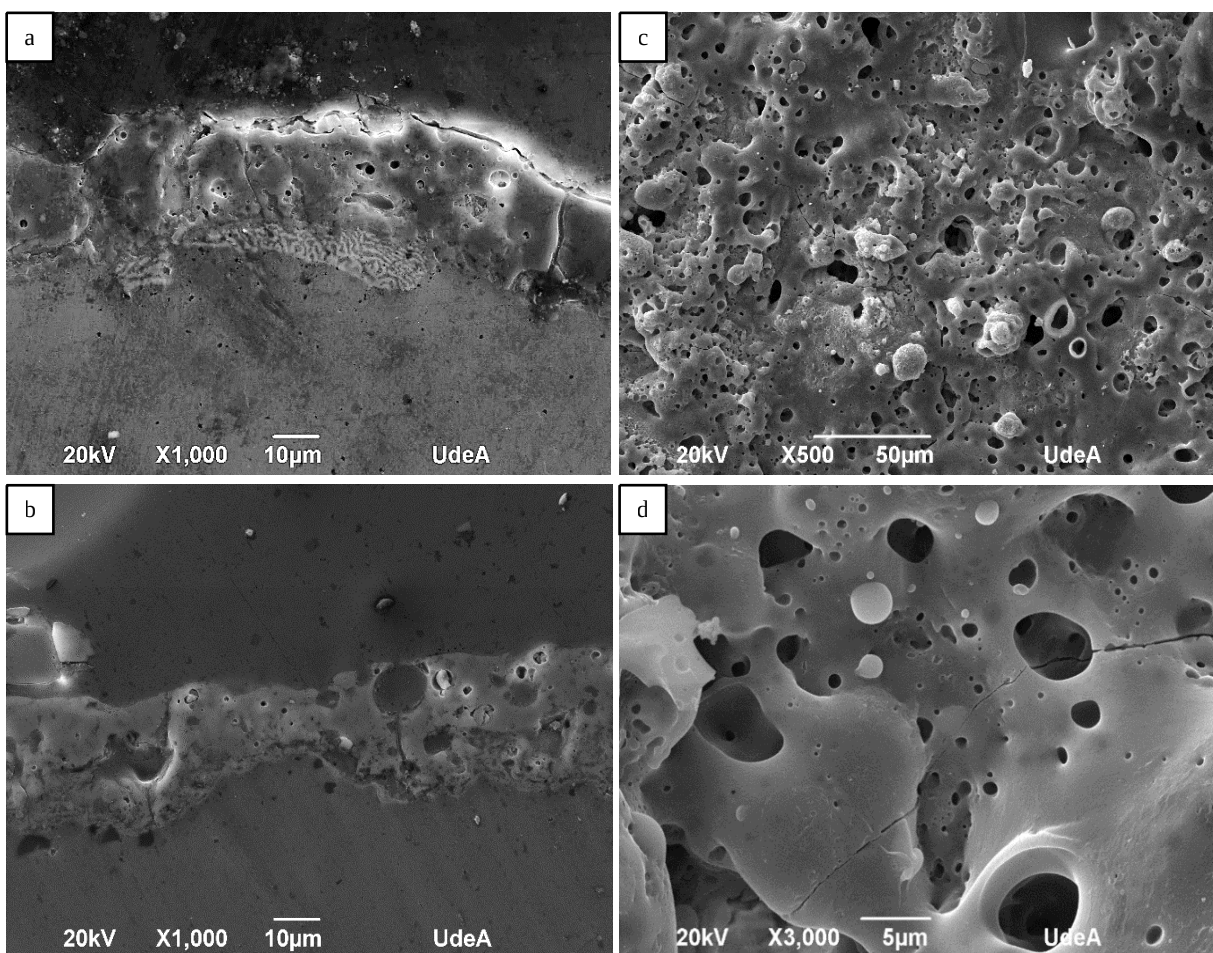


Figura 22. Imágenes SEM del recubrimiento del sistema Mg-Zn SiM, a) sección transversal del recubrimiento en intermetálico, b) sección transversal del recubrimiento en zona sin intermetálico, c) vista superior 500x zona al azar, d) vista superior 3000x zona al azar.

La morfología observada en una vista superior arbitraria del sistema Mg-Zn SiP, Figura 24, revela un fenómeno caracterizado por una abundancia de montículos en comparación con el sistema Mg-Zn SiHx. Estas protuberancias muestran escasa o nula porosidad y alteran de manera pronunciada la homogeneidad del espesor, coincidiendo con lo presentado en el análisis de curva de anodizado de este sistema. Bajo estas protuberancias, se puede apreciar una estructura porosa que parece tener poros interconectados, según se deduce de las vistas transversales presentadas en las Figura 24 a y b. Estas discontinuidades o porosidades interconectadas entre el grueso de la capa anódica con la capa barrera formada en la primera etapa del anodizado (véase la curva con las tres etapas en la Figura 19), dan una respuesta al

comportamiento fluctuante de voltaje representado en la curva de la etapa final de anodizado (Figura 21c), pues en esta etapa de formación, como se mencionó anteriormente, algunas chispas se podrían estar generando cerca de la interfaz, y esto, a su vez, se atribuye a un crecimiento no homogéneo de la capa o gran porosidad en la zona cercana a la interfaz recubrimiento – sustrato, según se aprecia en imágenes SEM [79]

En cuanto a la influencia en porosidad y espesor del Si y el P, los sistemas basados en silicato tienden a producir capas más compactas y homogéneas, mejorando la resistencia a la corrosión, mientras que los sistemas basados en fosfato tienden a formar capas más gruesas, pero con mayor porosidad y defectos, comprometiendo así su efectividad protectora. La combinación de Si y P puede resultar en una microestructura más compleja. Mientras que el Si tiende a formar una capa más compacta, el P puede introducir cierta porosidad [77]. Por lo que los montículos se pueden atribuir al efecto de espesor grueso que genera el P y la compactibilidad de estos al Si, la porosidad homogénea se podría atribuir al efecto de la combinación silicato en el sistema y la porosidad pasante al P.

Cabe mencionar que las piezas Mg-Zn SiP analizadas fueron tomadas de manera arbitraria, y no fue posible encontrar zonas de intermetálico en su parte transversal, sin embargo, todas las piezas, tanto en la deposición, como en el tratamiento térmico fueron tratadas con exactamente las mismas medidas y parámetros, por lo que la ausencia de este intermetálico en este sistema es debido, posiblemente, a consecuencias del anodizado como, por ejemplo, una poca estabilidad del proceso en este medio, pues, en el caso del SiP, la incorporación de P en los recubrimientos de PEO promueve la disminución en la conductividad térmica del material que, a su vez, puede facilitar el sobrecalentamiento del gas ionizante, por lo tanto se puede asumir que el proceso reacciona en mayor profundidad con la superficie, lo que causaría la disolución de la zona del intermetálico [80].

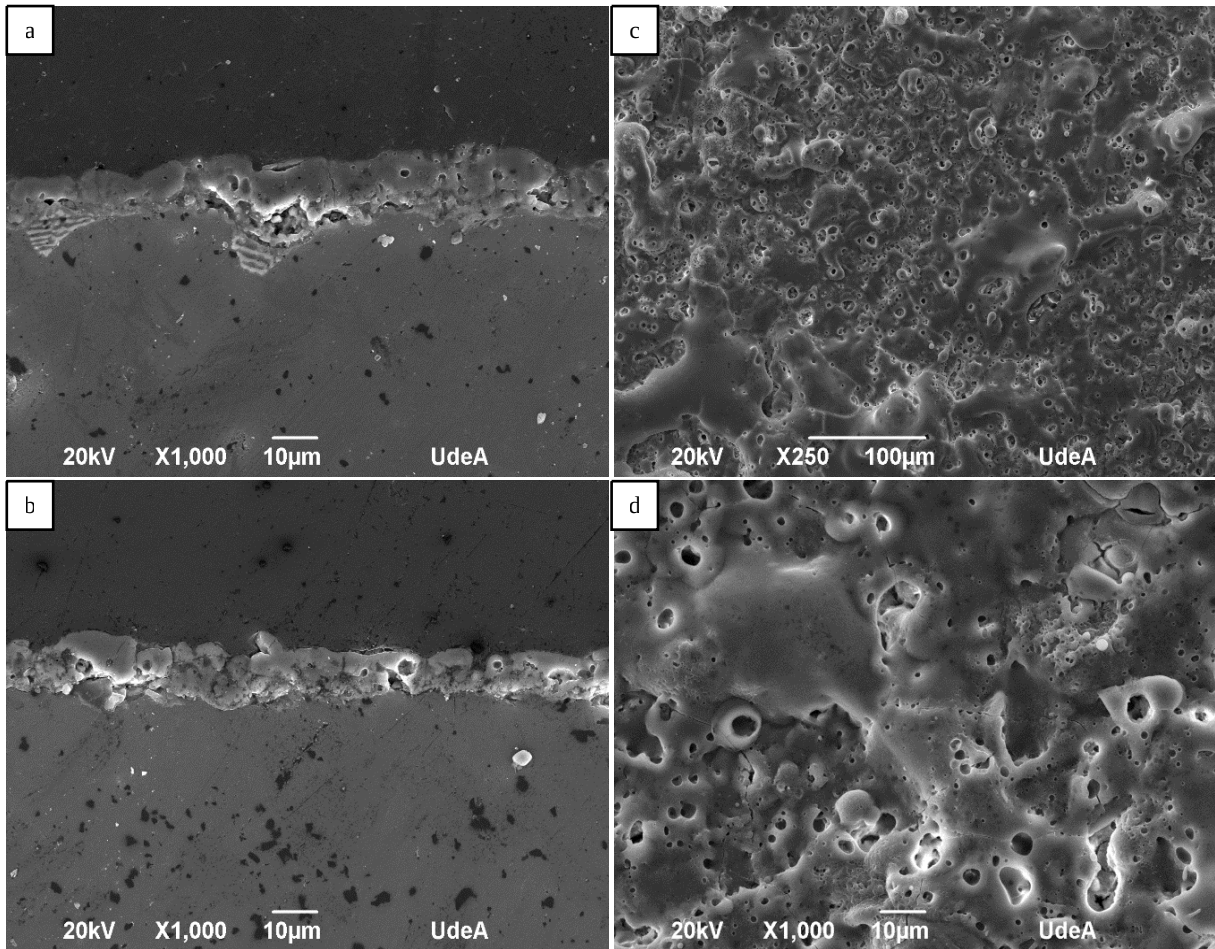


Figura 23. Imágenes SEM del sistema Mg-Zn SiHx, a) sección transversal del recubrimiento en intermetálico, b) sección transversal del recubrimiento en zona sin intermetálico, c) vista superior arbitraria 250x, d) vista superior arbitraria 1000x.

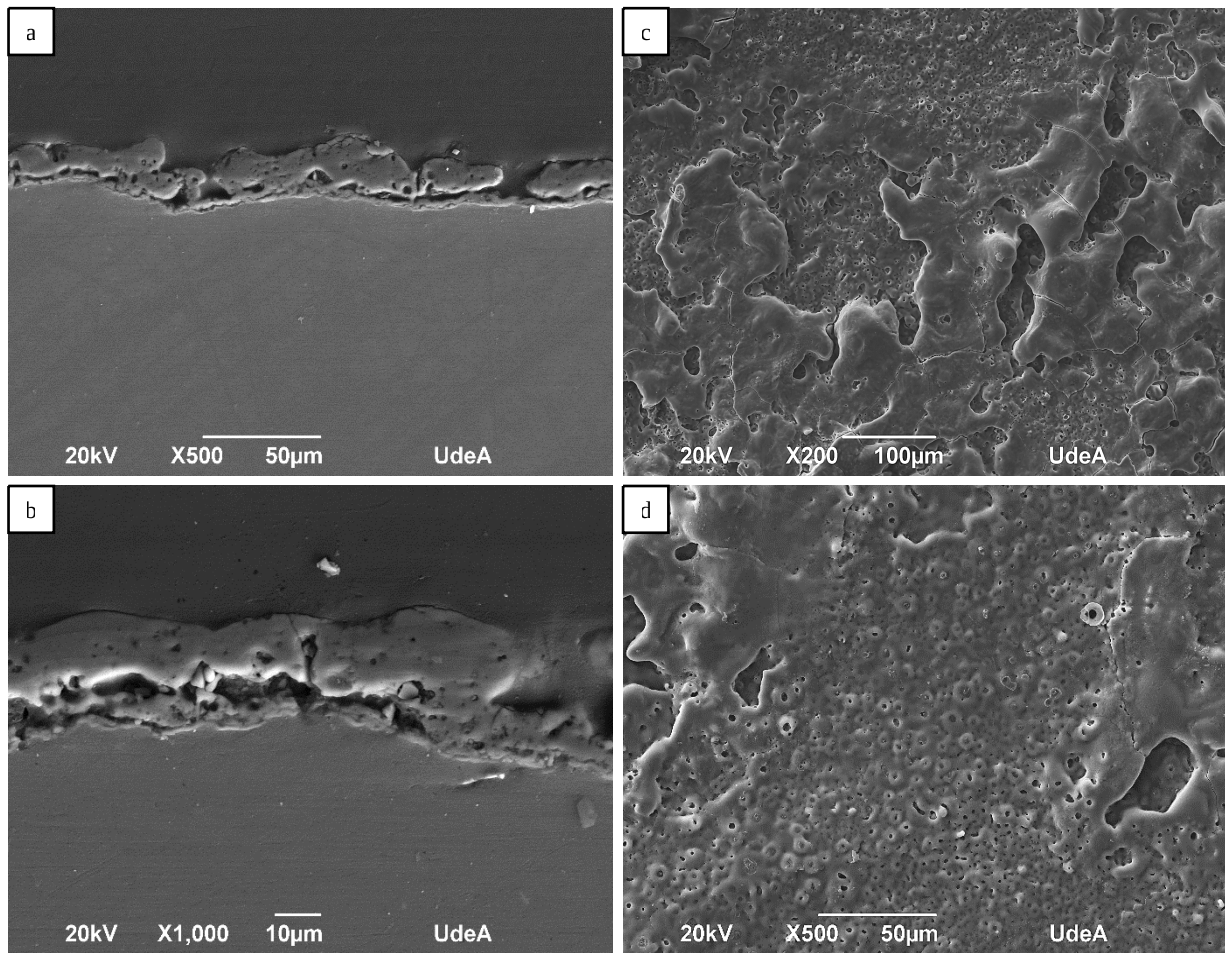


Figura 24. Imágenes SEM del sistema Mg-Zn anodizado en SiP. a) sección transversal a 500x, b) sección transversal a 1000x, c) vista superior arbitraria 200x, d) vista superior arbitraria 500x.

Entretanto los recubrimientos anódicos generados en el electrolito SiP con adición de manitol se presentan a continuación en la Figura 25. Se puede observar una porosidad con tamaño variable, donde los de mayor tamaño oscilan entre 20 y 35 μm de diámetro, a su vez también se observa gran cantidad de poros de tamaño de aproximadamente 1 y 5 μm . Con respecto a la zona transversal, se puede observar en la zona del intermetálico bastante heterogeneidad en cuanto a espesor y morfología, los diferentes tamaños de poros también se logran percibir en la sección transversal.

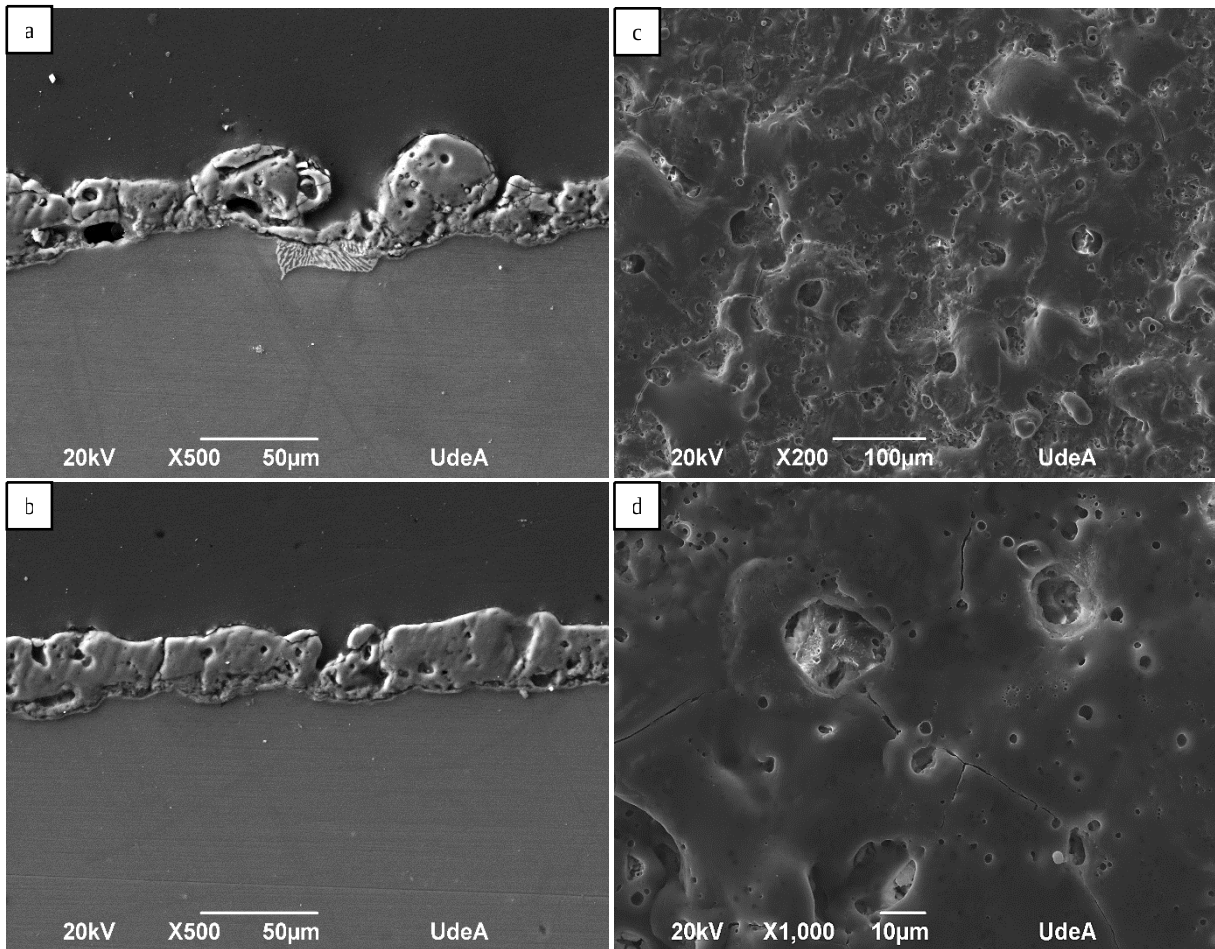


Figura 25. Imágenes SEM del sistema Mg-Zn SiPM, a) sección transversal del recubrimiento en intermetálico, b) sección transversal del recubrimiento en zona sin intermetálico, c) vista superior arbitraria 200x, d) vista superior arbitraria 1000x.

La porosidad de los sistemas fue medida desde la vista superior, cubriendo una área total de alrededor de $12000 \mu\text{m}^2$, el porcentaje de poros varía según el electrolito utilizado (Tabla 7), siendo la capa más porosa la del sistema SB+Manitol, y la menos porosa la de la mezcla de silicatos y fosfatos con adición de manitol. Las SB con los diferentes aditivos, manitol y hexametilentetramina, presentan una porosidad similar entre ellas.

Tabla 7. Distribución en porcentaje de área de poros en sistema Mg-Zn

Muestra	Área total (μm^2)	% Área poros
Mg-Zn SiM	12111	13,58 \pm 0,19
Mg-Zn SiHx	12152	10,85 \pm 0,12
Mg-Zn SiPM	11815	4,19 \pm 0,09

En cuanto al grosor de las capas anódicas generadas con los diferentes electrolitos, se obtuvo un mayor espesor de capa en las muestras Mg-Zn SiPM con un promedio de espesor de 28,3 μm mientras que las muestras en las cuales se obtuvo el menor espesor fueron las Mg-Zn Hx con un espesor promedio de 10,9 μm . Los espesores obtenidos en los sistemas Mg-Zn SiM y SiP fueron de 17 y 19 μm respectivamente, esta información se presenta resumida en la Tabla 8. Los diferentes electrolitos tienen diferentes capacidades para disolver el óxido formado en la superficie del metal durante el anodizado, incluso con el mismo tipo de electrolito, la concentración puede tener un impacto significativo en el espesor de la capa anodizada. Una concentración más alta generalmente aumenta la conductividad del electrolito, lo que puede aumentar la tasa de formación de la capa de óxido. Sin embargo, una concentración demasiado alta también puede aumentar la tasa de disolución del óxido, lo que podría contrarrestar el efecto del aumento de la formación de óxido y resultar en un espesor menor o mayor, dependiendo del equilibrio entre formación y disolución. En cuanto a la conductividad de los electrolitos (véase Tabla 6), se puede relacionar de manera análoga con el espesor de los recubrimientos ya que el mayor espesor lo obtuvo el sistema cuyo electrolito tenía una mayor conductividad SiMP, se conservó esta relación hasta el segundo sistema con electrolito de mayor conductividad SiP.

En cuanto a los electrolitos de los sistemas Mg-Zn SiM y Mg-Zn SiHx poseen prácticamente la misma conductividad, por lo que las diferencias de espesores pueden deberse a la estabilidad química del electrolito durante el proceso de anodizado. Si un electrolito se degrada o cambia su composición química durante el anodizado, esto podría afectar directamente la uniformidad y el espesor de la capa anodizada, el electrolito de ZnSiHx cambiaba de color una vez terminado el proceso. Se puede considerar también la influencia de la temperatura durante el proceso de anodización. Variaciones en la temperatura del

electrolito pueden afectar tanto la formación como la disolución del óxido en la superficie del magnesio. Una temperatura más alta podría aumentar la tasa de formación de la capa de óxido, pero también podría acelerar la disolución, afectando el espesor final de manera similar a cómo lo hace la concentración del electrolito. La estabilidad química del electrolito bajo diferentes condiciones de temperatura también podría jugar un papel significativo en determinar el espesor de la capa anodizada.

Tabla 8. Medidas promedio de espesores de capa anódica en sistema Mg-Zn

Sistema capa anódica	Promedio espesor (µm)
Mg-Zn SiM	17,02 ± 0,29
Mg-Zn SiHx	10,90 ± 0,17
Mg-Zn SiP	19,05 ± 0,43
Mg-Zn SiPM	28,29 ± 0,56

6.4. Modificación superficial del Mg con capa de Zr.

La capa de Zr se obtuvo mediante deposición por magnetrón sputtering RF. A través de búsqueda bibliográfica se seleccionaron los parámetros con los cuales se experimentó la deposición para obtener el recubrimiento que se pretendía alcanzar. En la Figura 28 se muestran algunos resultados del análisis realizado mediante AFM y los espesores medidos se incluyen en la Tabla 9.

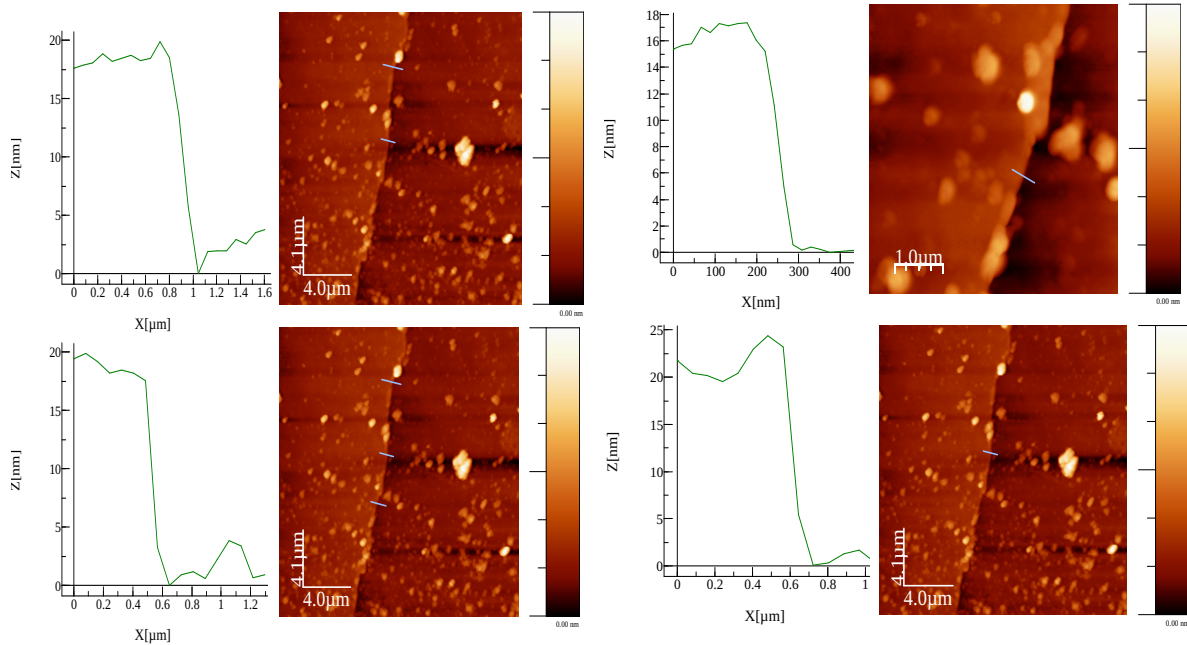


Figura 26. Medidas del espesor de la capa depositada mediante AFM.

Tabla 9. Medidas de los espesores depositados por medio de magnetron Sputtering.

Medidas espesor de capa (nm)

	25
	20
	20
	18
Prom	20,75 ± 2,98

6.5. Oxidación electrolítica por plasma del sistema Mg-Zr

En la Figura 29 se observan los comportamientos de la curva voltaje vs tiempo de los electrolitos utilizados para anodizar el sistema Mg-Zr (Tabla 3), en las cuales se nota una gran estabilidad y reproducibilidad general.

En los 4 sistemas Mg-Zr se evidencian todas las etapas de anodizado de Mg presentadas en el esquema de la Figura 30, donde en la primera etapa se observa el aumento lineal del voltaje y es donde se genera la capa más compacta, protectora y delgada. En la segunda etapa, que

es cuando hay cambio de pendiente, crece una relativamente capa compacta con una baja cantidad de poros y en la tercera y cuarta etapa se forma la región más porosa del recubrimiento. El sistema Mg-Zr anodizado en mezcla de silicatos-fosfatos (Mg-Zr SiP) (véase Tabla 3, composición del electrolito) presentado en la Figura 29 c, se observa un comportamiento similar al presentado en el sistema Mg-Zn anodizado en el mismo electrolito, donde se registra inestabilidad en la curva en la etapa final del proceso PEO; al adicionar manitol a este sistema se logró la estabilidad del proceso como se observa en la Figura 29 d. De acuerdo con [81], el manitol puede influenciar positivamente en el comportamiento frente a la corrosión del Mg anodizado. Sin embargo, no se ha reportado hasta la fecha de este trabajo literatura que estudie la influencia del manitol en electrolitos a base fosfatos.

En cuanto al anodizado de las muestras con la solución base y los diferentes aditivos, manitol y hexametilentetramina, se observa un comportamiento muy similar en las curvas obtenidas, Figura 29 a, b y d, en los cuales se logra alcanzar un potencial de hasta casi 450 V. Además, la curva que se genera es suave. Nótese que estas curvas no presentan el mismo comportamiento que el sistema Mg-Zn en la zona 1, lo cual se puede atribuir a una buena homogeneidad del recubrimiento.

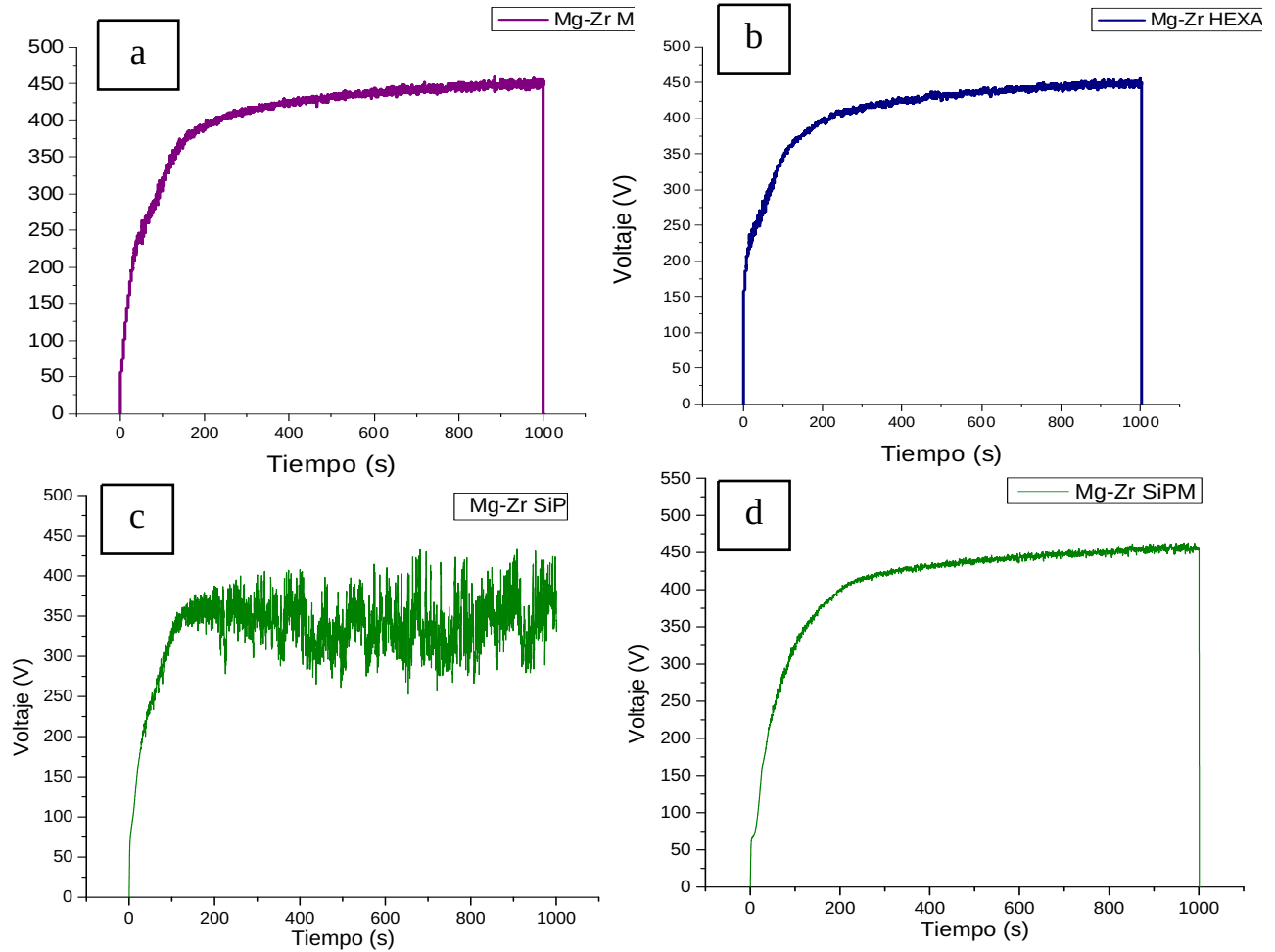


Figura 27. Curvas voltaje vs tiempo de los sistemas a) Mg-Zr SiM, b) Mg-Zr SiHX, c) Mg-Zr SiP, d) Mg-Zr SiPM

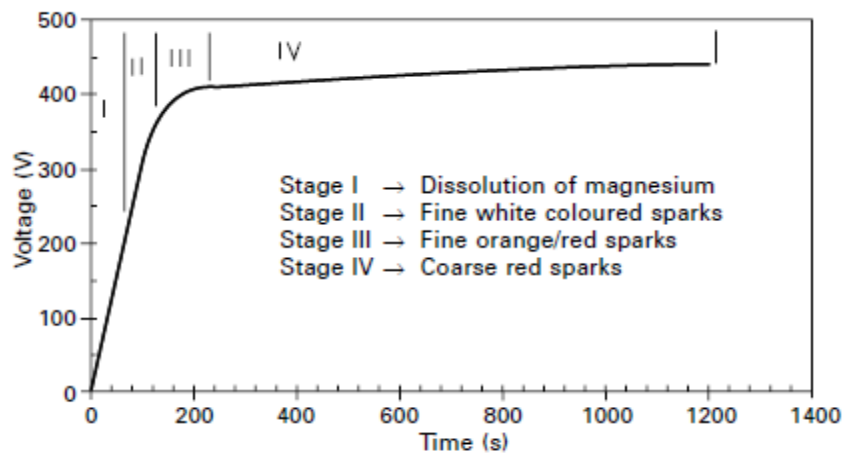


Figura 28. Esquematación de cura V vs T y representación de las diferentes etapas en electrolito a base silicatos [1].

6.6. Caracterización del sistema Mg-Zr con capa anódica.

La morfología de los recubrimientos anódicos obtenidos en el sistema Mg-ZrSiM se presentan en la Figura 31. En la sección transversal se observan poros de diferentes tamaños. Los recubrimientos fabricados en esta solución se presentan mucho más porosos para ambos sistemas Mg-Zn y Mg-Zr, lo cual se puede atribuir a la conductividad del electrolito SB + Manitol, que es menor que la de los demás electrolitos utilizados, lo que provocaría una mayor resistencia. En consecuencia, el electrolito puede aumentar su temperatura, produciendo la fusión del material de forma más constante y haciendo que se generen más porosidades [82]. El porcentaje de área aproximado que ocupan las porosidades se presenta en la Tabla 10 para el sistema Mg-Zr.

Tabla 10. Distribución en porcentaje de área de poros en sistema Mg-Zr

Muestra	Área total (μm^2)	% Área poros
Mg-Zr SiM	12123	$13,18 \pm 0,17$
Mg-Zr SiHx	12102	$5,68 \pm 0,64$
Mg-Zr SiPM	12015	$7,64 \pm 1,34$

En cuanto al espesor de la capa formada con SB y los diferentes aditivos en el sistema Mg-Zr, se determinó que el espesor generado en la capa con el aditivo hexametilentetramina fue mayor que en la capa generada con manitol, siendo los espesores en promedio de $27,01 \mu\text{m}$ y $19,16 \mu\text{m}$ respectivamente. Las zonas más gruesas de SB+H están entre 30 y $35 \mu\text{m}$, mientras que las zonas más gruesas en SB+M son entre 19,5 y $20,5 \mu\text{m}$. Los promedios de los espesores obtenidos con los diferentes electrolitos se pueden revisar en la Tabla 11.

Tabla 11. Valores promedio de espesor de capa de los diferentes sistemas de capa anódica.

Sistema capa anódica	Promedio espesor (μm)
Mg-Zr SiM	$19,16 \pm 0,16$
Mg-Zr SiHx	$27,01 \pm 0,18$
Mg-Zr SiP	$9,19 \pm 0,13$
Mg-Zr SiPM	$20,19 \pm 0,33$

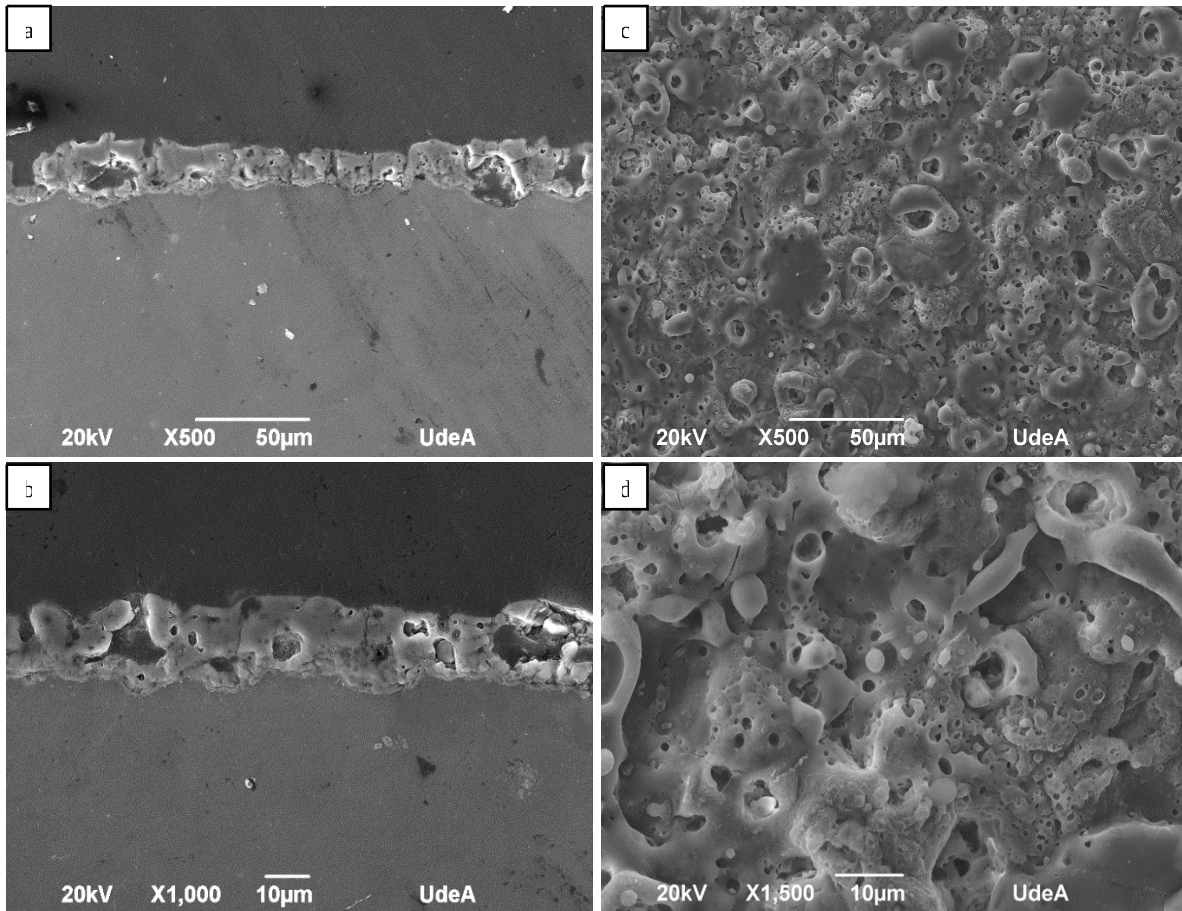


Figura 29. Imágenes SEM del sistema Mg-Zr SiM a) sección transversal del recubrimiento a 500x, b) sección transversal del recubrimiento 1000x, c) vista superior 500x, d) vista superior 1500x.

En la Figura 32 se observa el recubrimiento del sistema Mg-Zr SiHx de forma superficial y transversal. Es posible observar porosidades interconectadas que van desde el exterior de la capa anódica hasta la interfaz entre el sustrato y la capa. Por otro lado, la morfología y el tamaño de los poros es variable. Cabe mencionar que la morfología de los recubrimientos fabricados en SB con los diferentes aditivos es bastante similar; sin embargo, las diferencias son bastante evidentes en la sección transversal.

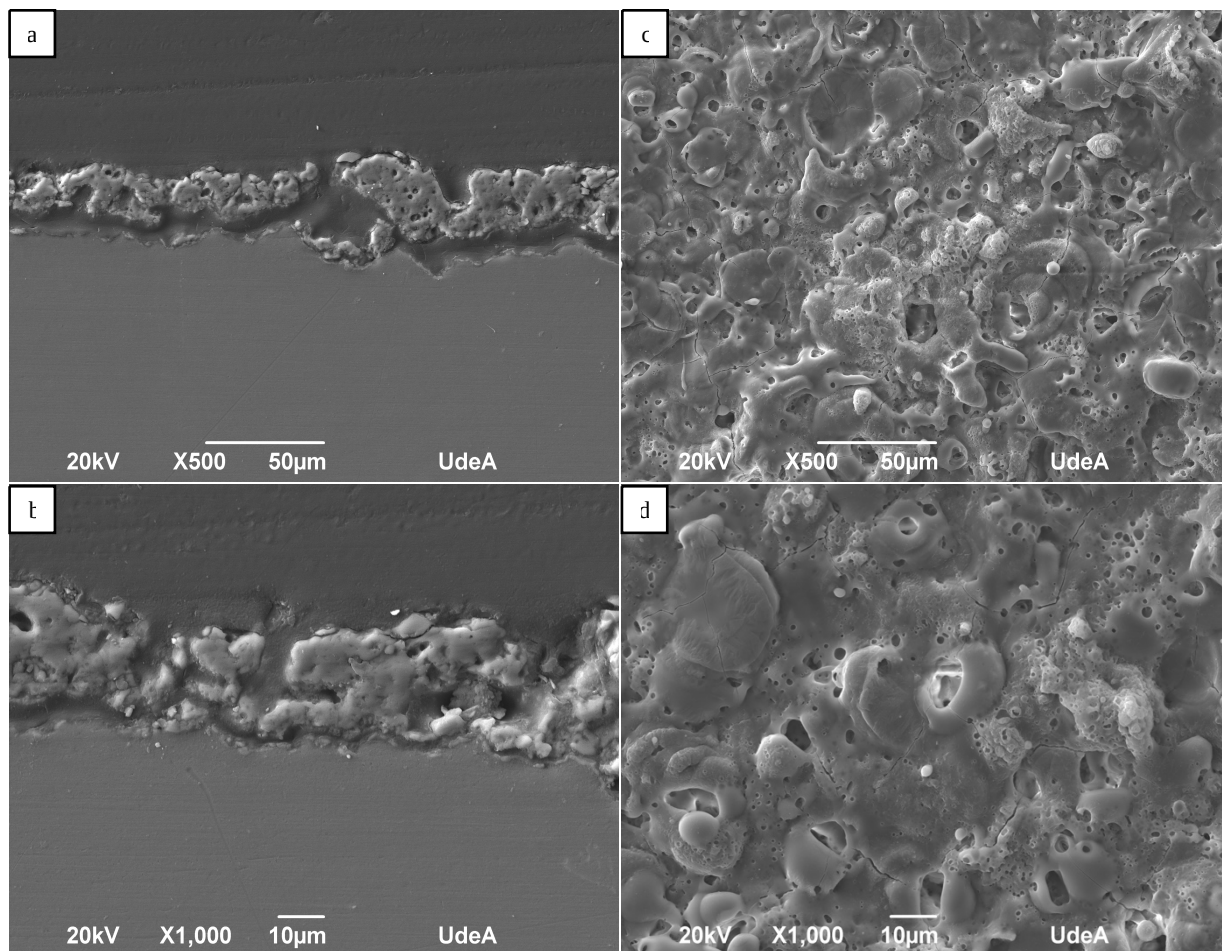


Figura 30. Imágenes SEM del sistema Mg-Zr SiHx a) sección transversal a 500x, b) sección transversal a 1000x, c) vista superior 500x, d) vista superior 1000x.

Los recubrimientos obtenidos con la mezcla silicatos-fosfatos con y sin aditivo se presentan en la Figura 31 y Figura 32. La morfología de las superficies de los recubrimientos varía de manera significativa entre una y otra condición. El recubrimiento generado sin aditivo, Figura 31, presenta una morfología diversa, pues se logran advertir zonas con distribución de poros bastante homogénea tanto en tamaño como en disposición, y otras con zonas con montículos y sin porosidades en su superficie. Esta morfología resulta bastante similar al sistema Mg-Zn SiP (Figura 24), lo que evidencia la gran influencia del electrolito en la morfología al momento de su formación.

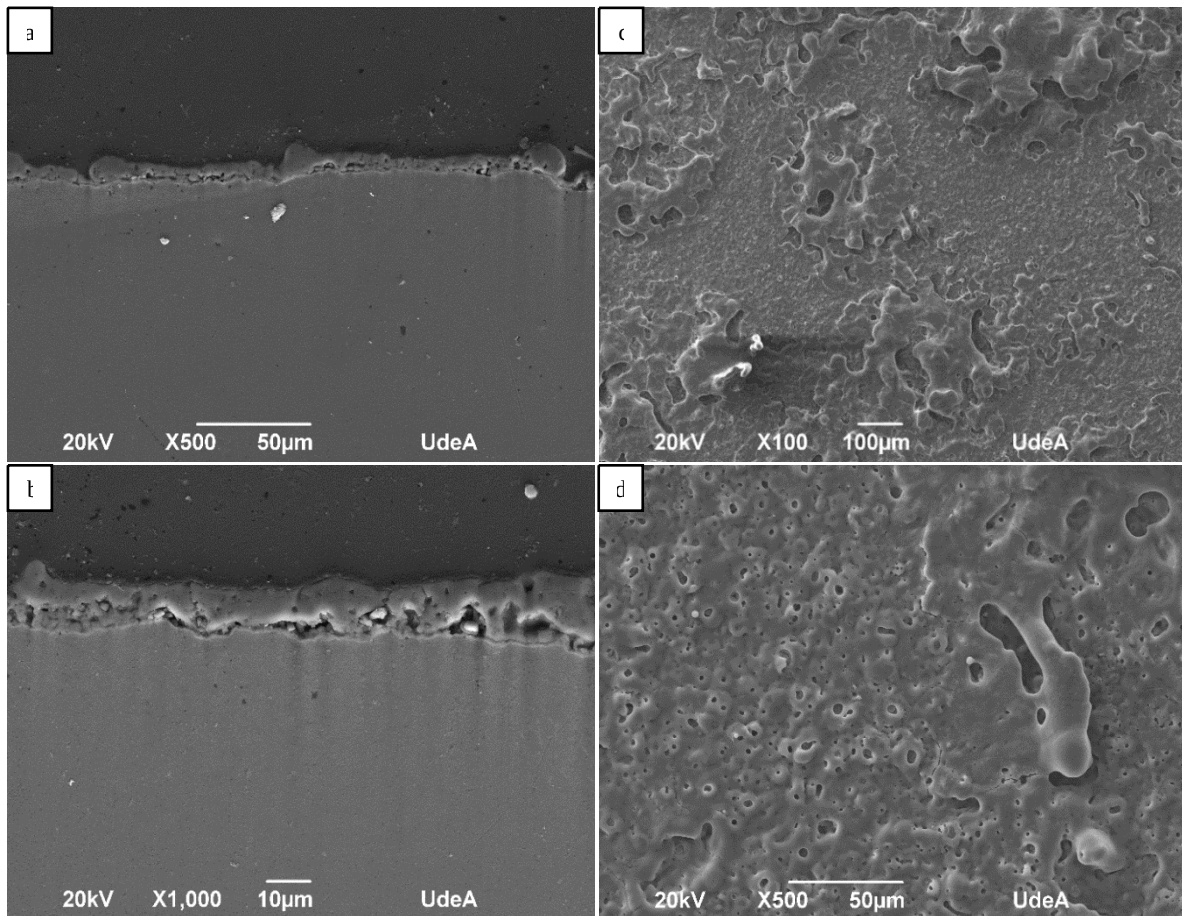


Figura 31. Imágenes SEM del sistema Mg-Zr SiP a) sección transversal a 500x, b) sección transversal a 1000x, c) vista superior 100x, d) vista superior 500x.

En cuanto a la capa anódica de Mg-Zr SiPM, las imágenes transversales, Figura 32 a y b, indican una capa relativamente uniforme en términos de espesor. El espesor promedio de la capa anódica es de 20.19 μm . Se observan poros distribuidos a lo largo de la capa, aunque su tamaño y distribución varían. A pesar de que se advierten desprendimientos de capa en algunas zonas, la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato de Mg muestra buena interacción, sin signos evidentes de delaminación o separación, por lo que los desprendimientos se atribuyen más a que este recubrimiento adquirió cierta dureza, haciéndolo más frágil, provocando fracturas en el proceso de pulido.

Las imágenes de vista superior, Figura 32 c y d, revelan una superficie con poros distribuidos de manera relativamente homogénea y presentando algunos montículos. Los poros

observados varían en tamaño, pero son predominantemente pequeños, lo que es posiblemente favorable para la resistencia a la corrosión.

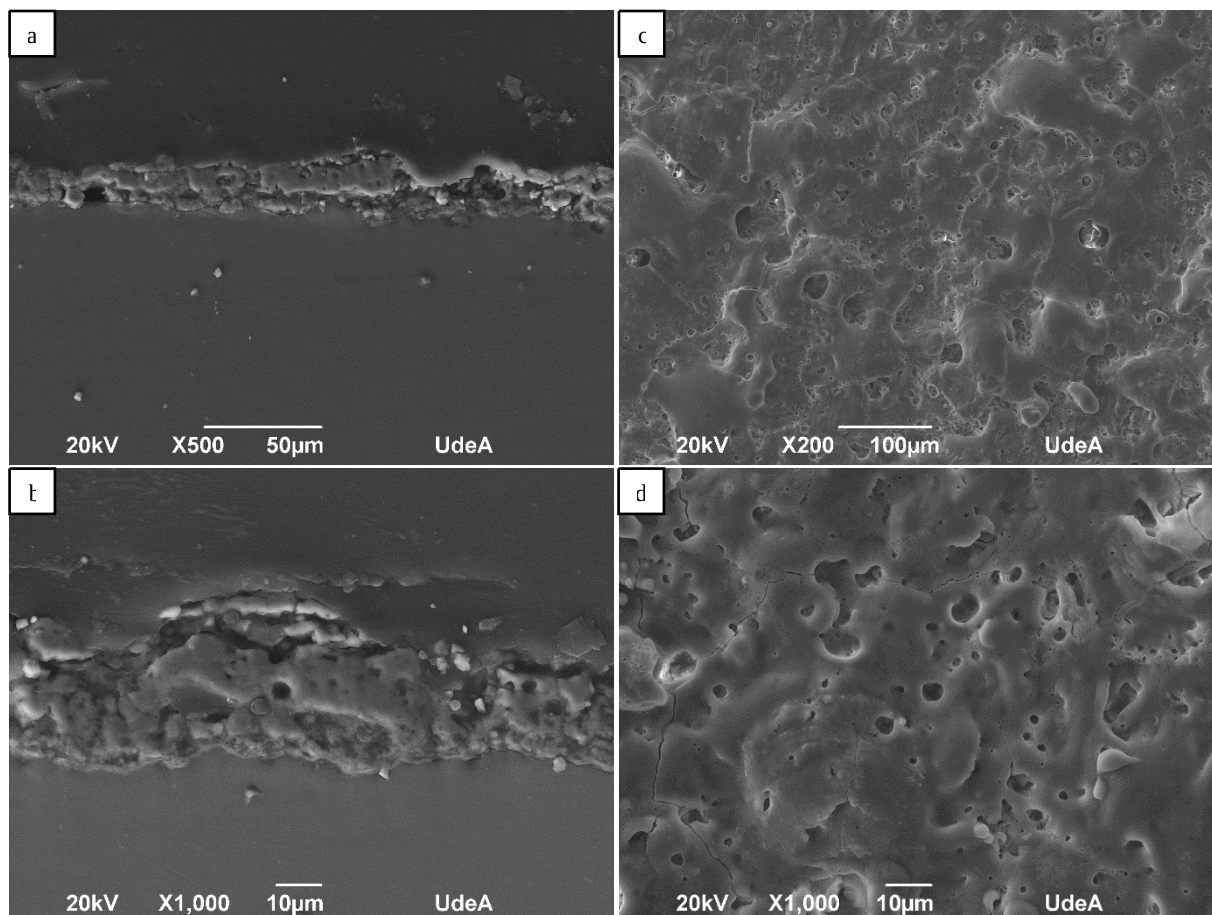


Figura 32. Imágenes SEM del sistema Mg-Zr SiPM a) sección transversal del recubrimiento a 500x, b) sección transversal del recubrimiento 1000x, c) vista superior 200x, d) vista superior 1000x.

6.7. Resistencia a la corrosión del sistema Mg-Zn y Mg-Zr

Los resultados obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica para los sistemas Mg-Zn y Mg-Zr se presentan en la Figura 33 y Figura 36 respectivamente, al igual que sus correspondientes diagramas de Bode, Figura 34 y Figura 37. En cuanto al sistema Mg-Zn, la mayor resistencia obtenida fue la de los recubrimientos de Mg-Zn SiPM seguida de Mg-Zn SiM Figura 33 d y a, respectivamente. La adición de manitol en el electrolito SiPM mejoró significativamente la resistencia a la corrosión, $R_{corr} = 2475 \Omega$, véase Tabla 12, dando

incluso la más alta del sistema Mg-Zn. El manitol actuó como un modificador de la estructura, reduciendo posiblemente la porosidad y mejorando la homogeneidad de la capa, además debido al efecto del fosfato, este recubrimiento presenta un espesor de $28,29\mu\text{m}$, siendo también el más grueso del sistema. Este sistema demuestra que la inclusión de agentes orgánicos como el manitol puede optimizar las propiedades protectoras de la capa anódica. Los diagramas de Nyquist y Bode muestran una resistencia significativamente mejorada, con una fase capacitiva más estable en el diagrama de Bode Figura 34 d. No obstante, luego de los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, las capas anódicas presentaron fallas en su integridad después de 1 hora de ensayo en todas las muestras Mg-Zn SiP con o sin aditivo, como se evidencia en la Figura 35. Esta desintegración del recubrimiento se puede asociar dos cosas: el efecto borde de las muestras, dado que en esta zona el recubrimiento puede no quedar perfectamente alineado con la zona expuesta para el ensayo, provocando una mayor disolución, sin embargo, este efecto sucedió en todas las muestras de fosfatos. Además, según [82], los silicatos tienen un mayor efecto protector que los fosfatos, no obstante, el efecto de una mezcla Si-P sobre una superficie de Mg previamente modificada no ha sido evaluado en la literatura.

El recubrimiento Mg-Zn SiM mostró una resistencia intermedia $R_{\text{corr}} = 2449 \Omega$. Aunque parece ser que el manitol mejora la estructura de la capa, la ausencia de fosfato podría haber limitado la formación de compuestos protectores adicionales, así como el aumentar el espesor de capa $17,02\mu\text{m}$, ya que este fue significativamente menor que el de Mg-Zn SiPM, sin embargo, presentó buena integridad estructural debido a la porosidad controlada. Los diagramas de Nyquist y Bode muestran una resistencia moderada con buena estabilidad en la fase capacitiva, Figura 33 y Figura 34 a. Asimismo, la combinación de silicatos y manitol parece ser prometedora y podría ser optimizada con la adición de pequeñas cantidades de fosfato para mejorar aún más la protección. Mg-Zn SiM, mantuvo su integridad en las tres réplicas que se estudiaron por sistema.

En cuanto a Mg-Zn Hx, la hexametilentetramina en el electrolito SiHx resultó en una resistencia a la corrosión de la capa de $R_{\text{corr}} = 1785 \Omega$. La capa formada fue más homogénea que la formada solo con SiP. El espesor promedio de la capa anódica fue de $10,90\mu\text{m}$

porosidad del 10.85%. Diagramas de Nyquist y Bode indican una estructura más compacta y homogénea, Figura 33 y Figura 34 b.

Por último, el sistema Mg-Zn SiP fue el que presentó el peor comportamiento electroquímico de los sistemas, obteniendo una resistencia $R_{corr} = 38 \Omega$, a pesar de tener un espesor relativamente grueso, $19,05 \mu\text{m}$. Los diagramas de Nyquist y Bode muestran baja resistencia y alta porosidad, lo que sugiere una capa menos efectiva en protección contra la corrosión y como se presentó previamente en las imágenes SEM, Figura 24, este sistema parece presentar porosidad pasante, lo que visiblemente afectó su desempeño frente a un ambiente corrosivo.

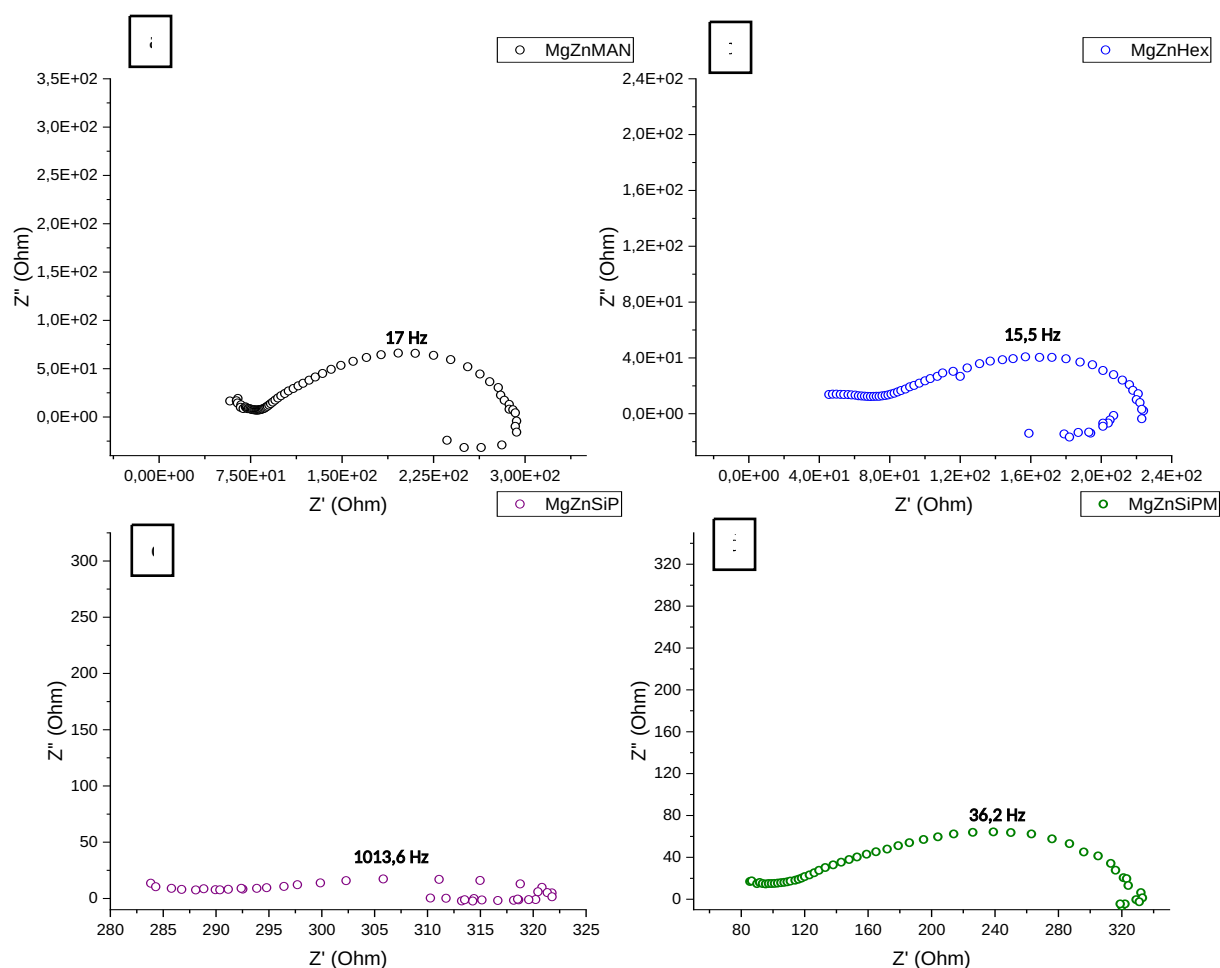


Figura 33. Impedancias electroquímicas del sistema Mg-Zn a) Mg-Zn SiM, b) Mg-Zn SiHx, c) Mg-Zn SiP y d) Mg-Zn SiPM

Tabla 12. Resistencia a la corrosión R_{corr} de los sistemas Mg-Zn, constantes de fase y frecuencia característica.

Muestra	R_{corr} (ohm)	Φ (°)	Frecuencia característica (Hz)
Mg-Zn SiM	244,9	-18,6	17
Mg-Zn SiHex	178,5	-14,6	15,5
Mg-Zn SiP	38	-3,24	1013,6
Mg-Zn SiPM	247,5	-15,1	36,2

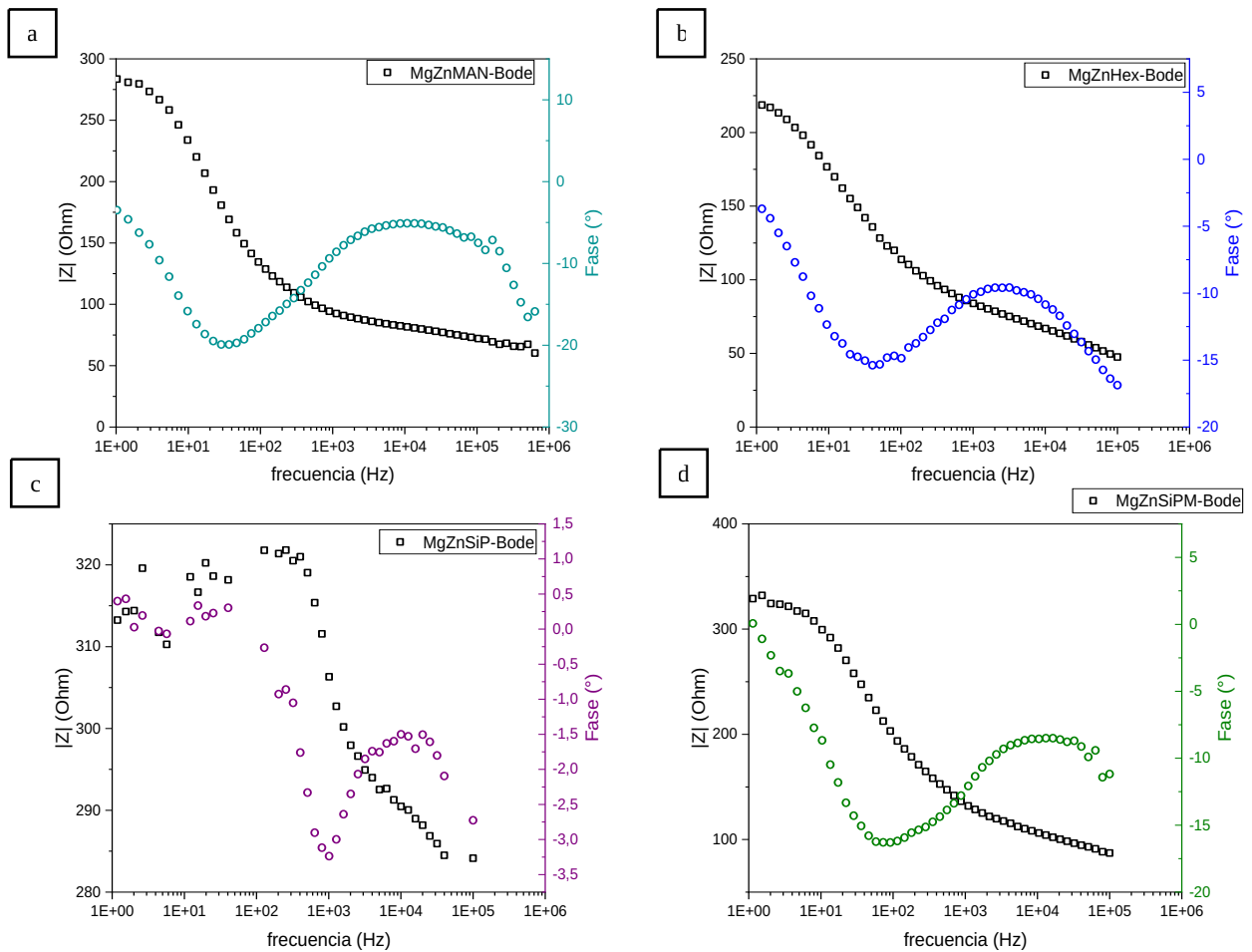


Figura 34. Diagramas de Bode de los sistemas Mg-Zn a) Mg-Zn SiM, b) Mg-Zn SiHex, c) Mg-Zn SiP y d) Mg-Zn SiPM.

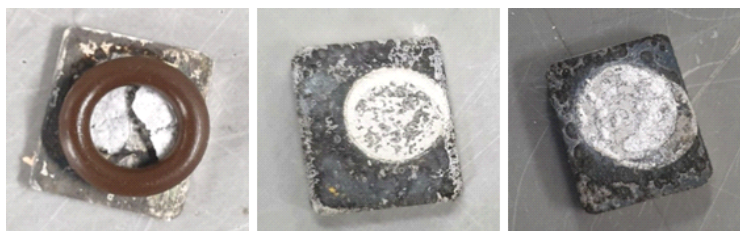


Figura 35. Sistema Mg-Zn SiPM y SiP después de pruebas electroquímicas.

En cuanto a los sistemas Mg-Zr, los que obtuvieron una mayor resistencia fueron los anodizados en SiHx y SiM, con una resistencia de $R_{corr} = 159811 \Omega$ y $R_{corr}=146766 \Omega$, respectivamente (véase Tabla 13). La combinación de Zr y hexametilentetramina resulta en recubrimientos con mejor resistencia a la corrosión. Los diagramas de Nyquist y Bode presentados en la Figura 36 y Figura 37 b indican una capa muy homogénea y densa, lo que indica que la hexametilentetramina mejora significativamente la resistencia a la corrosión gracias a la estructura densa y compacta de la capa anódica en conjunto con la modificación superficial con Zr.

En cuanto a Mg-Zr SiM, este sistema demuestra una buena sinergia entre el Zr y el manitol, ya que estos contribuyeron a obtener una capa de alta calidad, por lo que puede ser uno de los recubrimientos más prometedores en términos de resistencia a la corrosión. Los diagramas de Nyquist y Bode, Figura 36 y Figura 37 a, muestran una capa densa y con excelente protección, sin embargo, este sistema presenta un porcentaje de porosidad más alto que el sistema Mg-Zr SiHx (13,18 % y 5,68% respectivamente) por lo que esta puede ser la causa de que se haya disminuido un poco la resistencia a la corrosión en comparación con el sistema en mención.

El recubrimiento Mg-Zr SiP mostró una resistencia a la corrosión de $R_{corr} = 16397 \Omega$, superior al sistema Mg-Zn con el mismo electrolito. La adición de Zr mejoró la integridad estructural del recubrimiento. La combinación de Zr y fosfato ofrece una buena resistencia. Los diagramas de Nyquist y Bode muestran una capa más delgada pero aún efectiva, Figura 36 y Figura 37 c. Caso contrario sucedió con el sistema Mg-Zr SiPM con $R_{corr} = 3141 \Omega$, la adición de manitol mejoró la estructura del recubrimiento, pero no tanto como en el sistema Mg-Zn. Esto podría deberse a la interacción entre el Zr el P y el manitol durante la formación de la capa, lo que se evidencia también en las imágenes SEM, pues en el proceso de pulido,

hubo desprendimiento de capa en algunas zonas. En la Figura 36 y Figura 37 d, los diagramas de Nyquist y Bode muestran una fase capacitiva estable.

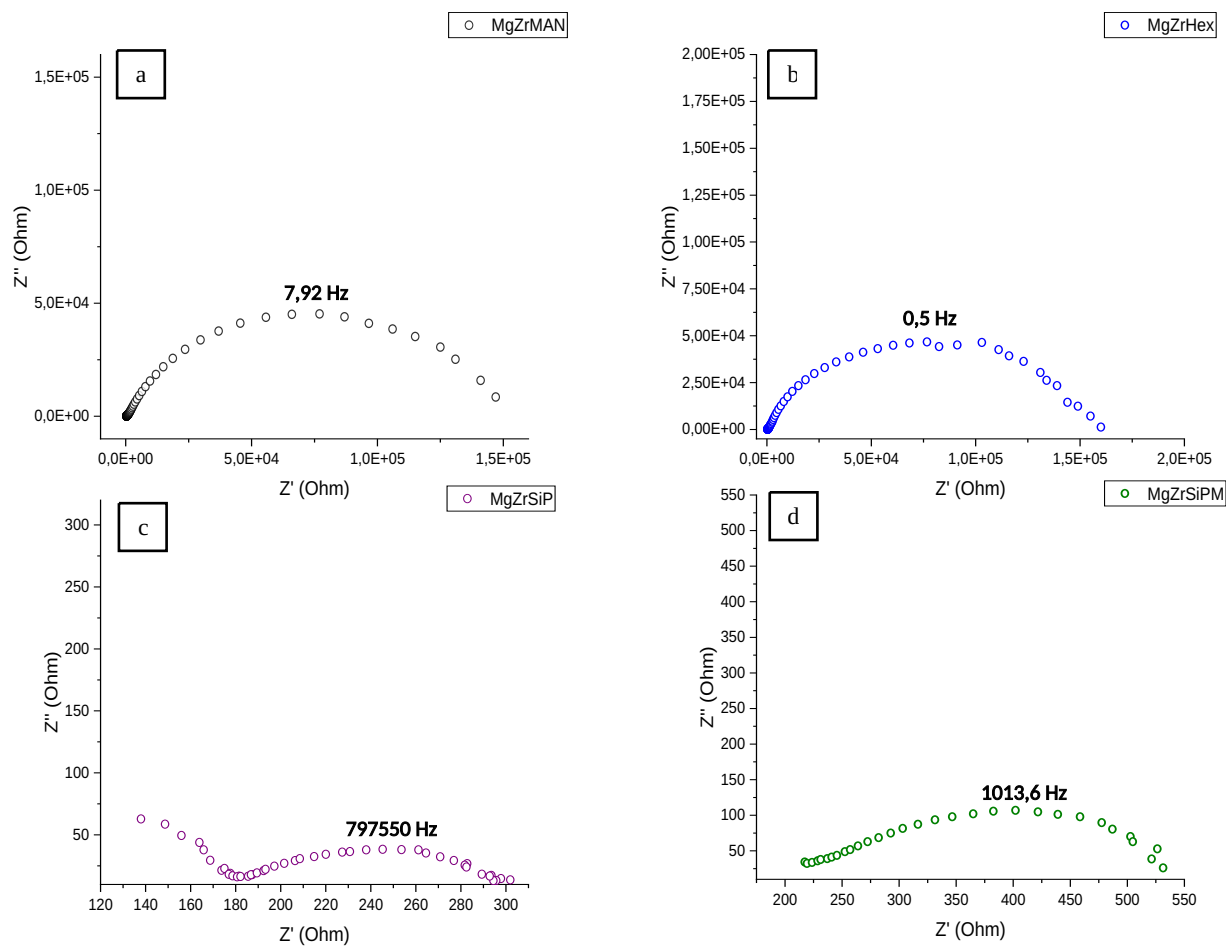


Figura 36. Impedancias de los sistemas Mg-Zr, a) Mg-Zr SiM, b) Mg-Zr SiHx, c) Mg-Zr SiP, d) Mg-Zr SiPM.

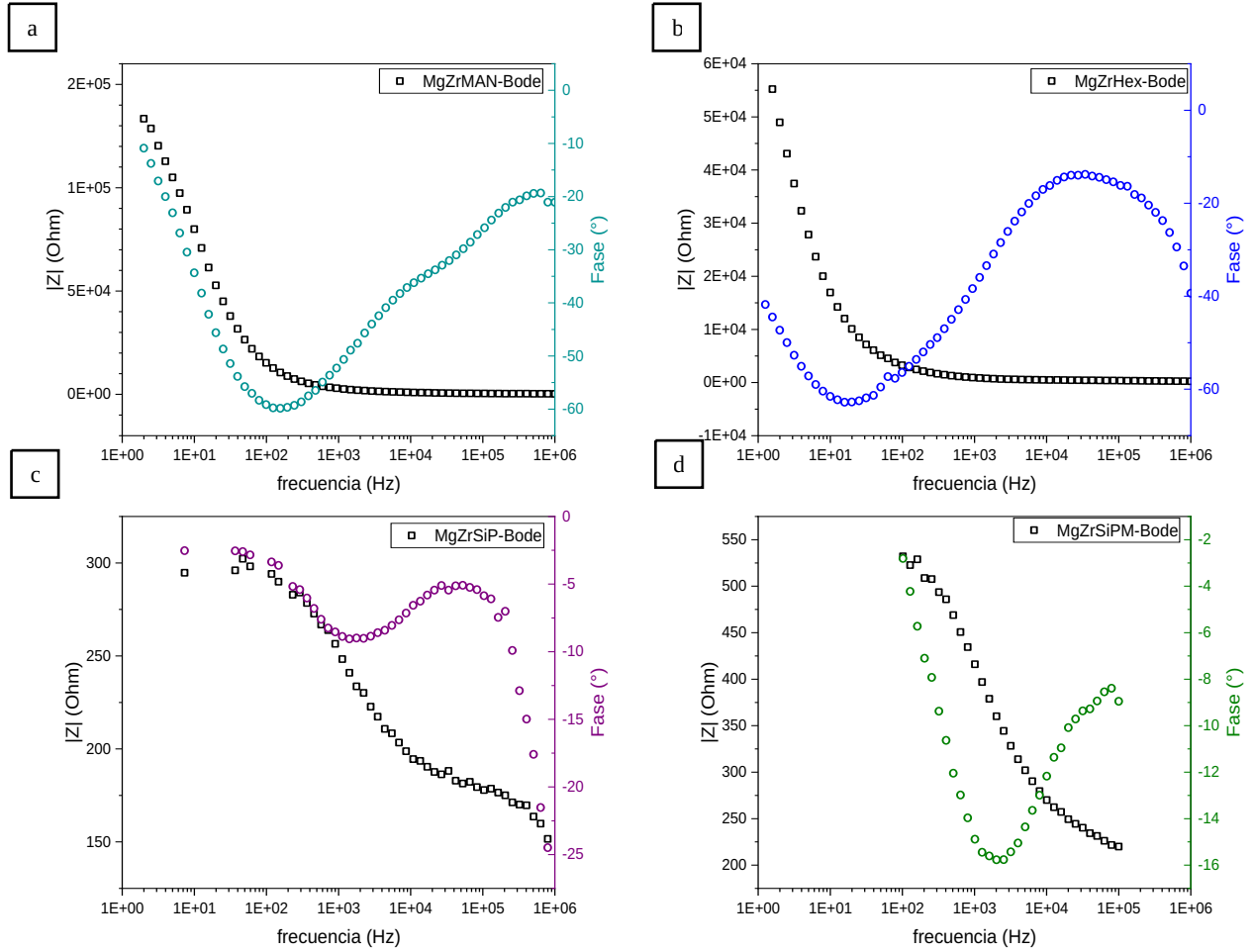


Figura 37. Diagramas de Bode de los sistemas Mg-Zr a) Mg-Zr SiM, b) Mg-Zr SiHx, c) Mg-Zr SiP y d) Mg-Zr SiPM.

Tabla 13. Resistencia a la corrosión R_{corr} de los sistemas Mg-Zr, constantes de fase y frecuencia característica.

Muestra	R_{corr} (ohm)	Φ (°)	Frecuencia característica (Hz)
Mg-Zr SiM	146766	-30,47	7,92
Mg-Zr SiHex	159811	-31,33	0,5
Mg-Zr SiP	163,97	-24,49	797550
Mg-Zr SiPM	314,1	-14,88	1013,6

6.8. Biocompatibilidad sistema Mg-Zn y Mg-Zr

Para las pruebas de biocompatibilidad se seleccionaron los sistemas Mg-Zn SiM y Mg-Zr SiM, dado que fueron los sistemas que presentaron una mayor estabilidad en el proceso de anodizado, mantuvieron su integridad física en los ensayos electroquímicos y están dentro de los sistemas que mayor R_{corr} obtuvo. De los dos, el sistema Mg-Zr SiM presenta una mayor naturaleza protectora.

6.8.1. Citotoxicidad

Se determinó la citotoxicidad indirecta de los sistemas Mg-Zn SiM y Mg-Zr SiM sobre las células C2C12, utilizando el método del MTT. Se prepararon extractos de las muestras en medio de cultivo DMEM con SFB 10% y se dejó en agitación durante 24 horas a 37°C. De forma paralela se cultivaron las células C2C12 durante 24 horas.

Pasados los tiempos de incubación, el medio de cultivo que contenía las muestras fue adicionado a las células previamente cultivadas. Se incubó durante 48 horas a 37°C, 5% CO₂. Finalizada la incubación se adicionó el MTT y luego de 4 horas de incubación a 37°C, se adicionó DMSO y se determinó la absorbancia a 570 nm en un espectrofotómetro. Los ensayos se realizaron en dos experimentos independientes y con dos replicas por ensayo. Los

resultados de citotoxicidad se presentan en la Tabla 12 y Figura 36 y se expresan como el porcentaje de viabilidad con relación a las células control no tratadas.

Tabla 14. Porcentajes de viabilidad de las células C2C12 cultivadas con los extractos de los recubrimientos y controles.

Tratamiento	% Viabilidad X ± DS
	MRC-5
Mg-Zn SiM	54.2 ± 16.7
Mg-Zr SiM	30.1 ± 13.8
DMSO 20%	31.0 ± 4.2
Control no tratado	100.0 ± 6.6

Los datos corresponden al valor promedio (X) ± la desviación estándar de dos ensayos.

El cultivo de las células con los extractos de los recubrimientos mostró porcentajes de viabilidad del 54% para los recubrimientos Mg-Zn SiM y del 30% para Mg-Zr SiM. Estos porcentajes de viabilidad confirman el efecto citotóxico de los recubrimientos sobre estas células, de acuerdo con lo observado en ensayos anteriores donde se evaluaron de forma directa. Se observa mayor efecto citotóxico de los recubrimientos Mg-Zr SiM, comparables con el control de toxicidad utilizado (DMSO 20%), donde el porcentaje de viabilidad fue del 31%.

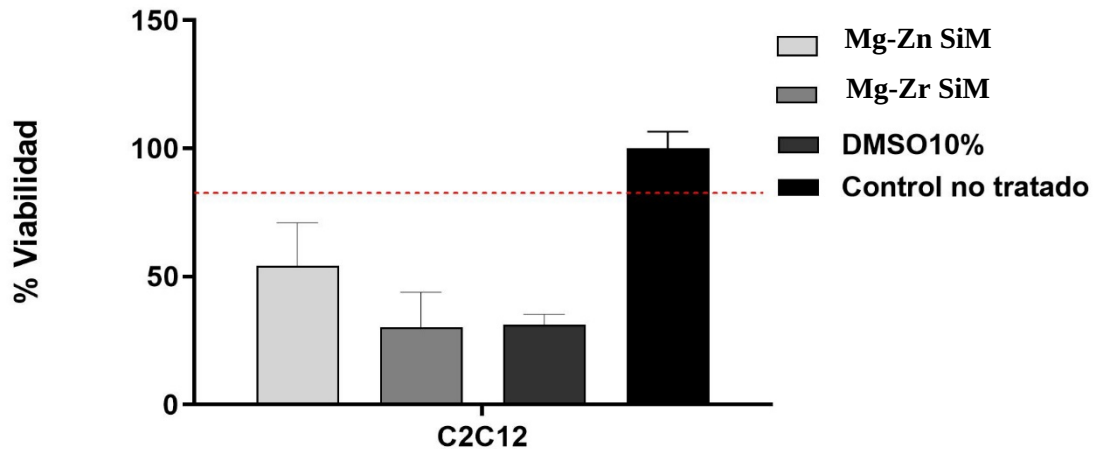


Figura 38. Efecto de los extractos de los recubrimientos en la viabilidad celular.

Las barras representan el valor promedio +/- la desviación estándar de los porcentajes de viabilidad de las células C2C12 cultivadas 48 horas con el extracto de los recubrimientos de Mg vs células cultivadas con DMSO 20% y células control sin tratamiento. Los datos corresponden al valor promedio (X) ± la desviación estándar de dos ensayos por duplicado.

6.8.2. Proliferación celular

Se determinó la proliferación indirecta de los recubrimientos de Magnesio sobre las células C2C12, utilizando el método del Alamar blue. Se prepararon extractos de las muestras en medio de cultivo DMEM con SFB 10% y se dejó en agitación durante 24 horas a 37°C. De forma paralela se cultivaron las células C2C12 durante 24 horas. Pasados los tiempos de incubación, el medio de cultivo que contenía las muestras fue adicionado a las células previamente cultivadas. Se incubó durante 72 horas a 37°C, 5% CO₂, realizando mediciones cada 24 horas. Para cada medición, se adicionó azul de alamar y después de 4 horas de incubación, se determinó la intensidad de fluorescencia. El mismo pozo de cultivo fue nuevamente incubado con el extracto de las muestras. Los porcentajes de fluorescencia fueron calculados y se presentan en la Tabla 13 y Figura 37. Los ensayos se realizaron en dos experimentos independientes y con tres replicas por ensayo.

Tabla 15. Efecto del extracto de los recubrimientos de Mg en la proliferación de células C2C12 vs células control sin tratamiento.

Tiempo (Horas)	% Proliferación		
	Mg-Zn SiM	Mg-Zr SiM	Control no tratado
24	79.65 ± 8.29	12.62 ± 2.11	100.0 ± 3,3
48	13.04 ± 1.70	9.22 ± 2.52	100.0 ± 1.7
72	13.91 ± 1.37	11.23 ± 2.00	100.0 ± 2.2

Los datos representan los valores promedio \pm la desviación estándar de los porcentajes de proliferación obtenidos para cada muestra. Los datos corresponden al valor promedio (X) \pm la desviación estándar de dos ensayos.

Las mediciones realizadas a diferentes tiempos permitieron establecer que los extractos de los recubrimientos de Mg afectaron la proliferación celular. A las 24 horas, el porcentaje de proliferación de las células tratadas con el extracto del recubrimiento Mg-Zn fue del 79%, en las siguientes mediciones (48 y 72 horas) se encontraron porcentajes de proliferación del 13%. En las células cultivadas con los extractos de los recubrimientos de Mg-Zr se observó que durante todas las mediciones los porcentajes de viabilidad fueron entre el 9 y 12%.

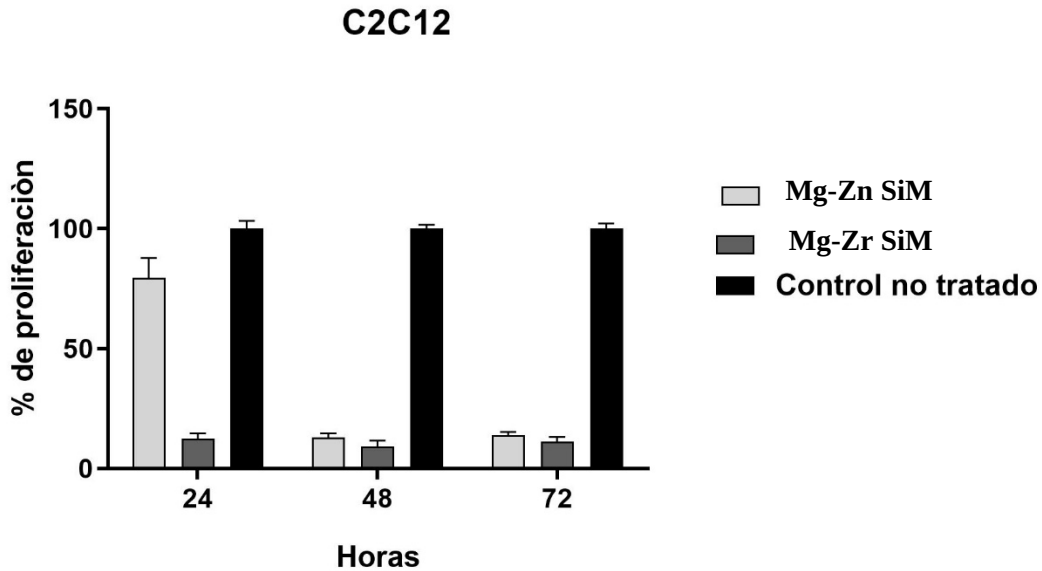


Figura 39. Efecto del extracto de los recubrimientos de Mg en la proliferación de células C2C12 vs células control no tratadas.

Los datos representan los valores promedio \pm la desviación estándar de los porcentajes de proliferación obtenidas para cada muestra, en dos ensayos.

6.8.3. Adhesión celular

La adhesión de las células C2C12 a los recubrimientos fue observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Las células fueron cultivadas sobre las muestras en medio de cultivo DMEM con SFB 10%, durante 24 horas a 37°C y 5% CO₂. Pasado el tiempo de incubación se realizó el proceso de fijación para su observación por SEM. El ensayo se realizó en un experimento por duplicado. Los resultados se muestran en la Figura 38. En las muestras no se observó la presencia de células adheridas a los recubrimientos.

Estos resultados biológicos no fueron los esperados pues, según varios estudios, tanto el Zn [48], [49], [83], como el Zr [62], [63], [84], [85] y el Mg son materiales biocompatibles. Sin embargo, es bien sabido que el Mg es uno de los metales más electronegativos de la serie galvánica [86], por lo cual, este tiende a oxidarse en cualquier medio sea biológico o no, por lo tanto, el Mg, a pesar de que es un material usado en el campo biológico, nunca puede ser

utilizado desnudo [9]. Los recubrimientos del magnesio deben ser perfectos, pues, cualquier defecto donde quede expuesto Mg, tendrá un comportamiento anódico con un área muy pequeña y la zona del recubrimiento tendrá un comportamiento más noble, comportándose como cátodo. Cuando esto ocurre, la relación de área anódica y área catódica es muy desfavorable, haciendo que la corrosión en la zona de defectos se vea más acelerada.

El comportamiento citotóxico se puede atribuir al método de aislamiento de ambos sistemas, pues se evidenció que el método de aislamiento no fue el mejor, dado que en los bordes donde limita la resina con el material no quedaron completamente aislados del medio, Figura 39. El sistema Mg-Zr presentó una mayor citotoxicidad con respecto al Mg-Zn, debido a que el Zr es un material más noble que el Zn, generando una mayor diferencia de potencial en el par galvánico y a su vez haciendo que el Mg se degrade con una mayor velocidad. Esta mayor disolución de Mg tiene un mayor efecto en la citotoxicidad del material.

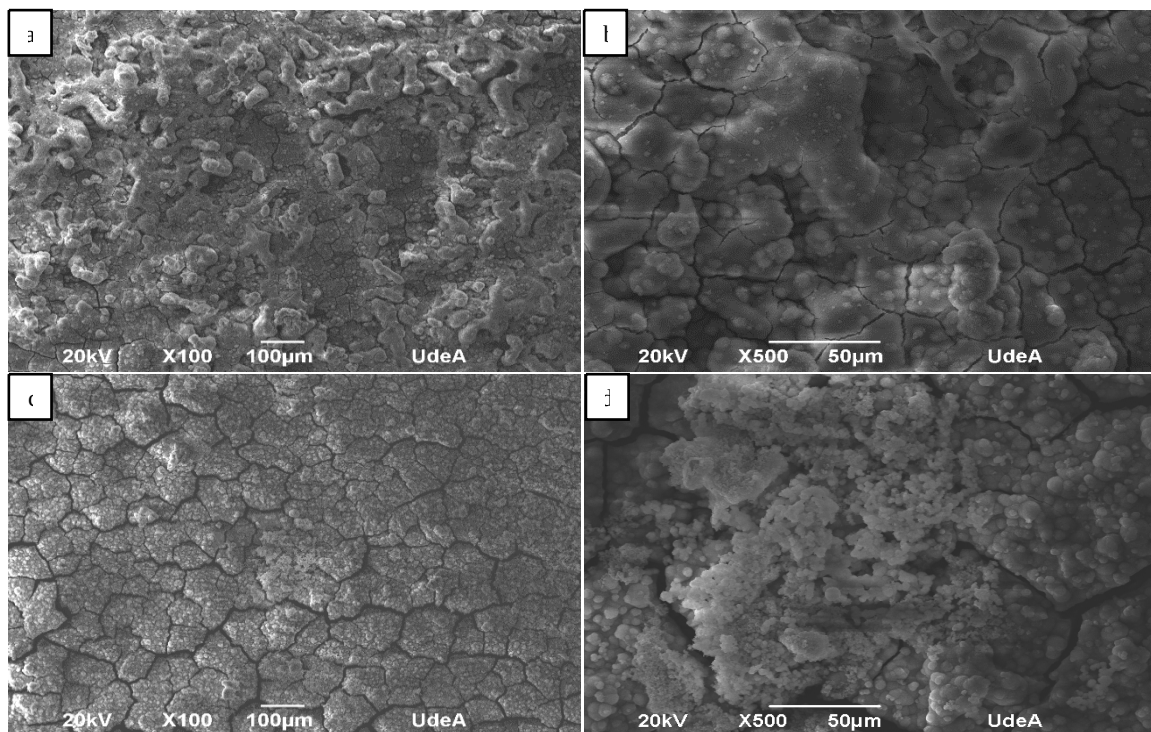


Figura 40. Imágenes SEM del ensayo de adhesión celular, a) y b) Mg-Zn, c) y d) Mg-Zr.

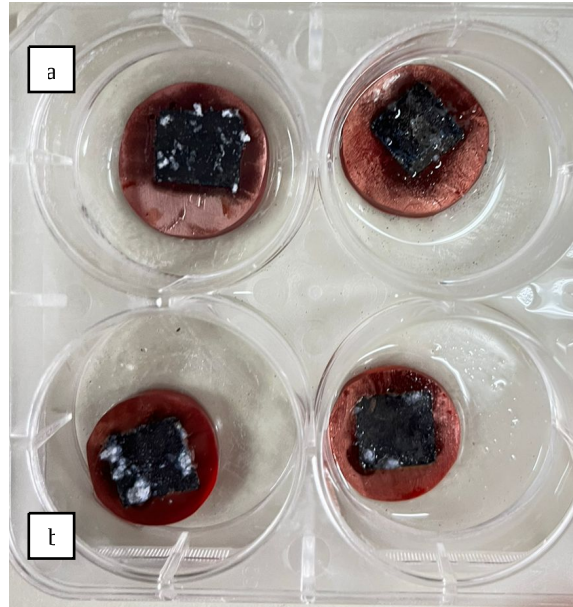


Figura 41. Muestras recubiertas en resina después de pruebas biológicas, a) Mg-Zr SiM, b) Mg-Zn SiM.

7. Posibles razones para los resultados obtenidos

7.1. Limitaciones de las técnicas de recubrimientos PVD y anodizado

A pesar de que los procesos de deposición, tanto de Zn como de Zr, fueron muy rigurosos, con los equipos de laboratorio sólo es posible modificar una sola cara de los sustratos. Esto hace que el proceso de anodizado y los ensayos biológicos tengan un mayor inconveniente para llevarse a cabo. Se optó por realizar el proceso de anodizado de toda la cara modificada por PVD, con el fin de evitar al máximo problemas en los ensayos biológicos. Las caras del Mg no modificadas, se cubrieron con resina epoxica de muy alta calidad, sin embargo, el proceso de anodizado alcanza muy altas temperaturas, lo que afectó la integridad de la resina y así facilitando muy probablemente puntos de corrosión, volviendo el sistema citotóxico.

7.2. Heterogeneidad en la Formación de Intermetálicos

La formación no uniforme de la capa intermetálica de Mg-Zn resultó en zonas con diferentes composiciones que podrían haber afectado negativamente la biocompatibilidad, generando la posibilidad de que existan pares galvánicos debido a algún defecto de la capa anódica.

8. CONCLUSIONES

1. La evaporación térmica de Zn sobre Mg seguida de un tratamiento térmico permitió la formación de una capa intermetálica de Mg-Zn. Sin embargo, la formación de intermetálicos no fue homogénea, presentando zonas con diferentes concentraciones de Zn y Mg, lo que podría haber afectado negativamente la uniformidad y, por ende, la biocompatibilidad del recubrimiento final.
2. Se logró la deposición de una capa nanométrica de Zr sobre Mg utilizando la técnica de magnetron sputtering. Las condiciones óptimas de deposición se encontraron ajustando la potencia y el tiempo de deposición, logrando un espesor promedio de 20 nm. La capa de Zr mostró cobertura uniforme, según EDS.
3. Se determinaron los parámetros óptimos de anodizado en modo galvanostático, con una densidad de corriente de 52,8 mA/cm² y un voltaje máximo de 500 V. Se utilizaron electrolitos a base de silicatos y fosfatos, además de aditivos como manitol y hexametilentetramina. La estabilidad del proceso y la calidad de las capas formadas variaron dependiendo del electrolito y aditivos utilizados. El tipo de electrolito empleado en el anodizado tiene una mayor influencia en la morfología del recubrimiento anódico que las modificaciones en la superficie del Mg, pues las morfologías presentadas en ambos sistemas anodizados con los mismos electrolitos fueron similares.
4. Las modificaciones superficiales del Mg con capas de Zn y Zr influyeron en las propiedades morfológicas y electroquímicas de las capas anódicas formadas. Las capas

formadas en electrolitos de silicatos mostraron ser más compactas y homogéneas. La adición de Zr mejoró la integridad estructural de las capas.

5. El sistema Mg-Zr generó muchas más altas resistencias con respecto al sistema Mg-Zn en todos los electrolitos, siendo este un material prometedor para la mejora de la resistencia a la corrosión del Mg. La combinación de Zr y Si en el electrolito para la formación de recubrimientos anódicos sobre Mg puede resultar en capas más uniformes, densas y con menor porosidad. La adición de Zr mejora la integridad estructural del recubrimiento, mientras que el Si contribuye a la estabilidad química. Estos factores combinados pueden proporcionar una mejor protección contra la corrosión. Los análisis de los diagramas de Nyquist y Bode y los resultados de resistencia a la corrosión muestran que los sistemas Mg-Zr, especialmente aquellos con electrolitos que incluyen hexametilentetramina o manitol, ofrecen una protección superior contra la corrosión. La inclusión de aditivos orgánicos como el manitol y la hexametilentetramina optimizan la homogeneidad y reducen la porosidad, proporcionando recubrimientos más efectivos para aplicaciones biomédicas.
6. Con respecto al método de fabricación, se evidenció que los procesos de deposición física (PVD) no son los más adecuados porque por su configuración no es posible recubrir toda la pieza, lo cual facilita la aparición de sitios mal recubiertos en los límites de las zonas modificadas, en donde se configuran pares galvánicos que producen una rápida disolución del magnesio. Para una óptima caracterización y evaluación, lo mejor es contar con un método de modificación superficial capaz de recubrir toda la superficie del sustrato.
7. Aunque no se logró una mejora significativa en la biocompatibilidad del Mg mediante los recubrimientos desarrollados, en gran parte debido a los inconvenientes mencionados en el numeral anterior, el estudio proporcionó información valiosa sobre los efectos de diferentes parámetros y modificaciones superficiales. Se identificaron las áreas que

requieren optimización y se establecieron las bases para futuras investigaciones en el desarrollo de recubrimientos biocompatibles para aplicaciones biomédicas.

9. TRABAJO FUTURO

- ❖ Evaluar la fabricación de los materiales Mg-Zn y Mg-Zr por medio de procesos químicos. En el caso del Zn es posible hacer este tipo de recubrimientos sobre Mg por medio de procesos electroless [87], [88]. En cuanto al Zr, se puede analizar la posibilidad de hacer el recubrimiento por medio de procesos CVD [89].
- ❖ Evaluar el comportamiento de la corrosión por medio de evolución de hidrógeno con las piezas completamente recubiertas.
- ❖ Analizar su comportamiento biológico con piezas totalmente recubiertas.
- ❖ Analizar muestras con osteoblastos, con el fin de evaluar su comportamiento en células óseas.
- ❖ Dadas las resistencias obtenidas con respecto al sistema Mg-Zr, analizar posibles aplicaciones automovilísticas o aeronáuticas.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Dong, *Surface engineering of light alloys*, 1st ed. Washington, DC: Woodhead Publishing Limited, 2010. doi: 10.1533/9781845699451.
- [2] H. Liu *et al.*, “Review of the atmospheric corrosion of magnesium alloys,” *J Mater Sci Technol*, vol. 35, no. 9, pp. 2003–2016, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.JMST.2019.05.001.
- [3] D. J. Stratford, “Magnesium and Its Alloys,” *Lightweight and Sustainable Materials for Automotive Applications*, no. 20, pp. 329–368, 2017, doi: 10.1201/9781315152967-10.

- [4] J. R. Deepak, T. Arunkumar, S. V. S. D. Ravipati, and S. S. S. K. S. Varma, “XRD investigation of biodegradable magnesium rare earth alloy,” *Mater Today Proc*, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2021.05.542.
- [5] D. Thirumalaikumarasamy, K. Shanmugam, and V. Balasubramanian, “Corrosion performance of atmospheric plasma sprayed alumina coatings on AZ31B magnesium alloy under immersion environment,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 2, no. 4, pp. 403–415, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.JASCER.2014.08.006.
- [6] F. Witte, “Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review,” *Acta Biomater*, vol. 23, no. S, pp. S28–S40, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2015.07.017.
- [7] G. Uppal, A. Thakur, A. Chauhan, and S. Bala, “Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration – A review,” *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 2, pp. 356–386, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.JMA.2021.08.017.
- [8] G. Manivasagam and S. Suwas, “Biodegradable Mg and Mg based alloys for biomedical implants,” <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000500>, vol. 30, no. 5, pp. 515–520, 2014, doi: 10.1179/1743284713Y.0000000500.
- [9] J. Walker, S. Shadanbaz, T. B. F. Woodfield, M. P. Staiger, and G. J. Dias, “Magnesium biomaterials for orthopedic application: a review from a biological perspective,” *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 102, no. 6, pp. 1316–1331, 2014, doi: 10.1002/JBM.B.33113.
- [10] “New BIOTRONIK DREAMS Bioabsorbable Metal Drug Eluting Coronary Scaffold in First Patient | Medgadget.” Accessed: Oct. 10, 2021. [Online]. Available: <https://www.medgadget.com/2013/10/biotronik-dreams.html>
- [11] X. N. Gu, X. H. Xie, N. Li, Y. F. Zheng, and L. Qin, “In vitro and in vivo studies on a Mg–Sr binary alloy system developed as a new kind of biodegradable metal,” *Acta Biomater*, vol. 8, no. 6, pp. 2360–2374, Jul. 2012, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2012.02.018.
- [12] Transluminal Technologies, “Veloxcd.” Accessed: Oct. 10, 2021. [Online]. Available: <https://transluminal.net/products/veloxcd/>
- [13] R. B. Heimann, “Magnesium alloys for biomedical application: Advanced corrosion control through surface coating,” *Surf Coat Technol*, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126521.
- [14] M. Shahin, K. Munir, C. Wen, and Y. Li, “Magnesium matrix nanocomposites for orthopedic applications: A review from mechanical, corrosion, and biological perspectives,” 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.06.007.
- [15] L. Tan *et al.*, “Loss of mechanical properties in vivo and bone–implant interface strength of AZ31B magnesium alloy screws with Si-containing coating,” *Acta Biomater*, vol. 10, no. 5, pp. 2333–2340, May 2014, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2013.12.020.
- [16] W. Groot, J. van Krieken, O. Sliekersl, and S. de Vos, “Production and purification of lactic acid and lactide,” in *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing*,

Applications, and End of Life, 2nd ed., A. Auras, Rafael, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, Eds., John Wiley & Sons, Ltd, 2022, pp. 1–18. doi: 10.1002/9781119767480.CH1.

- [17] C. DI MARIO *et al.*, “Drug-Eluting Bioabsorbable Magnesium Stent,” *J Interv Cardiol*, vol. 17, no. 6, pp. 391–395, Dec. 2004, doi: 10.1111/j.1540-8183.2004.04081.x.
- [18] A. Atrens, M. Liu, N. I. Z. Abidin, and G. L. Song, “Corrosion of magnesium (Mg) alloys and metallurgical influence,” *Corrosion of Magnesium Alloys*, pp. 117–165, Jan. 2011, doi: 10.1533/9780857091413.2.117.
- [19] H. Westengen, “Magnesium Alloys: Properties and Applications,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 4746–4753, Jan. 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00828-7.
- [20] D. Noviana, D. Paramitha, M. F. Ulum, and H. Hermawan, “The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats,” *J Orthop Translat*, vol. 5, pp. 9–15, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.JOT.2015.08.003.
- [21] G. E. J. Poinern, S. Brundavanam, and D. Fawcett, “Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant,” *Am J Biomed Eng*, vol. 2012, no. 6, pp. 218–240, 2012, doi: 10.5923/j.ajbe.20120206.02.
- [22] G. L. Song, “Corrosion behavior of magnesium alloys and protection techniques,” *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*, pp. 3–39, Jan. 2010, doi: 10.1533/9781845699451.1.3.
- [23] G. E. J. Poinern, S. Brundavanam, and D. Fawcett, “Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant,” *Am J Biomed Eng*, vol. 2012, no. 6, pp. 218–240, 2012, doi: 10.5923/j.ajbe.20120206.02.
- [24] R. Chalisgaonkar, “Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys – A review,” *Mater Today Proc*, vol. 26, pp. 1060–1071, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.02.211.
- [25] G. Song, B. Johannesson, S. Hapugoda, and D. StJohn, “Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc,” *Corros Sci*, vol. 46, no. 4, pp. 955–977, Apr. 2004, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00190-2.
- [26] K. Kumar, A. Das, and S. B. Prasad, “Recent developments in biodegradable magnesium matrix composites for orthopaedic applications: A review based on biodegradability, mechanical and biocompatibility perspective,” *Mater Today Proc*, vol. 44, pp. 2038–2042, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.12.133.
- [27] G. S. Frankelt, “Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors ,” *J Electrochem Soc*, vol. 145, no. 6, Jun. .

- [28] S. Zhang *et al.*, “Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial,” *Acta Biomater*, vol. 6, no. 2, pp. 626–640, Feb. 2010, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2009.06.028.
- [29] L. Xu, E. Zhang, D. Yin, S. Zeng, and K. Yang, “In vitro corrosion behaviour of Mg alloys in a phosphate buffered solution for bone implant application,” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2007 19:3, vol. 19, no. 3, pp. 1017–1025, Aug. 2007, doi: 10.1007/S10856-007-3219-Y.
- [30] M. I. Jamesh, G. Wu, Y. Zhao, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek, and P. K. Chu, “Effects of zirconium and oxygen plasma ion implantation on the corrosion behavior of ZK60 Mg alloy in simulated body fluids,” *Corros Sci*, vol. 82, pp. 7–26, May 2014, doi: 10.1016/J.CORSCI.2013.11.044.
- [31] Y. Song, D. Shan, and E. H. Han, “Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93,” *J Mater Sci Technol*, vol. 33, no. 9, pp. 954–960, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.JMST.2017.01.014.
- [32] F. Witte *et al.*, “In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 7, pp. 1013–1018, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.07.037.
- [33] Y. Song, D. Shan, and E. H. Han, “Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93,” *J Mater Sci Technol*, vol. 33, no. 9, pp. 954–960, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.JMST.2017.01.014.
- [34] H. Hornberger, S. Virtanen, and A. R. Boccaccini, “Biomedical coatings on magnesium alloys-A review,” 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2012.04.012.
- [35] H. Dong, *Surface engineering of light alloys*, 1st ed. Washington, DC: Woodhead Publishing Limited, 2010. doi: 10.1533/9781845699451.
- [36] D. M. Mattox, “Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering),” in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew Publishing, 2010, pp. 237–286. doi: 10.1016/B978-0-8155-2037-5.00007-1.
- [37] N. Ozkucur, C. Wetzel, F. Hollstein, E. Richter, R. H. W. Funk, and T. K. Monsees, “Physical vapor deposition of zirconium or titanium thin films on flexible polyurethane highly support adhesion and physiology of human endothelial cells,” *J Biomed Mater Res A*, vol. 89A, no. 1, pp. 57–67, Apr. 2009, doi: 10.1002/JBM.A.32003.
- [38] D. M. Mattox, “Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition,” in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew Publishing, 2010, pp. 195–235. doi: 10.1016/B978-0-8155-2037-5.00006-X.
- [39] Y. Su, G. Li, and J. Lian, “A chemical conversion hydroxyapatite coating on AZ60 magnesium alloy and its electrochemical corrosion behaviour,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, no. 11, pp. 11497–11511, 2012.

- [40] L. Mao, G. Yuan, J. Niu, Y. Zong, and W. Ding, "In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy by hydrofluoric acid treatment," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 1, pp. 242–250, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.MSEC.2012.08.036.
- [41] G. Y. Liu, S. Tang, D. Li, and J. Hu, "Self-adjustment of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium and its influence on the corrosion behaviour in simulated body fluids," *Corros Sci*, vol. 79, pp. 206–214, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.CORSCI.2013.11.011.
- [42] N. Kröger, A. Kopp, M. Staudt, M. Rusu, A. Schuh, and E. A. Liehn, "Hemocompatibility of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated Mg-RE and Mg-Zn-Ca alloys for vascular scaffold applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 92, pp. 819–826, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.MSEC.2018.07.031.
- [43] M. Echeverry-Rendon, V. Duque, D. Quintero, M. C. Harmsen, and F. Echeverria, "Novel coatings obtained by plasma electrolytic oxidation to improve the corrosion resistance of magnesium-based biodegradable implants," *Surf Coat Technol*, vol. 354, pp. 28–37, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.007.
- [44] S. Nezamdoust, D. Seifzadeh, and A. Habibi-Yangjeh, "Nanodiamond incorporated sol–gel coating for corrosion protection of magnesium alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 30, no. 6, pp. 1535–1549, Jun. 2020, doi: 10.1016/S1003-6326(20)65317-1.
- [45] L. Li, J. Gao, and Y. Wang, "Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid," *Surf Coat Technol*, vol. 185, no. 1, pp. 92–98, Jul. 2004, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2004.01.004.
- [46] N. Sezer, Z. Evis, and M. Koç, "Additive manufacturing of biodegradable magnesium implants and scaffolds: Review of the recent advances and research trends," *Journal of Magnesium and Alloys*, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.09.014.
- [47] H. Kuwahara, Y. Al-Abdullat, N. Mazaki, S. Tsutsumi, and T. Aizawa, "Precipitation of Magnesium Apatite on Pure Magnesium Surface during Immersing in Hank's Solution," *Mater Trans*, vol. 42, no. 7, pp. 1317–1321, 2001, doi: 10.2320/MATERTRANS.42.1317.
- [48] P. K. Bowen, J. Drelich, and J. Goldman, "Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 18, pp. 2577–2582, May 2013, doi: 10.1002/adma.201300226.
- [49] J. Ma, N. Zhao, and D. Zhu, "Endothelial Cellular Responses to Biodegradable Metal Zinc," *ACS Biomater Sci Eng*, vol. 1, no. 11, pp. 1174–1182, Nov. 2015, doi: 10.1021/acsbiomaterials.5b00319.
- [50] J. H. La, S. Y. Lee, and S. J. Hong, "Synthesis of Zn–Mg coatings using unbalanced magnetron sputtering and their corrosion resistance," *Surf Coat Technol*, vol. 259, no. PA, pp. 56–61, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2014.07.006.

- [51] Y. He *et al.*, “Biocompatibility of bio-Mg-Zn alloy within bone with heart, liver, kidney and spleen,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 54, no. 3, pp. 484–491, Feb. 2009, doi: 10.1007/S11434-009-0080-Z/METRICS.
- [52] Y. He *et al.*, “Biocompatibility of magnesium-zinc alloy in biodegradable orthopedic implants,” *Int J Mol Med*, vol. 28, no. 3, pp. 343–348, Sep. 2011, doi: 10.3892/ijmm.2011.707.
- [53] H. X. Wang, S. K. Guan, X. Wang, C. X. Ren, and L. G. Wang, “In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process,” *Acta Biomater*, vol. 6, no. 5, pp. 1743–1748, May 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
- [54] C. Yang *et al.*, “A zinc-doped coating prepared on the magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation for corrosion protection,” *Surf Coat Technol*, vol. 433, p. 128148, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2022.128148.
- [55] M. Shahin, C. Wen, K. Munir, and Y. Li, “Mechanical and corrosion properties of graphene nanoplatelet-reinforced Mg-Zr and Mg-Zr-Zn matrix nanocomposites for biomedical applications,” *Journal of Magnesium and Alloys*, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.JMA.2021.05.011.
- [56] Y. He *et al.*, “Biocompatibility of magnesium-zinc alloy in biodegradable orthopedic implants,” *Int J Mol Med*, vol. 28, no. 3, pp. 343–348, Sep. 2011, doi: 10.3892/ijmm.2011.707.
- [57] Y. He *et al.*, “Biocompatibility of bio-Mg-Zn alloy within bone with heart, liver, kidney and spleen,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 54, no. 3, pp. 484–491, Feb. 2009, doi: 10.1007/S11434-009-0080-Z/METRICS.
- [58] S. X. Yu, R. J. Zhang, Y. F. Tang, Y. L. Ma, and W. C. Du, “Composition and performance of nanostructured zirconium titanium conversion coating on aluminum-magnesium alloys,” *J Nanomater*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/594273.
- [59] A. G. Sanchez, M. Katunar, and S. Ceré, “Structural characteristics and barrier properties of anodic zirconium oxides for biomedical applications,” in *Nanostructured Anodic Metal Oxides*, Elsevier, 2020, pp. 321–347. doi: 10.1016/B978-0-12-816706-9.00010-8.
- [60] Suyalatu *et al.*, “Microstructure and magnetic susceptibility of as-cast Zr-Mo alloys,” *Acta Biomater*, vol. 6, no. 3, pp. 1033–1038, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2009.09.013.
- [61] N. Ozkucur, C. Wetzel, F. Hollstein, E. Richter, R. H. W. Funk, and T. K. Monsees, “Physical vapor deposition of zirconium or titanium thin films on flexible polyurethane highly support adhesion and physiology of human endothelial cells,” *J Biomed Mater Res A*, vol. 89A, no. 1, pp. 57–67, Apr. 2009, doi: 10.1002/JBM.A.32003.

- [62] J. Han, D. Thierry, and K. Ogle, “Zr-based conversion coating on Zn and Zn-Al-Mg alloy coating: Understanding the accelerating effect of Cu(II) and NO₃⁻,” *Surf Coat Technol*, vol. 402, p. 126236, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2020.126236.
- [63] A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali, M. K. Keshavarz, and K. Babaei, “Surface characterization of bioceramic coatings on Zr and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, p. 101283, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101283.
- [64] D. M. Mattox, “Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition,” in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew Publishing, 2010, pp. 195–235. doi: 10.1016/B978-0-8155-2037-5.00006-X.
- [65] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2nd ed. Elsevier Inc., 2010.
- [66] B. L. Jiang and Y. M. Wang, “Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys,” in *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*, Woodhead Publishing, 2010, pp. 110–154. doi: 10.1533/9781845699451.2.110.
- [67] G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, and Y. Li, “The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl,” *Corros Sci*, vol. 39, no. 5, pp. 855–875, May 1997, doi: 10.1016/S0010-938X(96)00172-2.
- [68] Hanshan. Dong, *Surface engineering of light alloys : aluminium, magnesium and titanium alloys*, vol. 1. Washington, DC: CRC Press, 2010.
- [69] A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali, K. Babaei, M. Nouri, M. K. Keshavarz, and M. Kaseem, “A review of effective strides in amelioration of the biocompatibility of PEO coatings on Mg alloys,” *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 9, pp. 2354–2383, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.JMA.2022.09.002.
- [70] A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. U. Kainer, “Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy,” *Surf Coat Technol*, vol. 202, no. 15, pp. 3513–3518, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2007.12.033.
- [71] Y. Gu, S. Bandopadhyay, C. F. Chen, Y. Guo, and C. Ning, “Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid,” *J Alloys Compd*, vol. 543, pp. 109–117, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2012.07.130.
- [72] N. Sezer, Z. Evis, and M. Koç, “Additive manufacturing of biodegradable magnesium implants and scaffolds: Review of the recent advances and research trends,” *Journal of Magnesium and Alloys*, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.09.014.

- [73] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, and J. Sankar, “Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants,” *Acta Biomaterialia*, vol. 10, no. 11. Elsevier Ltd, pp. 4561–4573, Nov. 01, 2014. doi: 10.1016/j.actbio.2014.07.005.
- [74] R. B. Heimann, “Magnesium alloys for biomedical application: Advanced corrosion control through surface coating,” *Surface & Coatings Technology*, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126521.
- [75] J. Wang, W. Zheng, G. Xu, J. Llorca, and Y. Cui, “High-throughput extraction of the anisotropic interdiffusion coefficients in hcp Mg–Al alloys,” *J Alloys Compd*, vol. 805, pp. 237–246, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2019.07.084.
- [76] X. Gao and J. F. Nie, “Structure and thermal stability of primary intermetallic particles in an Mg–Zn casting alloy,” *Scr Mater*, vol. 57, no. 7, pp. 655–658, Oct. 2007, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2007.06.005.
- [77] J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, and W. Dietzel, “Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes,” *Electrochim Acta*, vol. 54, no. 14, pp. 3842–3850, May 2009, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2009.02.004.
- [78] Y. Gao, A. Yerokhin, and A. Matthews, “DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies,” *Surf Coat Technol*, vol. 234, pp. 132–142, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2012.11.035.
- [79] Y. Ge, B. Jiang, M. Liu, C. Wang, and W. Shen, “Preparation and characterization of the micro-arc oxidation composite coatings on magnesium alloys,” *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 2, no. 4, pp. 309–316, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.JMA.2014.11.006.
- [80] M. Mohedano, B. Mingo, H. Mora-Sánchez, E. Matykina, and R. Arrabal, “Effects of pre-anodizing and phosphates on energy consumption and corrosion performance of PEO coatings on AA6082,” *Surf Coat Technol*, vol. 409, p. 126892, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.126892.
- [81] L. Cai *et al.*, “Advances in bioorganic molecules inspired degradation and surface modifications on Mg and its alloys,” *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 3, pp. 670–688, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JMA.2022.02.005.
- [82] Q. Cai, L. Wang, B. Wei, and Q. Liu, “Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes,” *Surf Coat Technol*, vol. 200, no. 12–13, pp. 3727–3733, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2005.05.039.
- [83] X. Qu *et al.*, “Serum zinc levels and multiple health outcomes: Implications for zinc-based biomaterials,” *Bioact Mater*, vol. 5, no. 2, pp. 410–422, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.BIOACTMAT.2020.03.006.

- [84] W. Zhou, X. Sun, Y. Tsutsumi, N. Nomura, and T. Hanawa, "Bioinspired low-magnetic Zr alloy with high strength and ductility," *Scr Mater*, vol. 199, p. 113856, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2021.113856.
- [85] L. Mao, H. Zhu, L. Chen, H. Zhou, G. Yuan, and C. Song, "Enhancement of corrosion resistance and biocompatibility of Mg-Nd-Zn-Zr alloy achieved with phosphate coating for vascular stent application," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 6409–6419, May 2020, doi: 10.1016/J.JMRT.2020.04.024.
- [86] "G82 Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance." Accessed: Jun. 13, 2023. [Online]. Available: <https://www.astm.org/g0082-98r21e01.html>
- [87] N. Kanani, "Chapter 2 - Materials that can be Electroplated," *Electroplating*, pp. 21–53, Jan. 2004, doi: 10.1016/B978-185617451-0/50002-6.
- [88] N. Kanani, "Chapter 4 - Processes for the Deposition of Metallic CoatingsProcesses for the Deposition of Metallic Coatings," in *Electroplating*, Elsevier, 2004, pp. 87–140. doi: 10.1016/B978-185617451-0/50004-X.
- [89] B. W. Lamm and D. J. Mitchell, "Chemical Vapor Deposition of Zirconium Compounds: A Review," *Coatings 2023, Vol. 13, Page 266*, vol. 13, no. 2, p. 266, Jan. 2023, doi: 10.3390/COATINGS13020266.