



# EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

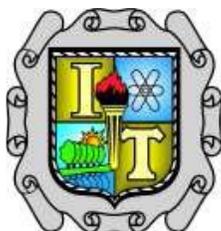


TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Saltillo

## INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

### DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE  
PROPIEDADES FÍSICAS, MECÁNICAS Y BIOACTIVAS DE  
COMPOSITOS DE MAGNESIO REFORZADO CON PARTÍCULAS DE  
 $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaSiO}_3$ ”**

**TESIS**

QUE PRESENTA:

**ING. ANDREA SÁNCHEZ ARROYO**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

DIRIGIDA POR:

**Dr. Mario Rodríguez Reyes**  
Director

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.

SEPTIEMBRE 2022

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, agradezco a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Saltillo perteneciente al Tecnológico Nacional de México, por permitirme ser parte de ella y por mi formación académica, para cumplir con mis proyectos y sueños. Agradezco también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo concedido para realizar mis estudios de maestría en ciencia de los materiales, CVU: 1083804.

Como algo importante agradezco a mi director de tesis al Dr. Mario Rodríguez Reyes por sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de trabajar, su paciencia infinita para guiarme durante todo el desarrollo de este trabajo, así como también su motivación, lo cual ha sido fundamental en mi formación académica, generando en mi un sentido de seriedad y responsabilidad.

De todo corazón agradezco al Dr. Dagoberto Vázquez Obregón y al Dr. José Refugio Parga Torres, por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimientos para la realización de este trabajo. A si mismo agradezco a mis maestros que fueron partícipes de mi proceso de formación académica.

A la Dra. Claudia Magdalena López Badillo de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila por el uso y capacitación del difractor PANalytical Empyrean.

Gracias a Dios por fortalecerme en los momentos de cambio y a mis padres por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a mi esposo por su ayuda y apoyo incondicional en cada decisión y proyecto.



Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, 12/Septiembre/2022

**DR. JAIME ENRIQUE PÉREZ TERRAZAS**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE.**

Los que suscribimos, integrantes del Comité Tutorial nombrados para dar seguimiento y examinar el manuscrito de la tesis titulada:

**"FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS, MECÁNICAS Y BIOACTIVAS DE COMPOSITOS DE MAGNESIO REFORZADOS CON PARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> y CaSiO<sub>3</sub>"**

Que presenta el candidato / la candidata al Grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES:

**ING. ANDREA SÁNCHEZ ARROYO**

Reunidos para tal efecto, y después de intercambiar opiniones, manifestamos nuestra aceptación a dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos técnicos, científicos y de redacción que requiere el nivel del grado a obtener, ya que se han realizado las correcciones que cada uno en particular consideró pertinentes. Por tal motivo este Comité autoriza la presentación e impresión del manuscrito de tesis en mención.

**ATENTAMENTE**  
**"EL COMITÉ TUTORIAL DE TESIS"**

**DR. MARIO RODRÍGUEZ REYES**  
**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. DAGOBERTO VÁZQUEZ OBREGÓN**  
**SINODAL**

**DR. JOSÉ REFUGIO PARGA TORRES**  
**SINODAL**





Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, 12/septiembre/2022

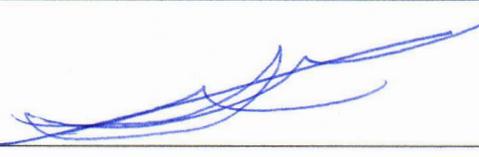
**Asunto:** Carta de cesión de derechos

**DR. JAIME ENRIQUE PÉREZ TERRAZAS**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE.**

Por medio de la presente, quienes suscriben, ING. ANDREA SÁNCHEZ ARROYO Y DR. MARIO RODRÍGUEZ REYES, nos permitimos informarle que declaramos nuestra conformidad para ceder los derechos del documento de tesis, titulado "FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS, MECÁNICAS Y BIOACTIVAS DE COMPÓSITOS DE MAGNESIO REFORZADOS CON PARTÍCULAS DE  $TiO_2$  Y  $CASIO_3$ ", el cual certificamos es trabajo original, al Instituto Tecnológico de Saltillo.

Lo anterior con el fin de que sea dispuesto de manera pública por el Instituto Tecnológico de Saltillo, para su libre consulta y, de ser el caso, su contenido sea citado y referenciado por terceros.

Estando de acuerdo y conformes en lo establecido en la cesión de derechos, firmamos el documento para constancia y efectos legales necesarios.

Cedentes	
 Estudiante (Ing. Andrea Sánchez Arroyo)	 Director(a) de tesis (Dr. Mario Rodríguez Reyes)





**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



INSTITUTO  
TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, **30/septiembre/2022**  
Oficio DEPI 126/2022

ING. ANDREA SÁNCHEZ ARROYO  
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES  
PRESENTE.

Por este conducto tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial nombrado para dar seguimiento a su trabajo de tesis titulado **"Fabricación, caracterización y evaluación de propiedades físicas, mecánicas y bioactivas de compósitos de magnesio reforzados por partículas de  $TiO_2$  y  $CaSiO_3$ "**, ha informado a esta División de Estudios de Posgrado e Investigación, que su trabajo satisface los requerimientos necesarios para su presentación. Así mismo, se cuenta en esta División con las evidencias de que Usted cumple con los requisitos académicos necesarios para la presentación de este trabajo. Por lo anterior, **se le autoriza a que proceda con la Impresión Definitiva de su trabajo de tesis.**

Esperando que el logro de sus metas sea acorde con sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**

*Excelencia en Educación Tecnológica*

DR. JAIME ENRIQUE PÉREZ TERRAZAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo

JEPT/jept



Bld. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280,  
RAC 01-05-11  
Saltillo, Coahuila. Tel: 844 482-08-40 [www.its.mx](http://www.its.mx)  
Rev. 17



**2022 Flores**  
Año de Magón  
PRELUDIO DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA

## CONTENIDO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	V
ÍNDICE DE DEFINICIONES.....	VII
RESUMEN.....	IX
ABSTRACT .....	XI
I. OBJETIVOS.....	11
General:.....	11
Específicos:.....	11
II. PROBLEMÁTICA.....	12
III. JUSTIFICACIÓN .....	12
IV. HIPÓTESIS .....	13
V. INTRODUCCIÓN.....	14
VI. MARCO TEÓRICO.....	16
6.1. Magnesio .....	16
6.2. Compuestos de Matriz de Magnesio .....	18
6.2.1. Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	20
6.2.2. Wollastonita (CaSiO <sub>3</sub> ).....	22
6.3. Biomateriales .....	23
6.3.1. Biodegradación.....	26
6.3.2. Bioactividad .....	27
6.3.2.1. Regeneración Ósea .....	28
6.4. Ruta de procesamiento .....	29
6.4.1. Fase líquida.....	29
6.4.1.1. Fundición por agitación .....	29
6.4.1.2. Fundición por presión.....	30

6.4.1.3.	Técnica por deposición de fundición desintegrada.....	30
6.4.2.	Fase sólida .....	31
6.4.2.1.	Metalurgia de polvos .....	31
6.4.2.1.1.	Molienda mecánica .....	32
6.4.2.1.2.	Aleación mecánica.....	32
<b>6.5.</b>	<b>Técnicas de caracterización.....</b>	<b>33</b>
6.5.1.	Análisis térmico .....	33
6.5.1.1.	Análisis termogravimétrico (ATG).....	34
6.5.1.2.	Análisis térmico diferencial (ATD) .....	35
6.5.1.3.	Calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	36
6.5.2.	Difracción de Rayos X (DRX) .....	37
6.5.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	39
<b>6.6.</b>	<b>Propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos .....</b>	<b>40</b>
6.6.1.	Densidad .....	40
6.6.2.	Porosidad .....	43
6.6.3.	Dureza Vickers (HV) .....	45
6.6.4.	Resistencia a la compresión .....	46
6.6.4.1.	Curva de esfuerzo-deformación ingenieril .....	47
6.6.4.2.	Curva de esfuerzo-deformación real .....	47
6.6.5.	Fractografía .....	48
6.6.5.1.	Fractura dúctil .....	48
6.6.5.2.	Fractura frágil .....	48
6.6.5.3.	Sistemas de deslizamiento.....	49
<b>VII.</b>	<b>Metodología experimental.....</b>	<b>51</b>
7.1.	Acondicionamiento de materia prima .....	52

<b>7.2. Arreglo experimental para el aleado mecánico .....</b>	<b>52</b>
<b>7.3. Aleado Mecánico.....</b>	<b>53</b>
<b>7.4. Sinterizado .....</b>	<b>53</b>
<b>7.5. Caracterización Química, estructural y microestructural de los materiales.....</b>	<b>54</b>
7.5.1. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	54
7.5.2. Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) .....	54
7.5.3. Caracterización microestructural por Microscopía Óptica .....	55
<b>7.6. Caracterización por análisis térmico.....</b>	<b>56</b>
<b>7.7. Evaluación de propiedades físicas y mecánicas.....</b>	<b>57</b>
7.7.1. Densidad .....	57
7.7.2. Ensayo de dureza Vickers (HV) .....	57
7.7.3. Pruebas de compresión.....	58
<b>7.8. Evaluación de la degradación y pH .....</b>	<b>59</b>
<b>7.9. Evaluación de la bioactividad .....</b>	<b>61</b>
<b>VIII.Resultados y Discusión .....</b>	<b>62</b>
<b>8.1. Caracterización de la materia prima.....</b>	<b>62</b>
<b>8.2. Caracterización de los polvos aleados mecánicamente .....</b>	<b>65</b>
<b>8.3. Caracterización microestructural, química y estructural de los sistemas sinterizados.....</b>	<b>72</b>
<b>8.4. Evaluación de las propiedades físicas y mecánicas .....</b>	<b>79</b>
8.4.1. Densidad .....	79
8.4.2. Dureza Vickers .....	81
8.4.3. Resistencia a la compresión .....	83
<b>8.5. Evaluación de la degradación y pH en solución Ringer .....</b>	<b>86</b>
8.5.1. Evaluación de la degradación.....	86

8.5.2. Evaluación de la velocidad de Degradación .....	87
8.5.3. Evaluación del pH.....	89
<b>8.6. Caracterización por MEB y DRX de las probetas de degradación .....</b>	<b>92</b>
<b>8.7. Evaluación de la Bioactividad.....</b>	<b>96</b>
<b>IX. Conclusiones.....</b>	<b>103</b>
<b>X. Referencias .....</b>	<b>106</b>

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Al	Aluminio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
ASTM	American Society Testing Materials
AT	Análisis Térmico
ATD	Análisis Térmico Diferencial
ATG	Análisis Termogravimétrico
Ca	Calcio
CaO	Oxido de Calcio
CaSiO <sub>3</sub>	Wollastonita
CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido
Ce	Cerio
Cl	Cloro
cm <sup>3</sup>	Centímetros Cúbicos
Cr-Co-Mo	Aleación de Cromo-Cobalto-Molibdeno
Cu	Cobre
DRX	Difracción de Rayos X
EDX	Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X
EM	Escoria Metalúrgica
Endo	Endotérmico
Exo	Exotérmico
Fe	Hierro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Hierro (III)
g	Gramos
HA	Hidroxiapatita
HCP	Hexagonal Compacta
HV	Hardness Vickers (Dureza Vickers)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
keV	electronvoltios
kN	Kilonewton
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
Mg	Magnesio
Mg(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Magnesio
MgCl <sub>2</sub>	Cloruro de Magnesio
MMCs	Compuestos de Matriz Metálica
Mn	Manganeso
MnO	Óxido de Manganeso
MO	Microscopía Óptica
MPa	MegaPascales

Ni	Níquel
nm	Nanómetros
O	Oxígeno
-OH	Ion hidróxido
P	Fósforo
<i>P</i>	Porosidad
rpm	Revoluciones por minuto
Si	Silicio
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silicio o sílice
Ti	Titanio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titanio
Ti-OH	Hidróxido de Titanio
u.a.	Unidades Arbitrarias
Zn	Zinc
Zr	Zirconio
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de Zirconio
ε	Deformación
μm	Micrómetro o micra
ρ	Densidad
σ	Esfuerzo

## ÍNDICE DE DEFINICIONES

Material compuesto	Material formado por la unión de dos o más materiales, donde el resultado de esta unión forma un material con propiedades superiores a las de los materiales por separado
Compuestos híbridos	Combinación de múltiples refuerzos con propiedades químicas y físicas distintas entre sí, las cuales tienen un efecto significativo en la matriz.
Matriz	Fase continua en donde la fase de refuerzo se adhiere, la matriz puede ser metálica, polimérica o cerámica y su función es definir las propiedades físicas y químicas, así como también proteger y unir el refuerzo.
Refuerzo	Fase dispersa que se agrega a la matriz, la fase de refuerzo le confiere al compuesto las propiedades que la matriz no posee, en general los refuerzos se utilizan para mejorar las propiedades mecánicas.
Compuestos de matriz metálica	Materiales que combinan una fase metálica y una fase de refuerzo que en general es un cerámico, entre las fases metálicas se incluye el aluminio, magnesio y titanio.
Molienda mecánica	Proceso que consiste en moler polvos de metales puros o polvos prealeados, donde no existe transferencia del material ni homogenización.
Aleado mecánico	Proceso que involucra la mezcla de polvos de diferentes metales o compuestos, los cuales son molidos conjuntamente, en este proceso existe la transferencia de material mezclado, obteniendo así una aleación homogénea.
Hidroxilación	Reacción química que reemplaza un átomo de hidrogeno para generar un ión hidroxilo (OH) en un compuesto, esta reacción provoca la oxidación del compuesto.
Biocompatibilidad	Capacidad de los biomateriales para generar una respuesta aceptable en un medio biológico para desempeñar las funciones deseadas de acuerdo a su uso médico, así como también crear

una interacción celular o del tejido sin provocar ningún efecto adverso.

Biomateriales	Materiales naturales o sintéticos utilizados en aplicaciones médicas que son capaces de interactuar con el sistema biológico para curar, tratar o remplazar cualquier tejido o parte del cuerpo humano.
Materiales bioinertes	Materiales que tienen mínima o nula reacción con el tejido que lo rodea.
Materiales biodegradables – bioabsorbibles	Materiales que tienen la capacidad de degradarse con el tiempo de manera que permite una respuesta biológica aceptable entre el tejido vivo y el material.
Materiales Bioactivos	Materiales que interactúan químicamente, formando enlaces químicos entre el material y el tejido formando una respuesta biológica específica, entre los materiales bioactivos está el fosfato de calcio y la hidroxiapatita
Hidroxiapatita	Componente fundamental del hueso, constituido por cristales de fosfato cálcico en una matriz proteica.
Osteointegración	Es la unión superficial entre el tejido y el implante

## RESUMEN

Los compuestos de matriz metálica de magnesio reforzados con partículas cerámicas han atraído una gran atención hacia la investigación de implantes ortopédicos biodegradables. En este trabajo se obtuvieron compuestos de magnesio reforzados con partículas cerámicas de  $\text{CaSiO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  por medio del aleado mecánico para obtener los sistemas  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$ , se sinterizaron a  $450^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. Se caracterizaron los sistemas mediante las técnicas de MEB, EDX y DRX para observar la morfología, composición química y la identificación de las fases; también se identificó el tamaño de grano por MO de los sistemas sinterizados. Se determinó la densidad de los sistemas sinterizados por medio del principio de Arquímedes y las propiedades mecánicas se evaluaron por dureza Vickers y resistencia a la compresión. Así mismo, se evaluó la velocidad de degradación y el pH en la solución Ringer, así como también se evaluó la bioactividad en solución Ringer/Fosfato de potasio. La morfología y la composición de fases de los productos de degradación se estudiaron por medio de las técnicas de MEB, EDX y DRX. Los resultados de este trabajo de investigación mostraron que la presencia de dos fases de refuerzo mejora las propiedades mecánicas, en tanto las propiedades físicas de los sistemas la densidad se mantiene comparativamente en el rango del hueso cortical ( $1.8 - 2.1 \text{ g/cm}^3$ ). La degradación en solución Ringer mostró que el sistema  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$  presenta una velocidad de degradación 8 veces mayor que el Mg puro ( $2.0 \text{ mm/año}$  para el Mg puro y  $17.09 \text{ mm/año}$  para el  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ), por el contrario, se mostró un mejor comportamiento a la degradación en el sistema  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  ( $7.25 \text{ mm/año}$ ). El análisis por MEB de las probetas degradadas en solución Ringer reveló la formación de grietas en los sistemas las cuales están asociadas a la pérdida de peso. Para evaluar la bioactividad de los sistemas se utilizó la solución Ringer con Fosfato de potasio y durante la inmersión de los sistemas a las 6 horas se observó en los sistemas  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y Mg puro, la formación de hidroxiapatita en forma de agujas. Se observó que los sistemas alcanzaron un pH alcalino (pH 11) debido a la generación de iones hidroxilo ( $-\text{OH}$ ). La generación de los iones  $-\text{OH}$  son benéficos

para la formación de la hidroxiapatita, ya que los grupos hidroxilo sirven como captadores de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , además la formación de un pH alcalino de 11 es favorecedor para la regeneración ósea. Es así que con los resultados obtenidos muestran que el sistema  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  resulta ser un material candidato para implantes temporales, por sus propiedades biodegradables y bioactivas que dan origen a la formación de la hidroxiapatita lo que promueve la unión entre el hueso y material.

## ABSTRACT

Magnesium metal matrix composites reinforced with ceramic particles have attracted great attention to the research of biodegradable orthopedic implants. In this work, magnesium composites reinforced with  $\text{CaSiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  ceramic particles were obtained by mechanical alloying to obtain  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  and  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  systems, were sintered at  $450^\circ\text{C}$  for 60 min. The systems were characterized by SEM, EDX and XRD techniques to observe the morphology, chemical composition and phase identification; the grain size by MO of the sintered systems was also identified. The density of the sintered systems was determined by Archimedes principle and the mechanical properties were evaluated by Vickers hardness and compressive strength. Likewise, the degradation rate and pH in Ringer's solution were evaluated, as well as the bioactivity in Ringer's solution/potassium phosphate. The morphology and phase composition of the degradation products were studied by SEM, EDX and XRD techniques. The results of this research work showed that the presence of two reinforcing phases improved the mechanical properties, while the physical properties of the systems density remained comparatively in the range of cortical bone ( $1.8 - 2.1 \text{ g/cm}^3$ ). The degradation in Ringer's solution showed that the  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$  system had approximately 8-fold faster degradation rate than pure Mg (2.0 mm/year for pure Mg and 17.09 mm/year for  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ), on the contrary, a better degradation behavior was shown in the  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  system (7.25 mm/year). SEM analysis of the degraded systems in Ringer's solution revealed the formation of cracks in systems, which are associated with weight loss. To evaluate the bioactivity of the systems the Ringer's solution with potassium phosphate was used and the systems  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  and pure Mg show that after 6 hours the formation of hydroxyapatite in the form of needles, which resembles hydroxyapatite synthesized by hydrothermal means. It was observed that the systems reached an alkaline pH (pH 11) due to the generation of hydroxyl ions ( $-\text{OH}$ ). The generation of  $-\text{OH}$  ions is beneficial for the formation of hydroxyapatite, since the hydroxyl groups serve as  $\text{Ca}^{2+}$  ion scavengers, and the formation of an alkaline pH of 11 is favorable for bone regeneration. Thus, the results

obtained show that the  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  system is a candidate material for temporary implants, due to its biodegradable and bioactive properties that give way to the formation of hydroxyapatite, which promotes the union between the bone and the material.

## I. OBJETIVOS

### General:

Determinar las condiciones de procesamiento para el desarrollo de compuestos de matriz metálica de magnesio reforzados con partículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaSiO}_3$  y su evaluación microestructural, química, física, mecánica, biodegradación y bioactividad.

### Específicos:

- Acondicionar los polvos de materia prima de Mg,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$
- Obtener polvos de compuestos de Mg/  $\text{CaSiO}_3$ /  $\text{TiO}_2$  por aleado mecánico
- Caracterizar los polvos de Mg/  $\text{CaSiO}_3$ /  $\text{TiO}_2$  por medio de MEB, DRX Y AT
- Elaborar probetas por compactación y sinterización
- Caracterizar las probetas sinterizadas por MO, MEB y DRX
- Evaluar las propiedades físicas y mecánicas de las probetas sinterizadas por ensayo de Dureza Vickers, densidad y compresión.
- Evaluar la degradación de las probetas sinterizadas en solución Ringer
- Caracterizar las probetas sinterizadas después de la evaluación de la degradación por medio de MEB y DRX.
- Evaluar la bioactividad de las probetas sinterizadas en solución Ringer / Fosfato de potasio.
- Caracterizar las probetas sinterizadas después de la evaluación de la bioactividad por medio de MEB.

## **II. PROBLEMÁTICA**

La biomedicina ha buscado el desarrollo de materiales biodegradables para aplicaciones ortopédicas, capaces de sustituir al hueso con traumatismo o con problemas de artrosis articular, artritis reumatoide y osteoporosis, que impiden el normal movimiento y funcionamiento de las articulaciones. En la actualidad existen materiales como el acero inoxidable (AISI 316L), las aleaciones de Co-Cr-Mo y el titanio y sus aleaciones, como la aleación Ti6Al4V que ofrece buenas propiedades mecánicas, sin embargo, la problemática de estos materiales es su alta densidad, su falta de biodegradación y bioactividad con el tejido, provocando una nula fijación al hueso. Por lo anterior expresado en este trabajo se desarrollará un compuesto de matriz metálica de magnesio reforzado con partículas cerámicas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaSiO}_3$ , como candidato prometedor con propiedades mecánicas similares a las del hueso humano, biodegradable, baja densidad y bioactividad.

## **III. JUSTIFICACIÓN**

Los compuestos de matriz metálica de magnesio reforzados con partículas cerámicas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaSiO}_3$ , son candidatos prometedores para la aplicación ortopédica debido a sus propiedades que le confiere cada material. El magnesio posee propiedades mecánicas similares a las del hueso humano, lo que no sucede con otros materiales empleados en aplicaciones ortopédicas, tiene baja densidad, además de ser un elemento que se encuentra en el cuerpo humano, así el magnesio es un material biocompatible y no tóxico, lo que permite el desarrollo de implantes bioabsorbibles. El  $\text{TiO}_2$  es un material que presenta buena biocompatibilidad y lo que lo hace ideal como refuerzo son sus propiedades mecánicas y biodegradables ya que favorece a las propiedades del magnesio. El  $\text{CaSiO}_3$  tiene propiedades biodegradables y biocompatibles, además no es tóxico para el cuerpo humano, sin embargo, lo que lo hace ser excelente como refuerzo es la bioactividad para la matriz metálica de magnesio.

En cuanto a la síntesis del compuesto, el aleado mecánico resulta ser la más viable, debido a que el refuerzo puede ser distribuido de manera uniforme en la matriz metálica y por medio de la sinterización se puede controlar la microestructura y porosidad deseada para conseguir las condiciones iniciales para una posible aplicación como prótesis.

#### **IV. HIPÓTESIS**

Debido a la necesidad de desarrollar materiales biodegradables para aplicaciones como sustituto de hueso, se requiere del estudio de nuevos materiales como los compuestos de matriz metálica de magnesio reforzados con partículas cerámicas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaSiO}_3$  por medio del aleado mecánico donde se pretende controlar la distribución de las fases cerámicas en la matriz de magnesio, por medio del control de parámetros de procesamiento, como es la relación del porcentaje en peso de los refuerzos de partículas cerámicas en la matriz metálica, así como la sinterización correcta de los polvos obtenidos por el aleado mecánico y la evaluación de sus propiedades químicas, físicas, mecánicas, biodegradables y bioactivas para una posible aplicación como prótesis.

## V. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe la necesidad de desarrollar materiales biodegradables para aplicaciones como sustituto de hueso, lo que requiere el estudio de nuevos materiales. Las fracturas óseas son un resultado común de las lesiones o enfermedades como, la osteoporosis, artrosis articular, artritis reumatoide o traumatismo, lo que requiere la intervención quirúrgica, incorporando un sistema mecánico que sustituya la parte ósea. Debido a lo anterior la ciencia de los materiales se ha enfocado en el desarrollo de materiales con mejores propiedades como los materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas cerámicas, uno de los materiales con notables avances en este rubro son los compuestos de matriz de magnesio.

Los compuestos de matriz de magnesio exhiben muchas ventajas y se han estudiado como materiales biodegradables, esto debido a que el magnesio (Mg) como material de implantes biodegradables ofrece tanto biocompatibilidad como propiedades mecánicas que se asemejan a las del hueso humano, además es un elemento nutricional fundamental y se encuentra naturalmente en el cuerpo humano, lo que lo hace un material biocompatible y promotor en la reconstrucción del hueso, ya que la presencia de magnesio en el sistema óseo es de gran beneficio para su crecimiento. Una limitante que tiene el magnesio es su rápida degradación en fluidos fisiológicos, lo cual trae efectos negativos en implantes metálicos permanentes, por lo que debido a sus características se estudia como metal para aplicaciones como implantes temporales biodegradables, es por ello que se han buscado materiales como refuerzo para mejorar las propiedades físicas, mecánicas y de degradación en los compuestos de matriz metálica de magnesio, los refuerzos de tipo cerámico son los que más han llamado la atención para su utilización en los materiales compuestos para aplicaciones en implantes debido a las características similares al hueso cortical, como la resistencia mecánica y biocompatibilidad, los cerámicos que son utilizados en aplicaciones biológicas son denominados biocerámicas y son clasificados como materiales biodegradables, bioactivos y biocompatibles.

El  $\text{TiO}_2$  es una biocerámica que existe en tres formas cristalográficas (rutilo, anatasa y brookita), se ha empleado como material de refuerzo para mejorar el comportamiento mecánico y también de degradación esto debido a que la fase anatasa cuenta con un mayor grado de hidroxilación, propiedad que ha llamado la atención ya que una cantidad de  $\text{TiO}_2$ -anatasa en la matriz de magnesio mejora el rendimiento de absorción y desorción del hidrogeno, lo cual conlleva a que el magnesio se degrade en el fluido fisiológico . El  $\text{CaSiO}_3$  o comúnmente llamado wollastonita es un silicato de calcio, que posee propiedades como biocompatibilidad y biodegradación, además de propiedades mecánicas superiores a la de la hidroxiapatita; el  $\text{CaSiO}_3$  ha demostrado tener la capacidad de formar capas de apatita en su superficie en fluidos corporales simulados, lo que lo hace un material atractivo como reforzante en un material híbrido para el mejoramiento de la bioactividad.

Con base a lo anterior, en esta investigación se utilizó el aleado mecánico para producir los compuestos de matriz de magnesio reforzados con partículas de  $\text{CaSiO}_3$  y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando un molino atricionador, posteriormente los polvos obtenidos fueron compactados y sinterizados. Se analizaron las fases y estructura de los refuerzos del compuesto por difracción de rayos X, así como la microestructura y composición química de los sistemas, por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de energía (EDX). Se evaluaron las propiedades físicas como densidad y porosidad, las propiedades mecánicas como resistencia a la compresión y dureza Vickers, se realizó la evaluación de la degradación y pH de los sistemas por inmersión en solución Ringer y finalmente se evaluó la bioactividad de los sistemas por inmersión en solución Ringer/Fosfato de potasio y análisis superficial de las probetas inmersas en solución Ringer y Ringer/Fosfato de potasio por medio de MEB y DRX.

## **VI. MARCO TEÓRICO**

La industria biomédica requiere de nuevos materiales capaces de sustituir el hueso humano, para tratar fracturas óseas que son comunes debido a lesiones o enfermedades. Los materiales metálicos siguen siendo parte esencial en aplicaciones ortopédicas, estos deben de tener ciertas características para su aplicación como: biocompatibilidad, entre los materiales comunes que se utiliza en esta aplicación son, el titanio y sus aleaciones, acero inoxidable 316L, aleaciones cobalto-cromo, sin embargo, estos materiales pueden llegar a ser tóxicos durante el proceso de degradación o corrosión [1].

Actualmente existe un gran interés en el desarrollo de materiales con mejores propiedades como lo son los materiales compuestos de matriz metálica (MCMM por sus siglas) reforzados con partículas cerámicas para aplicaciones biomédicas [2].

Entre los materiales más atractivos para uso en compuestos para aplicaciones ortopédicas está el magnesio ya que cuenta con una buena biocompatibilidad y tiene un efecto significativo dentro del metabolismo humano, estimulando el crecimiento del hueso [3].

### **6.1. Magnesio**

El magnesio (Mg) ha generado demasiado interés para su uso en la industria médica, debido a sus propiedades físicas y mecánicas que se asemejan a las del hueso humano. El Mg es un metal muy ligero, cuenta con una densidad de  $1.74 \text{ g/cm}^3$  y un punto de fusión de  $650^\circ\text{C}$ , debido a su estructura atómica hexagonal compacta (HCP) y un diámetro atómico de  $0.320 \text{ nm}$ , le permite ser aleado con Al, Zn, Zr y Ce [4-5].

El magnesio puro cuenta con propiedades similares a las del hueso humano, como la densidad y el modulo elástico (41-45 GPa) el cual es cercano al del hueso cortical (3-20 GPa), esto no sucede con otros materiales utilizados en prótesis, como lo es el titanio y el acero inoxidable, ya que al desfase de propiedades de los materiales

comúnmente utilizados en prótesis puede ocasionar problemas de traumatismo al hueso [6]. En la tabla 1 se presentan las propiedades de diferentes materiales en comparación con las del hueso humano.

Tabla 1. Propiedades del hueso humano y materiales utilizados en implantes [1],[3].

Propiedades	Hueso cortical	Titanio y sus aleaciones	Acero inoxidable	Magnesio
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.8-2.1	4.4-4.5	7.9-8.1	1.74-2.0
Dureza Vickers (HV)	28	60	140	38.2
Modulo elástico (GPa)	3-20	110-117	189-205	40-45
Esfuerzo de Compresión (MPa)	130-180	758-1117	170-310	65-100
Tenacidad (MPa m <sup>1/2</sup> )	3-6	55-115	50-200	15-40

Una de las propiedades que tiene el Mg es que es un material biocompatible y no tóxico, esto le permite ser aplicado en implantes bioabsorbibles, el cual permanece dentro del cuerpo hasta la recuperación del tejido y posterior a ello se degrada naturalmente, es así que no es necesario una segunda cirugía para el retiro del implante, [4] sin embargo un problema común que presenta el magnesio es su rápida degradación en un entorno biológico, esto presenta un problema en la aplicación como biomaterial ortopédico debido a que la formación del hueso nuevo es inferior a la masa pérdida del Mg debido a la biodegradación, es así que el Mg necesita biodegradarse de 3 a 4 meses, esto para la recuperación y formación del hueso, hasta la consolidación para restaurar la resistencia, esto conlleva a que el magnesio y sus aleaciones mantengan sus propiedades mecánicas durante 3 meses [7-8]. Una de las áreas de oportunidad consiste en estudiar y controlar la velocidad de biodegradación del Mg para mantener sus propiedades mecánicas.

También las impurezas tienen un papel muy importante en el magnesio para aplicaciones biomédicas, esto es debido a que las impurezas tienen un impacto negativo en sus propiedades, las impurezas más comunes del magnesio son el Fe, Ni,

Cu, esto genera que sean responsables del deterioro de la resistencia a la degradación de los implantes a base de magnesio por la generación de las fases intermetálicas durante el procesamiento, para evitar cualquier impureza se debe considerar el magnesio de alta pureza [3].

Por lo tanto, para mejorar la velocidad de degradación del magnesio manteniendo sus propiedades mecánicas, es necesario la selección y adición de refuerzos, estos refuerzos deben de ser degradables en ambiente fisiológico, biocompatibles, bioactivos y sobre todo, mantener las propiedades mecánicas durante la recuperación del tejido, para lo cual los materiales compuestos de matriz metálica fabricados con magnesio son una alternativa [3].

## **6.2. Compuestos de Matriz de Magnesio**

El desarrollo de los compuestos de matriz metálica de magnesio, se ha incrementado considerablemente debido a las propiedades físicas y mecánicas del magnesio haciéndolo ideal como matriz. Los compuestos de matriz metálica se basan en seleccionar las mejores características en tamaño y forma de los refuerzos para así realizar un material con propiedades mecánicas y físicas superiores a los no reforzados, con el fin de servir a una aplicación específica [9].

Los materiales compuestos de matriz metálica pueden contener múltiples refuerzos que son químicamente y físicamente distintos, a estos compuestos se les denomina híbridos ya que al contener dos tipos o formas distintas de refuerzo ya sea en partículas, whiskers o fibras (ver figura 1), generan un efecto significativo en la matriz al ser combinados, aprovechando así las diferentes ventajas que tiene cada tipo de refuerzo al ser combinados [7,10-11]. A continuación, se describen los diferentes tipos de refuerzos:

- **Partículas:** este refuerzo influye en las propiedades del material compuesto, sin embargo, su forma es de gran prioridad, hay partículas en formas redondas, en bloque y plaquetas, por lo general se prefieren las plaquetas por su buena unión y contacto con un plano cristalino y se evitan las partículas con bordes afilados, ya que pueden generar grietas cuando el material se encuentra estresado [12].
- **Fibras:** en comparación con la gran cantidad de partículas existentes, se encuentra una minoría en fibras continuas, es común utilizar fibras simples llamadas monofilamentos, estas son miles de fibras delgadas en un rango de 5 a 25  $\mu\text{m}$  [12].
- **Whiskers:** son pequeñas agujas de 10 a 1  $\mu\text{m}$ , esta forma de refuerzos se produce a partir de electrolisis en soluciones o sólidos, debido a sus condiciones de fabricación tienen una densidad muy baja [12].

La combinación de refuerzos de partículas-fibras, partículas-whiskers y partículas-partículas es muy común para los compuestos híbridos de matriz de magnesio, esto da como resultado una diversidad morfológica de grano y distribución del refuerzo. Entre las combinaciones la más exitosa es la de partícula-partícula dado a su distribución uniforme del refuerzo en la matriz; sin embargo, se pueden tener complicaciones en caso que la matriz contenga partículas de gran tamaño en comparación a las del refuerzo, provocando aglomeración y mala distribución [13].

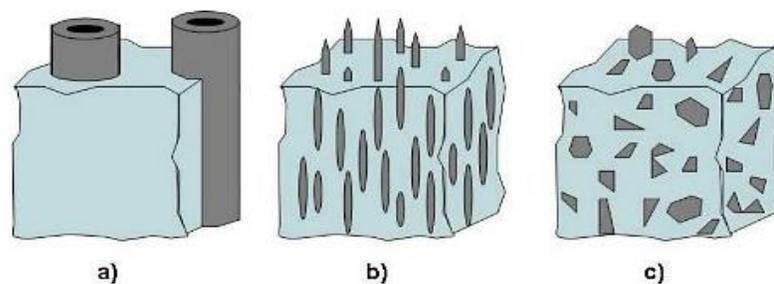


Figura 1. Tipos de refuerzos: a) fibras, b) whiskers, c) partículas [12].

Los tipos de refuerzo que son utilizados en los compuestos de matriz metálica de magnesio son los cerámicos, metálicos e intermetálicos. Los refuerzos cerámicos son los más estudiados para los compuestos de matriz de magnesio, esto debido a las propiedades comunes de los cerámicos lo cual los hacen deseables como refuerzo, entre las propiedades que destacan son su baja densidad, dureza, resistencia, módulo elástico y estabilidad térmica [14]

Para la elaboración de compuestos de matriz de magnesio biocompatibles y bioactivos, se han empleado refuerzos cerámicos debido a sus características similares a las del hueso cortical como la resistencia, biocompatibilidad, bioactividad y el mejoramiento de la velocidad de biodegradación, además de promover mejores interacciones con el tejido humano. Los refuerzos cerámicos empleados en aplicaciones biomédicas son denominados biocerámicas y son clasificados como materiales biodegradables, bioactivos y biocompatibles [6-7].

### **6.2.1. Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)**

El dióxido de titanio es comúnmente aplicado para la generación y almacenamiento de energía, sin embargo, el TiO<sub>2</sub> ha llamado mucho la atención para aplicaciones biomédicas, esto por ser un material biocompatible ya que ofrece un buen rendimiento osteoconductor. La osteoconductividad es la integración del implante con el tejido, en el caso del TiO<sub>2</sub> la formación de apatita en la superficie del material facilita la adhesión con el hueso, además es un material no tóxico, es antimicrobiano y su buena resistencia mecánica lo hace perfecto como material de carga para aplicación en implantes [15-16].

El TiO<sub>2</sub> cuenta con tres polimorfos, rutilo, anatasa y brookita, sin embargo, el rutilo y la anatasa juegan un rol importante en las aplicaciones del TiO<sub>2</sub>. La fase rutilo, tiene una estructura tetragonal ( $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ ) y es térmicamente más estable que la fase anatasa y brookita, además la anatasa y la brookita se transforman de manera irreversible en rutilo al calentarse, cuenta con una densidad de  $4.2 \text{ g/cm}^3$ . La fase

anatasa tiene una estructura tetragonal ( $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ ), cuenta con dos planos cristalográficos específicos (101) y (001), siendo el plano (101) el más abundante y más estable, tiene menor densidad que el rutilo y la brookita ( $3.8 \text{ g/cm}^3$ ), además tiene una menor capacidad para absorber el oxígeno y un mayor grado de hidroxilación. La hidroxilación es la introducción de un ión o un radical hidroxilo (-OH), esta reacción se da generalmente mediante la sustitución del hidrógeno. Por lo cual la fase anatasa es investigada por su generación de iones hidroxilo para aplicaciones biomédicas como terapia fotodinámica para cáncer, administradores de fármacos, obtención de imágenes celulares, biosensores e implantes. Para aplicación en implantes, la anatasa presenta una osteoconductividad más fuerte por su mayor absorción de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  en el fluido corporal, lo que facilita la nucleación de apatita, esto debido a que los grupos hidroxilo superficiales aumentan la reactividad y sirven como sitios de anclaje. La fase brookita tiene un sistema cristalino ortorrómbico ( $a = 5.436 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.166 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.135 \text{ \AA}$ ) tiene una densidad de  $4.1 \text{ g/cm}^3$  y no es muy utilizada en investigaciones [17-21]. En la figura 2 se muestran las estructuras cristalinas de la fase rutilo y anatasa.

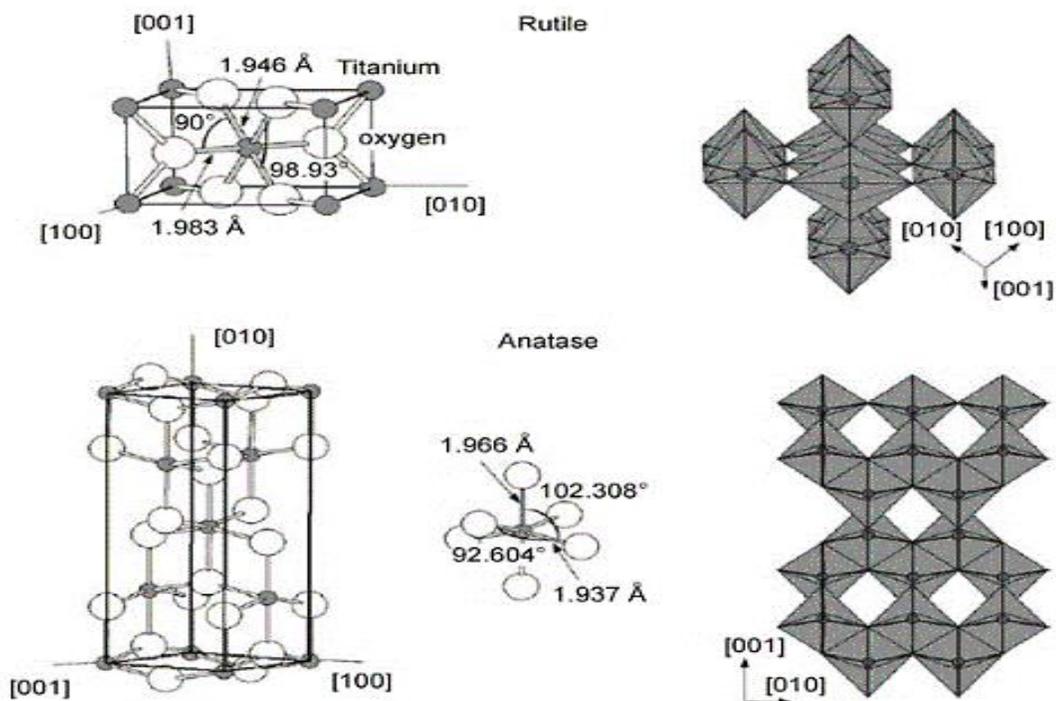


Figura 2. Estructura cristalina de las fases rutilo y anatasa del  $\text{TiO}_2$  [22].

### 6.2.2. Wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ )

La wollastonita es un silicato de calcio perteneciente al grupo de los piroxenoides, de material inorgánico blanco, teóricamente, la wollastonita está compuesta por 51.75 % e.p. de  $\text{SiO}_2$  y 48.25 % e.p. de  $\text{CaO}$ , las propiedades que destacan de este material es su estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y baja constante dieléctrica [23]. Consta de dos formas polimorfas con distinta estructura cristalina (véase figura 3), una a baja temperatura que es la fase pseudowollastonita ( $\beta$ -wollastonita), con estructura cristalina triclinica y una densidad de  $3.09 \text{ g/cm}^3$ ; la fase parawollastonita ( $\alpha$ -wollastonita), se encuentra a alta temperatura, su estructura cristalina es monoclinica y cuenta con una densidad de  $2.87 \text{ g/cm}^3$ , la fase  $\beta$ -wollastonita es transformada a  $\alpha$ -wollastonita cuando es sinterizada a temperatura arriba de  $1125^\circ\text{C}$  [24-26].

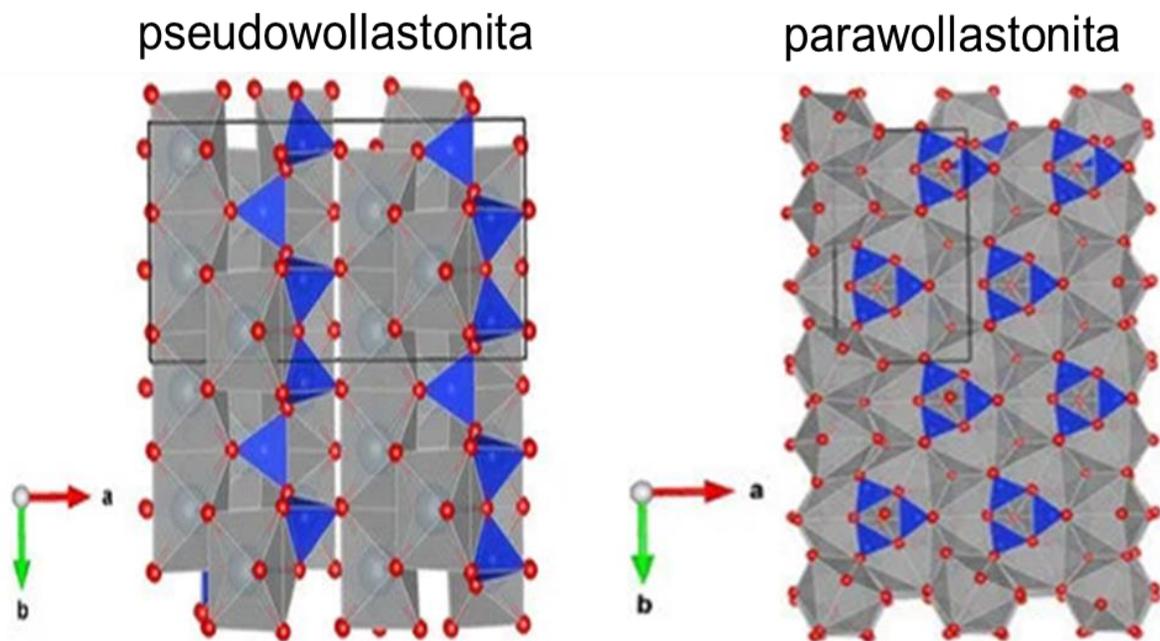


Figura 3. Estructura cristalina de la fase pseudowollastonita y parawollastonita, las esferas rojas son pertenecientes al oxígeno, los tetraedros azules pertenecen al  $\text{SiO}_2$  y los tetraedros grises son de calcio [27].

La wollastonita se ha utilizado ampliamente en plásticos, cerámicas, aplicaciones metalúrgicas, de fricción y como refuerzo en los sistemas compuestos, debido a que el  $\text{CaSiO}_3$  cuenta con buenas propiedades mecánicas, por otra parte la wollastonita ha sido investigada para su uso como biomaterial para la regeneración del tejido, esto por sus propiedades bioactivas y por ser un material no tóxico [28-29].

Recientemente se ha encontrado que las fases de la wollastonita ( $\beta$ - y  $\alpha$ -wollastonita) tienen propiedades biodegradables, no toxicidad y de biocompatibilidad, además ha mostrado tener mejores propiedades mecánicas que la hidroxiapatita y el fosfato tricálcico, lo cual lo hacen muy atractivo para su aplicación biomédica en implantes de hueso, ya que presenta la capacidad de formar capas de apatita en sus superficie en fluidos corporales simulados, esta capa que se forma es la encargada de hacer unión entre el tejido vivo y el implante, esto es gracias a la presencia de iones de Ca y Si en la wollastonita, por otra parte la wollastonita se utiliza como reforzante en un material híbrido para mejorar su bioactividad [30]. Es así que la incorporación de  $\text{CaSiO}_3$  con otros materiales, como el  $\text{TiO}_2$ , serían un material prometedor para su utilización como implantes para aplicaciones biomédicas.

### **6.3. Biomateriales**

Los biomateriales son definidos como materiales capaces de interactuar con los sistemas biológicos, para tratar, curar o reemplazar cualquier tejido o parte del cuerpo humano, estos materiales son distinguidos por ser biocompatibles esto quiere decir, que son capaces de promover una respuesta adecuada sin afectar la salud del paciente, las características principales de un biomaterial es la durabilidad para minimizar las intervenciones quirúrgicas, no es tóxico y puede ser biodegradable [31]. Los biomateriales tienen una gran posibilidad de actuar bioquímicamente al encontrarse dentro del cuerpo, estos materiales están divididos en inertes, bioactivos y bioabsorbibles [32].

- Materiales inertes: son aquellos materiales cuyo objetivo es reemplazar el hueso brindando soporte y estabilidad, sin afectar la salud del paciente. [33] Estos materiales presentan mínima reactividad química debido a que son poco solubles cuando se encuentran dentro del cuerpo humano, los materiales que se encuentran dentro de esta categoría son: la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), aleaciones como Cr-Co-Mo y el acero inoxidable [32].
- Materiales bioactivos: en principio la bioactividad se define como una capacidad de los materiales para interactuar químicamente con el organismo, generando un ambiente compatible con el crecimiento óseo, favoreciendo una respuesta en la interfaz mineralizante que da lugar a la formación de un enlace entre el tejido vivo y el material [34]. Estos materiales forman una respuesta biológica específica en la interfase con el medio biológico, formando enlaces químicos entre el material y el tejido, los materiales que se encuentran dentro de esta categoría es el fosfato de calcio, y la hidroxiapatita, debido a que son los únicos materiales con estructura similar a la del hueso humano [32].
- Materiales bioabsorbibles o biodegradables: estos materiales tienen la capacidad de ser compatibles con el tejido y degradarse después de la recuperación del hueso, además de ser absorbidos por el cuerpo humano, estos materiales no son tóxicos y pueden eliminarse por la orina, al igual que evitan la incomodidad de un implante permanente o que el paciente sufra una segunda cirugía [32-33].

Entre los materiales biocompatibles se encuentran los metales, polímeros, cerámicos.

- Biomateriales metálicos: los biomateriales metálicos han sido utilizados con mayor frecuencia en la medicina, debido a sus propiedades mecánicas lo que ha hecho muy atractivos. Los metales más utilizados como biomateriales son el titanio y sus aleaciones, la aleación cromo-cobalto y acero inoxidable; sin embargo, se ha incluido a la lista de biomateriales el zinc y magnesio [33].

- Biomateriales poliméricos: Los polímeros ofrecen una mayor versatilidad como biomateriales y se utilizan en diversas aplicaciones médicas, como en ortopedia, lentes de contacto, reconstrucción dental, dispositivos cardiovasculares, adhesivos, entre otros. Los polímeros comúnmente utilizados en estas aplicaciones son, polietileno (PE), poliuretano (PU), poliamida (PA), polimetilmetacrilato (PMMA), polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS), ácido poliláctico (PLA) y ácido poliglicólico (PGA) [33]. Los polímeros son inferiores a los metales y cerámicos en términos de propiedades mecánicas, sin embargo, poseen características que los hacen muy atractivos en aplicaciones biomédicas, entre ellas es su baja densidad, fácil moldeo y la posibilidad de modificarlos para lograr una máxima biocompatibilidad, donde se ha encontrado que los polímeros son absorbidos o integrados al sistema biológico [35].
- Biomateriales cerámicos: Los materiales cerámicos se han vuelto más importantes como biomateriales debido a su biocompatibilidad, alta resistencia a la corrosión y compresión, además por que forman parte de la constitución del hueso como la hidroxiapatita y fosfato tricálcico. Los biocerámicos son químicamente inertes en muchos ambientes y son excelentes para el crecimiento celular. Para las aplicaciones biomédicas se encuentran tres clasificaciones de los biocerámicos, reabsorbibles, bioactivos e inertes, en la primera clasificación se encuentra el fosfato de calcio, en la segunda clasificación se encuentra la hidroxiapatita y las vitrocerámicas y en la última clasificación se encuentran la alúmina ( $Al_2O_3$ ), zirconia ( $ZrO_2$ ), dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) en sus diferentes polimorfos y el carbono; en general las biocerámicas se utilizan como refuerzos para implantes e implantes porosos para estimular el crecimiento de hueso dentro del implante [36].

Los biomateriales tienen buena biocompatibilidad, en el caso del Mg, es un material biocompatible con la sangre, es un ión importante en la formación de apatitas y el cuerpo humano contiene alrededor de 30 g donde la mayor parte se encuentra en los músculos y en los huesos, la ingesta recomendada para no tener efectos en la salud en un adulto es de 320 a 420 mg/día [37-39].

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) forma apatita, esto se debe que el  $\text{TiO}_2$  en contacto con fluido fisiológico simulado tiende a absorber agua y las moléculas de agua reaccionan con el enlace Ti-O-Ti para formar grupos de hidróxido de titanio (Ti-OH), los grupos Ti-OH formados son combinados con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  en el fluido para así formar titanato de calcio, posteriormente el titanato de calcio se combina con los iones fosfato que se encuentran en el fluido, dando como resultado fosfato de calcio y como resultado se forma la apatita cristalina, esto hace que se tenga una buena adherencia al hueso, además el  $\text{TiO}_2$  cuenta con propiedades mecánicas como biocompatibles superiores a las de otros materiales utilizados en biomedicina [40-42]. En un estudio realizado por C. Cui y col. [43] en el cual se añadieron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de una aleación de Ti, se encontró la presencia de fosfato de calcio en la superficie de las muestras, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fueron inmersas en fluido corporal simulado, en donde se observó por espectro de energía una relación de átomos de  $\text{Ca/P} = 1.56$ , lo cual la relación atómica es muy similar a la de la hidroxiapatita (HA) la cual es  $\text{Ca/P} = 1.16$ , en donde se comprueba que la adición y la presencia de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  posee una buena biocompatibilidad y bioactividad.

En el caso de la wollastonita se ha demostrado que forma capas de hidroxiapatita cuando es inmerso en soluciones biológicas y cuenta con la propiedad de unirse al hueso vivo, estos materiales que se comportan de esta manera se pueden considerar para uso en implantes ortopédicos, desafortunadamente sufre una deficiencia en sus propiedades mecánicas, es así, que al combinarlo con otro material se pueden obtener los beneficios del material bioactivo [44].

### **6.3.1. Biodegradación**

La biodegradación de los biomateriales es la modificación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas por la acción de los organismos vivos, en esto se puede destacar que el medio fisiológico en que sea introducido el material, es muy agresivo debido a la presencia de ciertos iones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.), proteínas, además de la presencia de oxígeno y la modificación del pH [32].

Los materiales biodegradables constan de tres requerimientos principales, el primero consta que sean materiales que puedan metabolizar con el cuerpo humano, el segundo es la degradación lenta in vivo (velocidad de degradación menor a 0.5 mm/año) y la tercera es que los productos de la degradación no afecten al paciente, además pueden mantener la integridad de sus propiedades durante la recuperación del tejido, esto en comparación con los biomateriales biodegradables tradicionales [39,45].

### **6.3.2. Bioactividad**

La bioactividad es la propiedad que tienen algunos materiales en el cual se induce la osteointegración, es así que se da la integración biológica entre el material y el tejido vivo, en el caso de las biocerámicas, la bioactividad se debe a la biomineralización de una fina capa de apatita en la superficie del material tras ser suspendido en fluidos fisiológicos simulados (FFS por sus siglas), por lo que la formación de apatita es indicador de la bioactividad del material. La formación de la apatita en la superficie bioactiva se realiza en un periodo corto donde se integra en la matriz ósea para que se metabolice como parte del tejido. La apatita formada en la biocerámica libera calcio (Ca) que atrae a las células óseas y las conduce a su proliferación en los fibroblastos, la actividad celular induce la disolución parcial de la biocerámica y la liberación de iones de Ca o Ca y P, los iones liberados aumentan la sobresaturación del fluido biológico provocando la precipitación que incorpora otros iones como  $CO_3^{2-}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , etc. del fluido biológico dando lugar a la formación de apatita en la biocerámica como se muestra en la figura 4, la acción inicial genera una mineralización de la matriz extracelular que conduce a la formación del hueso, el enriquecimiento de los iones Ca o Ca y P en el microambiente promueve la mineralización ósea y potencia la formación del hueso [46-47].

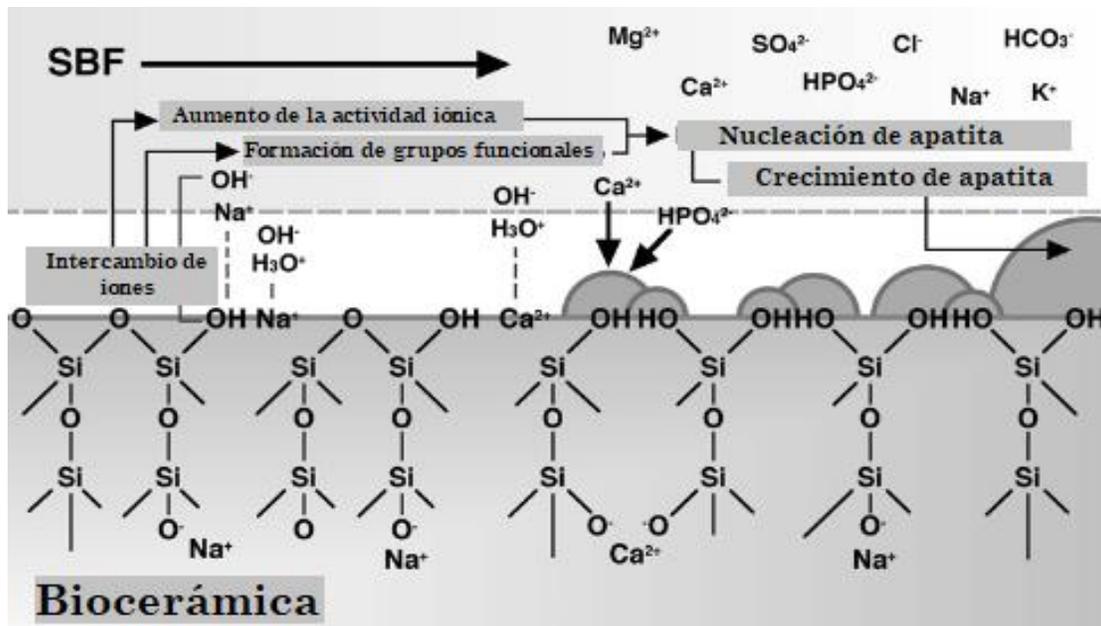


Figura 4. Esquema del mecanismo in vivo de la formación de la apatita en fluido biológico simulado [47].

### 6.3.2.1. Regeneración Ósea

Los elementos esenciales para la regeneración ósea son la osteogénesis, osteoinducción, la osteoconducción y la osteointegración. La osteogénesis es el proceso de formación del tejido óseo. Durante la regeneración ósea, las células osteoprogenitoras sobreviven durante el trasplante y la proliferan dando lugar a los osteoblastos y osteocitos. La osteoinducción es el proceso que da lugar a la estimulación y activación de las células madre mesenquimatosas del tejido circundante que se diferencian de los condroblastos y los osteoblastos. La osteoconducción es un proceso que provee un ambiente apropiado para la regeneración del hueso nuevo, en este proceso se crea la orientación de los vasos sanguíneo y el sistema de Havers, desde el tejido hacia el implante. La osteointegración es la unión superficial entre el tejido y el implante [48].

## **6.4. Ruta de procesamiento**

Las rutas de procesamiento varían según el material de la matriz y el tipo de refuerzo, además este procesamiento se realiza en función de las propiedades que se desean alcanzar, en base a la distribución de las partículas reforzantes las propiedades llegan a variar, por lo cual es deseable una distribución homogénea de las partículas reforzantes para lograr buenas propiedades en el compuesto [13].

Las rutas de procesamiento comúnmente utilizadas para los compuestos de matriz de magnesio pueden clasificarse en fase de estado líquido y sólido.

### **6.4.1. Fase líquida**

Es un tipo de técnica comúnmente utilizada para los compuestos a base de Mg, este proceso se basa en la infiltración de los refuerzos con el metal líquido y posteriormente su cristalización, para así obtener una mezcla homogénea, en la adición de las partículas reforzantes en el metal líquido se logra a partir de la agitación mecánica mediante el uso de una pistola de inyección o dispersión centrifuga, el costo de fabricación es relativamente bajo, sin embargo el proceso en fase líquida puede resultar en una humectabilidad insuficiente en el refuerzo, provocando así un rechazo en la masa fundida y el refuerzo, lo cual provoca una distribución no uniforme [13,49].

El proceso de fase líquida más utilizados en compuestos híbridos de matriz de magnesio son, fundición por agitación, fundición por presión y deposición de fundición desintegrada (DMD, por sus siglas en inglés) [13].

#### **6.4.1.1. Fundición por agitación**

La fundición por agitación se refiere a un proceso en el que los refuerzos en polvo se introducen en el magnesio fundido mediante agitación mecánica, lo cual la agitación mecánica es fundamental para este método. La fundición por agitación es común

mente aplicable para su producción a gran escala, además de ser un proceso económico, entre las desventajas que cuenta este proceso: 1) se necesita una distribución homogénea de los refuerzos para lograr una alta resistencia, sin embargo, es difícil obtener una distribución homogénea en la fundición por agitación; 2) las partículas de refuerzo pueden segregarse debido a la superficie de asentamiento del refuerzo en el proceso de fusión y fundición; 3) durante la fundición por agitación pueden quedar porosidades no deseadas [50].

#### **6.4.1.2. Fundición por presión**

Durante la fundición por presión, el refuerzo ya sean partículas, fibras o whiskers, se hace normalmente en una preforma y se coloca en un molde de fundición, posteriormente la aleación fundida de magnesio se introduce en el molde y se solidifica a altas presiones, por esta razón la fundición por presión también se denomina infiltración a presión. Una de las diferencias que tiene este proceso con el proceso de fundición por agitación, es que el metal puede ser presurizado durante toda la solidificación y esto evita la formación porosidades. Entre las deficiencias que existe en la fundición por presión es principalmente en la limitación por la forma de la colada, sus dimensiones y su escasa producción a grandes cantidades, en la fabricación de los compuestos de matriz de magnesio por colada, la presión aplicada debe controlarse adecuadamente, ya que una presión excesiva provocaría el atrapamiento de gas y oxidación del magnesio [50].

#### **6.4.1.3. Técnica por deposición de fundición desintegrada**

La técnica deposición de fundición desintegrada (DMD, por sus siglas en inglés) se considera una combinación versátil de la fundición ordinaria y la conformación por pulverización, esto porque es una técnica rentable e innovadora. En el proceso de la técnica DMD intervienen altas temperaturas de recalentamiento y baja velocidad de impacto del gas. El proceso DMD generalmente produce una estructura con granos finos, refuerzos distribuidos uniformemente y mínima porosidad, todos estos factores

contribuyen a la mejora de las propiedades del compuesto, sin embargo, la viscosidad de la masa fundida en el proceso hace que la agitación y la distribución homogénea de los refuerzos sea una tarea difícil, por lo tanto, la adición de una cantidad muy grande de refuerzo no es recomendada para el proceso de DMD [13].

#### **6.4.2. Fase sólida**

Este procesamiento se realiza a bajas temperaturas, baja tasa de difusión y cantidades mínimas, para esta fase se usa un material como matriz y un refuerzo, este proceso de fase sólida se realiza con la mezcla de los polvos (matriz y refuerzo) y posteriormente son consolidados y sinterizados para obtener un compuesto final, el proceso más utilizado en la fase sólida es la metalurgia de polvos [13].

##### **6.4.2.1. Metalurgia de polvos**

El proceso de la metalurgia de polvos consta de varios pasos, el primero es la mezcla de la matriz y refuerzos en polvo, el segundo paso es la compactación en molde a alta presión a temperatura ambiente y el tercer paso es la sinterización en atmósfera controlada para inhibir la oxidación y a temperaturas por debajo del punto de fusión de la matriz del compuesto. [3]

La metalurgia de polvos tiene varias ventajas para la preparación de materiales compuestos de matriz de magnesio, las cuales destacan: 1) la utilización de cualquier material para matriz y refuerzo, ya que la reacción entre la matriz y cualquier tipo de refuerzo puede minimizarse con este proceso, 2) no necesita temperatura de fabricación alta y 3) se puede utilizar una fracción mayor de refuerzo, entre las desventajas que cuenta este proceso es su alto costo de procesamiento [50].

#### **6.4.2.1.1. Molienda mecánica**

La molienda mecánica consiste en moler polvos de metales puros, intermetálicos o polvos prealeados y no existe transferencia del material ni homogenización. Este proceso induce una fuerte deformación en los polvos, descomponiendo la estructura del grano grueso debido a la severa deformación plástica. Es una técnica que se ha utilizado ampliamente para la preparación de materiales nanoestructurados debido a su sencillez, la posibilidad de aplicarlo en casi todas las clases de materiales y fabricar a grandes cantidades, entre las desventajas se encuentra la necesidad de consolidar producto en polvo sin engrosar la microestructura, además el problema de contaminación suele ser una razón para descartar el método, al menos para algunos materiales [51].

#### **6.4.2.1.2. Aleación mecánica**

El aleado mecánico es un proceso en el cual involucra la mezcla de polvos en estado sólido, ya sea de diferentes metales, aleaciones o compuestos, los cuales son molidos conjuntamente en donde el material transferido es mezclado para obtener una aleación homogénea. Durante el proceso el material es deformado en repetidas ocasiones, fracturado y las partículas son soldadas en frío por el constante choque de las bolas durante la molienda, produciendo un refinamiento de los polvos y donde también se pueden producir algunas reacciones químicas en estado sólido, debido a la alta energía de la mezcla. El aleado mecánico es una de las rutas eficientes para realizar el procesamiento de los polvos, esto porque ayuda a mezclar correctamente la matriz y los refuerzos en polvo, generando compuestos con una distribución uniforme del refuerzo es así que durante la aleación mecánica se pueden producir materiales con microestructura y propiedades únicas [7,13].

Existen diferentes tipos de molinos para producir polvos aleados mecánicamente, ejemplo, el molino vibratorio, molino de bolas planetario y molino atricionador, los cuales varían su capacidad, velocidad de operación y temperatura [7]. La sinterización

es el paso más importante en la metalurgia de polvos ya que de paso a la integridad mecánica y a una menor porosidad, para que este proceso sea efectivo depende a gran medida de la temperatura de sinterización, tiempo, velocidad de calentamiento y la atmósfera [13].

Entre las rutas de procesamiento para los compuestos de matriz de magnesio, la metalurgia de polvos es la más adecuada debido a una mayor distribución del refuerzo en la matriz, tamaño de partícula y porosidad, lo cual ayudan a mejorar las propiedades mecánicas y bioactivas del material, esto en comparación con los procesamientos en fase líquida ya que el magnesio es altamente reactivo e inestable en estado líquido y es propenso a oxidarse, además el desarrollo de grandes granos en los compuestos es una limitante en función de las propiedades mecánicas [7].

## **6.5. Técnicas de caracterización**

### **6.5.1. Análisis térmico**

El análisis térmico es una técnica que consiste en determinar los cambios físicos o químicos de una sustancia cuando esta es calentada, enfriada o mantenida a una temperatura constante en un cierto tiempo, la atmósfera en la que se realiza puede ser estática o dinámica con determinado caudal y los gases más habituales son el nitrógeno, aire, dióxido de carbono y argón, las técnicas más comunes del análisis térmico incluyen: análisis termogravimétrico (ATG), en el cual se ven los cambios de peso y nos indica cuando una muestra pierde o gana peso, en el análisis termodiferencial (ATD) y calorimetría diferencial de barrido (CDB), se aprecian los cambios de temperatura y nos indican si una reacción o cambio físico es exotérmico o endotérmico y son capaces de medir la variación de calor [52].

### 6.5.1.1. Análisis termogravimétrico (ATG)

Este análisis mide la pérdida o ganancia de peso de una muestra frente al tiempo o la temperatura, como se muestra en la figura 5. La curva representa la variación del peso con respecto a la temperatura y proporciona información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra [53].

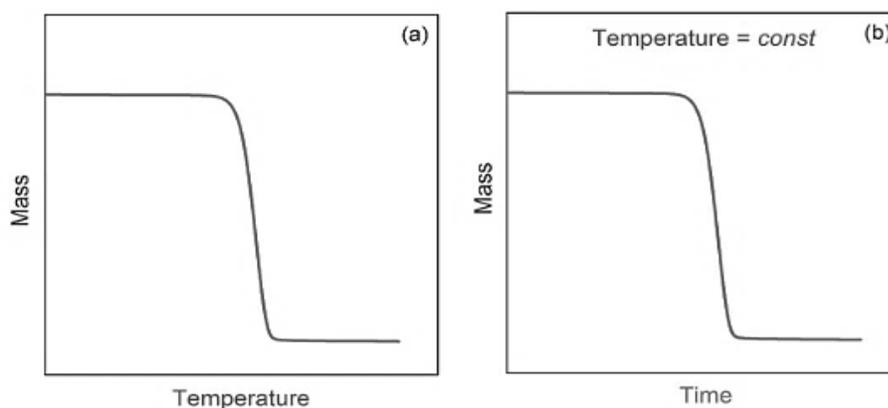


Figura 5. Dos diferentes formas de medir la termogravimetría a) temperatura, b) tiempo [52].

En la figura 6 se muestran diferentes tipos de termogramas típicos del análisis térmico. El primer tipo (I) corresponde a una muestra que no sufre pérdida, en el tipo (II) sufre una pérdida de masa inicial, la cual es característica de procesos de desorción o secado, el tipo (III) representa una curva de descomposición de la muestra, la cual se puede utilizar para definir los procesos de estabilidad, el tipo (IV) indica una descomposición multietapa con intermedios estables, en esta curva se puede definir los límites de estabilidad, el tipo (V) indica también la descomposición multietapa no bien definida, por lo cual se obtiene poca información de estabilidad, en el tipo (VI) es una curva con ganancia de masa, esto es a consecuencia de la reacción de la muestra con el medio y por último el tipo (VII) es una curva de un producto de oxidación.

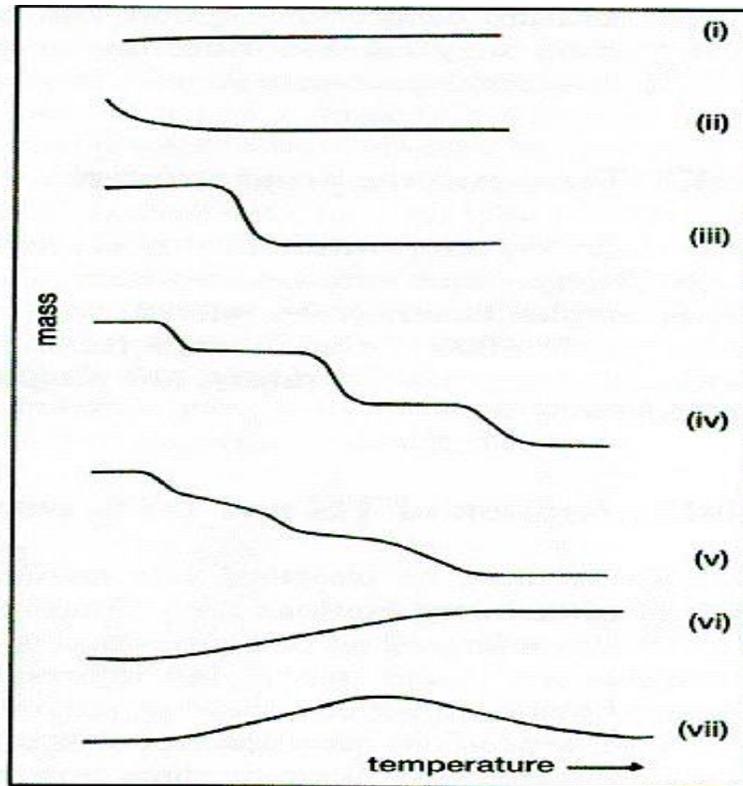


Figura 6. Tipos de termogramas típicos de Análisis Termogravimétrico [52].

#### 6.5.1.2. Análisis térmico diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial mide la diferencia de los cambios de energía de la muestra a medida que se calienta a una velocidad controlada, cuando la muestra sufre una transformación, el efecto de calor provoca una diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre la muestra y un material de referencia, esta diferencia de temperatura se mide y grafica en función a la temperatura, en la figura 7 se muestra el termograma diferencial con los tipos de cambios comúnmente encontrados en los materiales [54].

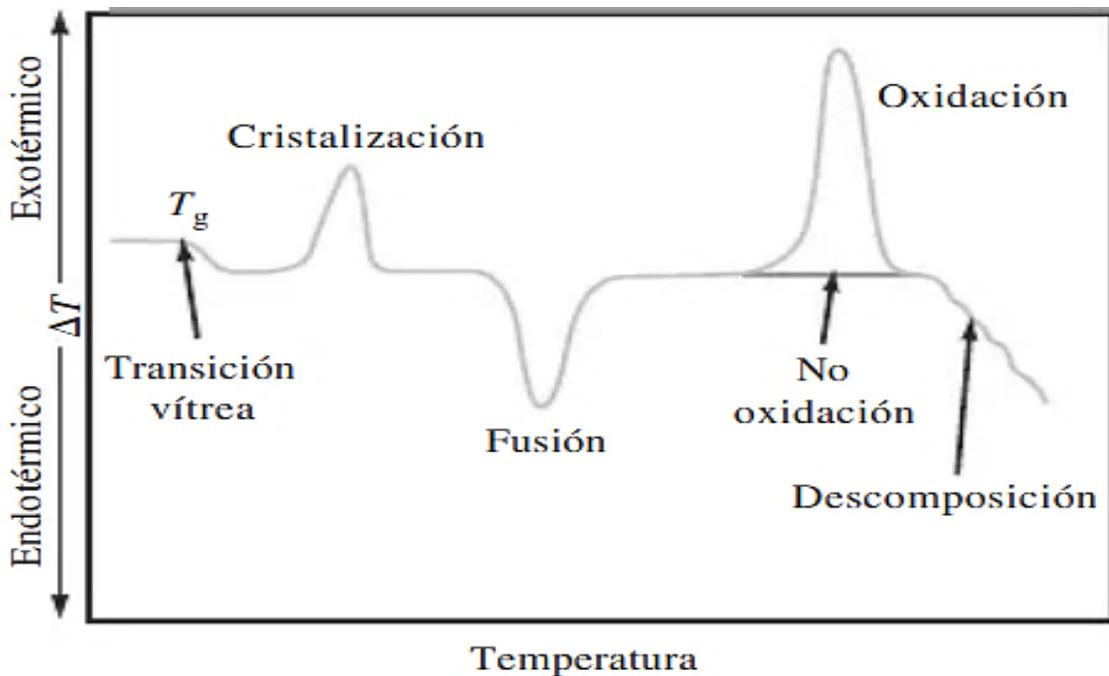


Figura 7. Termograma diferencial con diferentes tipos de cambios comunes en los materiales [53].

El análisis térmico diferencial es considerado una técnica cualitativa y se utiliza para estudiar las temperaturas de descomposición, transición de fase, puntos de fusión, cristalización y estabilidad térmica [54].

La relación endotérmica está atribuida a deshidratación, deshidroxilación, evaporización, fusión y sublimación, mientras que la relación exotérmica está atribuida a las reacciones como, oxidación, formación de estructura cristalina y algunas reacciones de descomposición [55].

### 6.5.1.3. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

En la calorimetría diferencial de barrido se mide la diferencia de temperatura entre la cantidad de calor absorbido o desprendido ( $dH/dT$ ) entre la sustancia y una referencia en función de la temperatura, en la figura 8 se muestra el termograma diferencial de barrido [53].

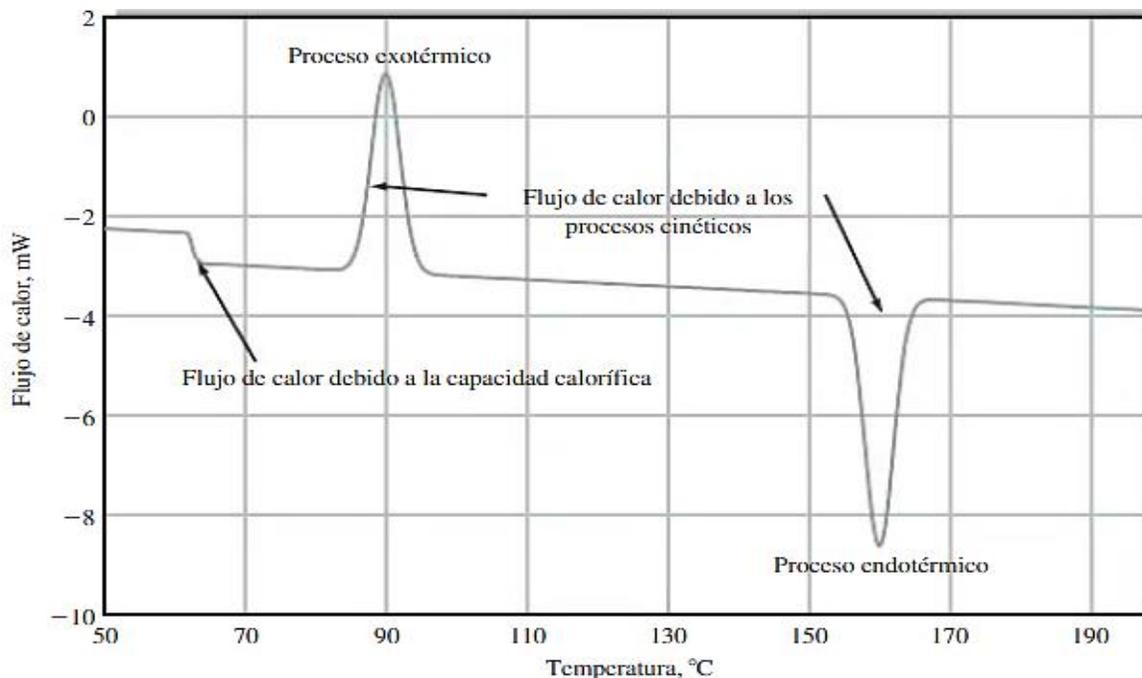


Figura 8. Termograma diferencial de barrido [53].

La calorimetría diferencial de barrido permite estudiar los procesos de cambio o variación de entalpía, donde es posible determinar los diferentes cambios físicos o químicos, calores de fusión, grado de cristalización, ebullición entalpias de reacción, etc. La diferencia que existe entre la Calorimetría Diferencia de Barrido (CDB) y el Análisis Térmico Diferencial (ATD) es que el CDB es un método en el cual se mide las diferencias de energía, mientras que en el ATD es con respecto a la temperatura [54,56].

### 6.5.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica muy utilizada para el análisis de la estructura cristalina, tamaño de cristalita, identificación de fases, transformaciones de fase y deformaciones. El equipo que se utiliza para realizar este análisis es llamado "difractómetro de rayos X", un difractómetro de rayos X consta de tres elementos los cuales son, el tubo de rayos X, portamuestras y el detector de rayos X, como se observa en la figura 9.

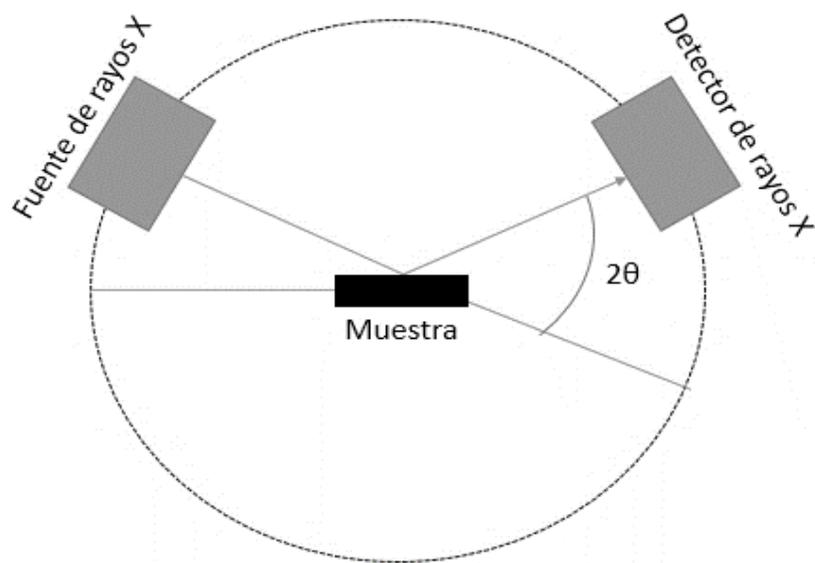


Figura 9. Esquema del difractómetro de rayos X. [57]

El fenómeno que ocurre durante la interacción de los rayos X con longitud de onda del rango entre 0.5 – 2.5 Å incide en una muestra (comúnmente sólida) y estos rayos son difractados por los planos cristalográficos de la muestra, ya que algunos fotones del haz incidente se desvían con la misma longitud de onda y los átomos que componen al material dispersan la radiación incidente en todas direcciones y un rayo difractado es detectado. Para que esta situación se cumpla se debe cumplir con la ley de Bragg que se presenta en la expresión 1 [57]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Donde  $d$  es la distancia entre los planos atómicos de la fase cristalina,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes y  $\theta$  es el ángulo de difracción. La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción que es  $2\theta$ , conociendo los parámetros experimentales  $\theta$  y  $\lambda$  se puede identificar la orientación de los planos, los espectros e intensidades de difracción resultantes del análisis son específicos y tienen una posición propia de cada material, además el análisis del ancho de la reflexión nos permite calcular el tamaño de cristalita [57].

### 6.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido nos permite obtener información topográfica, morfológica y de composición química del material. El principio del microscopio electrónico de barrido es la generación de imágenes, que se obtienen a partir de las señales emitidas por la muestra al ser impactada con un haz de electrones y estas señales son registradas por los detectores del equipo (detector de electrones y de rayos X), en la figura 10 se presenta el esquema de las señales generadas durante la interacción electrón y la muestra [58]. Según la intensidad energética de los electrones se agrupan en secundario o retrodispersados.

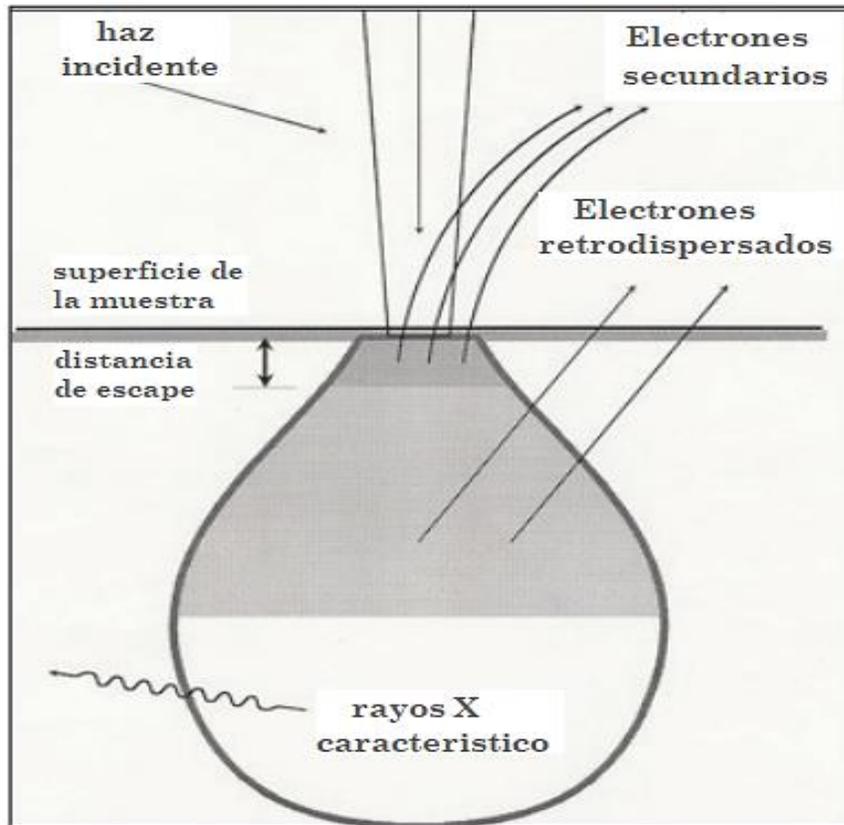


Figura 10. Esquema de las señales generadas durante la interacción electrón muestra [58].

Los electrones secundarios son característicos por tener baja energía en el orden de 20-50 eV, debido a su baja energía solo pueden llegar superficialmente a la muestra,

lo que nos permite obtener imágenes de máxima resolución y poder hacer análisis superficial, observación de fisuras, partículas y morfología.

Los electrones retrodispersados son de alta energía y se encuentran en el orden de 10-30 keV, hay mayor interacción con la muestra, sin embargo, la resolución de imágenes es baja, lo que nos permite obtener imágenes de contraste cuya tonalidad en escala de grises es asociada al número atómico de los elementos químicos presentes en la muestra.

Para ambos tipos de imágenes es posible llevar a cabo análisis por EDX (Energy Dispersive X-ray, por sus siglas en inglés). El detector de rayos X permite la identificación de los elementos que componen la muestra. El microanálisis puede ser de área, de punto y de mapeo, la identificación de estos elementos se basa en la determinación de las energías (EDX) o longitudes de onda (WDX), estas magnitudes son únicas a la radiación emitida por los elementos químicos de la muestra.

## **6.6. Propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos**

### **6.6.1. Densidad**

La densidad en los materiales resulta ser importante, ya que en el caso de las prótesis se requiere una densidad similar a la del hueso humano en el orden de 1.8-2.1 g/cm<sup>3</sup>. En la tabla 2 se muestra la densidad de los materiales que se utilizaron en el proyecto, comparándolos con la densidad del hueso humano.

Tabla 2. Densidad del Mg, CaSiO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, en comparación con la densidad del hueso humano [3,25].

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Hueso humano	1.8 - 2.1
Mg	1.7 - 2.0
CaSiO <sub>3</sub>	2.8 - 3.1
TiO <sub>2</sub>	4.4 - 4.5

La densidad se define como la masa entre la unidad de volumen de una sustancia u objeto, como se muestra en la ecuación 2 y su unidad de medida es el g/cm<sup>3</sup>.

$$\rho = M/V \quad (2)$$

Donde:

M= masa

V= volumen

Dentro de la densidad existen diferentes tipos de densidad:

- Densidad real: la densidad real es la densidad absoluta y se define como la relación entre la masa y el volumen que ocupa un cuerpo excluyendo poros abiertos y cerrados, esta densidad se mide experimentalmente por el método de Arquímedes y generalmente se expresa en gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) o libras por pulgada cúbica (lb/in<sup>3</sup>) [59].
- Densidad aparente: es la relación de la masa del material sólido y la suma del volumen incluyendo los poros cerrados [59].
- Densidad teórica: se basa en que se tiene un cristal único y perfecto, esto quiere decir que no hay cambios en la orientación de los átomos dentro de la red cristalina y que no se cuenta con imperfecciones como huecos, sin embargo, es imposible contar con un material perfecto, es por ello que la densidad real varía con respecto al valor de la densidad teórica, esta densidad se calcula matemáticamente.

Para el análisis de la densidad existen diferentes métodos de análisis, como es el método de empuje de Arquímedes, el cual es un método cuantitativo.

El principio de Arquímedes establece que “*todo cuerpo sumergido total o parcialmente en un fluido experimenta un empuje vertical igual al peso del fluido desalojado por el objeto*”, si el empuje es mayor que el peso del material este flotara y si el empuje es menor que el peso del material este se hundirá [60]. El empuje nos ayuda a determinar la densidad de un cuerpo sólido, donde una muestra es pesada al aire ( $W_a$ ), la cual es determinada como la masa real, posteriormente el cuerpo sólido es sumergido en agua ( $W_w$ ) y se determina la masa aparente, este peso será menor que el anterior y según el principio de Arquímedes esta diferencia se debe al empuje del agua y la diferencia de masas del cuerpo sólido es igual a la masa del agua desalojada por el cuerpo, la densidad de un cuerpo sólido está dada por la expresión 3 [61-62].

$$\rho_a = \frac{W_a}{(W_a - W_w)} \times \rho_w \quad (3)$$

Donde:

$\rho_a$ = densidad real

$\rho_w$ = densidad del agua

En la figura 11 se muestra un esquema del método de medición de densidad por el principio de Arquímedes en una balanza hidrostática.

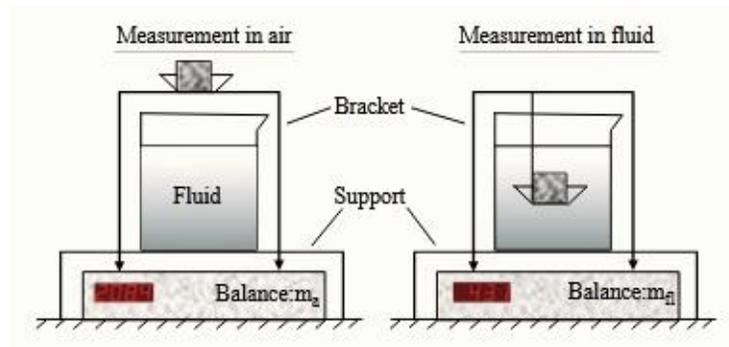


Figura 11. Método de medición de densidad por el principio de Arquímedes en balanza hidrostática [61].

Otro método de análisis cuantitativo es el método por desplazamiento, en donde el volumen de la muestra sólida es determinado mediante la observación del aumento del nivel del líquido en el que es sumergida la muestra.

En el análisis de la densidad por picnómetro, se utiliza un matraz de vidrio con un volumen definido, este método se usa con mayor frecuencia para determinar la densidad de los líquidos, sin embargo, también puede servir para determinar la densidad de las muestras en polvo.

### 6.6.2. Porosidad

La porosidad es una de las propiedades físicas importantes a evaluar. Las microporosidades en los materiales biomédicos, se han utilizado para diversas aplicaciones de regeneración de tejidos y como función básica todos los tipos de tejidos requieren la presencia de poros para mantener su vitalidad, los poros son sitios principales para la difusión de nutrientes y la regeneración del tejido [63].

En algunas publicaciones se ha encontrado que la porosidad afecta negativamente las propiedades mecánicas del Mg y sus aleaciones, en particular si es utilizado para aplicaciones biomédicas, ya que la porosidad compromete la resistencia del material, así como su rápida degradación [64]. Por otra parte, la porosidad puede beneficiar al material aumentando su bioactividad, la porosidad del hueso esponjoso y del hueso

cortical es de 30 a 90% y 5 a 30% respectivamente. La porosidad del material influye en las propiedades mecánicas, el hueso esponjoso cuenta con un rendimiento a la tensión de 3 al 20 MPa y un módulo elástico de 10 a 40 GPa y de acuerdo con esta información y con estudios encontrados se requiere una porosidad de 15 a 20% para mantener la integridad de las propiedades mecánicas [14,65].

La porosidad es una medida de la fracción de un material con huecos que pueden estar cerrados o abiertos [66]. Para calcular la porosidad de un material existen diversas técnicas, las cuales se basan en diferentes principios y tienen distintas capacidades. Los métodos utilizados para determinar la porosidad y la distribución del tamaño de los poros se describen a continuación:

- Microscopía Electrónica de Barrido: es una de las técnicas de imagen más utilizadas y la porosidad puede medirse mediante al análisis de imagen, en donde se puede observar la dimensión, la forma y números de poros del material. Los electrones secundarios brindan información de la topografía superficial del material [66].
- Porosimetría de Intrusión de Mercurio (MIP por sus siglas en ingles “Mercury Intrusion Porosimetry”). Es una técnica eficaz que puede utilizarse para explorar la estructura de los poros con tamaños superiores a 3.5 nm, el principio de esta técnica es que el volumen del metal líquido que penetra en un sólido se mide en función de la presión aplicada y el análisis se basa en la ley capilar que rige la penetración del líquido en los poros, en esta técnica se utiliza el mercurio dado que es un líquido que no moja para la mayoría de los materiales, debido a que su ángulo de contacto es superior a los 90° [55-56].
- Picnometría: esta técnica se utiliza para medir la densidad y el volumen de los poros [66].

Se utiliza para determinar el porcentaje de porosidad del material por medio del principio de Arquímedes, se calcula comparando la densidad real y la densidad teórica de la muestra, como se indica en la ecuación 4 [68].

$$P = 100 \left( 1 - \frac{\rho_r}{\rho_t} \right) \quad (4)$$

Donde:

$\rho_s$ = densidad real

$\rho_{th}$ = densidad teórica

### 6.6.3. Dureza Vickers (HV)

La dureza ósea es una de las propiedades más importantes del hueso, se ha descubierto que la dureza del hueso está fuertemente relacionada con su contenido de minerales (calcio y fósforo) y colágeno [69]. El ensayo de dureza es una prueba mecánica que mide la resistencia de un material a la deformación permanente cuando este es penetrado, la dureza Vickers (HV) se encuentra estandarizado por la norma ASTM E389 – 05A. En la tabla 3 se presenta la microdureza del hueso cortical y el hueso esponjosos.

Tabla 3. Dureza Vickers del hueso cortical y el hueso esponjosos. [70]

	Dureza Vickers (HV)
Hueso Cortical	40.4
Hueso Esponjoso	35.2

Los valores de dureza Vickers del hueso pueden variar según la zona de indentación. En un estudio realizado por A. Ibrahim y col. [69], se realizaron pruebas de microdureza en varias regiones de la diáfisis tibial para estudiar las características de distribución de la microdureza ósea del hueso, en donde el resultado promedio obtenido del hueso esponjoso fue de 65.04 HV y para el hueso cortical fue de 64.4 HV.

Para este ensayo se emplea como elemento indentador una pirámide rectangular de diamante de base cuadrada, cuyas caras laterales forman un ángulo de 136°, al ser presionado sobre el material bajo una carga con valores entre 25 y 1000 g, el tiempo

de aplicación de la carga durante el ensayo es entre 10 a 15 segundos, al finalizar el ensayo se procede a medir las diagonales de la huella, el valor de la dureza Vickers se obtiene dividiendo la fuerza  $F(N)$  aplicada entre el área  $A(mm^2)$ , como se muestra en la expresión 5; el área se determina a partir de la medición por microscopía óptica de las diagonales de la huella ( $A=d^2/2sen68$ ) [71].

$$HV = \frac{F}{A} = 0.1891 * \frac{F}{d^2} \quad (5)$$

#### 6.6.4. Resistencia a la compresión

Las propiedades mecánicas del hueso están fuertemente influenciadas por la porosidad y mineralización, así como también el tipo de hueso y las regiones del mismo hueso [72]. En la tabla 4 se muestra la resistencia a la compresión del hueso cortical del fémur de mujeres y hombres de distintas edades, en donde se encontró una disminución de la resistencia del tejido óseo conforme aumenta la edad. Los resultados del tejido óseo masculino presentan una mayor resistencia a la compresión en comparación con las mujeres en todos los grupos de edad es así que la edad y genero son factores que intervienen dentro de las propiedades mecánicas del hueso [73].

Tabla 4. Resistencia a la compresión del hueso cortical de mujeres y hombres de distintas edades. [73]

<b>Resistencia a la Compresión (Mpa)</b>				
	<b>&lt;30 años</b>	<b>31-50 años</b>	<b>51-70</b>	<b>&gt;70 años</b>
<b>Mujer</b>	143.35	131.21	107.41	96.35
<b>Hombre</b>	161.44	149.34	135.73	122.86

El ensayo de compresión es de suma importancia debido a que los huesos están sometidos a una amplia variedad de cargas, al encontrarse de pie una persona el fémur presenta un estado de compresión [74]. Este ensayo consiste en generar un estado de compresión uniaxial en una probeta cilíndrica con dimensiones estandarizadas (ASTM E9 – 89A), el cual es sometida a una carga longitudinal externa a través de una

fuerza de compresión, para realizar este ensayo es necesaria una máquina de prueba universal electromecánica o hidráulica equipada con las platinas de compresión apropiadas [75]. Con este ensayo permite obtener la curva de esfuerzo contra deformación.

#### 6.6.4.1. Curva de esfuerzo-deformación ingenieril

Cuando no es posible medir la deformación que la probeta sufre longitudinalmente como radialmente durante el ensayo de compresión, se calcula el esfuerzo-deformación ingenieril [76]:

$$\sigma = \frac{F}{A_o} \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_o}{l_o} = \frac{\Delta l}{l_o} \quad (7)$$

Dónde:  $\sigma$  es el esfuerzo ingenieril,  $\varepsilon$  es la deformación ingenieril,  $F$  es la carga aplicada  $A_o$  es el área inicial de la probeta  $\Delta l$  es el cambio de la longitud con respecto a la longitud inicial y  $l_o$  es la longitud inicial.

#### 6.6.4.2. Curva de esfuerzo-deformación real

Cuando es posible medir la deformación que sufre el material durante todo el ensayo, se puede calcular el esfuerzo y deformación real [76]:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (8)$$

$$\varepsilon = \int \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_o}\right) = \ln\left(\frac{A_o}{A}\right) \quad (9)$$

Dónde:  $\sigma$  es el esfuerzo real,  $\epsilon$  es la deformación real,  $F$  es la carga aplicada,  $A$  es el área probeta durante el ensayo,  $l$  es la longitud de la probeta durante el ensayo,  $A_0$  es el área inicial y  $l_0$  es la longitud inicial.

### **6.6.5. Fractografía**

La fractura está considerada como la deformación de un cuerpo sólido en dos o más partes debido a la ruptura de enlaces cuando se le aplica una carga. Los estudios de los mecanismos de fractura son procesados a partir del microscopio electrónico de barrido en donde se muestran las fracturas generadas por el ensayo de compresión o tensión. Los términos comúnmente utilizados son la fractura dúctil y fractura frágil.

#### **6.6.5.1. Fractura dúctil**

En la fractura dúctil implica una deformación plástica, las dislocaciones se mueven dentro de los granos y el material es deformado macroscópicamente produciendo una estricción, al producirse una estricción localmente se producen microcavidades, estas microcavidades tienen una coalescencia debido a las pequeñas áreas disponibles entre ellas, cuando se produce la fractura ocurre a  $45^\circ$  del plano de la grieta, ya que el máximo esfuerzo de cizalladura se origina en este ángulo [77].

#### **6.6.5.2. Fractura frágil**

En la fractura frágil no se produce deformación plástica, la rotura ocurre de manera repentina y ocurre la fractura en un solo plano a  $90^\circ$  frente a la fuerza aplicada. Comúnmente las fracturas frágiles ocurren en donde existen defectos como poros, inclusiones, etc. En las fracturas frágiles se distingue don fracturas principales, la fractura transgranular e intergranular [77].

En la fractura intergranular la fisura o grieta se propaga a través de los límites de grano, mientras la fractura transgranular lo hace través de los granos, rompiendo los enlaces

a través de los planos cristalográficos, es común observar microscópicamente saltos o escalones, los cuales corresponden a los distintos planos cristalográficos, esta fractura esta denominada como clivaje, la cual está definida como la propagación rápida de la grieta por la separación de los enlaces atómicos a lo largo de un plano cristalográfico. El mecanismo de fractura por clivaje se da cuando la deformación plástica está restringida, un ejemplo es en los materiales con estructura cristalina cúbica centrada en las caras los cuales tienen un gran número de sistemas de deslizamiento y presentan una baja susceptibilidad a la fractura por clivaje, en cambio los materiales con estructura cristalina hexagonal compacta tienen tres sistemas de deslizamiento por grano lo cual los hacen susceptibles a la fractura por clivaje [77] .

### 6.6.5.3. Sistemas de deslizamiento

Un sistema de deslizamiento es la combinación de un plano cristalográfico y una dirección de deslizamiento del mismo, este deslizamiento se produce sobre regiones de planos paralelos que se denominan bandas de deslizamiento.

En los materiales con estructura cristalina hexagonal compacta como el Mg su deformación ocurre por el deslizamiento del plano basal (0001). En la tabla 5 se muestran los sistemas de deslizamiento del magnesio en el plano basal, prismático y piramidal [78].

Tabla 5. Sistemas de deslizamiento del magnesio [78].

Sistema de deslizamiento	Basal	Prismático	Piramidal	Piramidal [c+a]	
Dirección de deslizamiento	$[11\bar{2}0]$	$[11\bar{2}0]$	$[11\bar{2}0]$	$[11\bar{2}\bar{3}]$	$[11\bar{2}\bar{3}]$
Plano de deslizamiento	(0001)	$(10\bar{1}0)$	$(10\bar{1}1)$	$(10\bar{1}1)$	$(\bar{1}\bar{1}22)$

En ocasiones la deformación por deslizamiento no es favorable, esto es debido a pocos sistemas de deslizamiento, obstáculos para el deslizamiento, orientaciones no

favorables, etc. Por estas razones se genera el mecanismo de deformación por maclado, la presencia de maclas genera una barrera para el movimiento de las dislocaciones, generando un incremento en la resistencia del material. Es importante recalcar que en el maclado los átomos se mueven interatómicamente entre sí y no hay cambio en la estructura cristalina, sino un cambio de la orientación de la red cristalina [78].

## VII. Metodología experimental

La metodología experimental se presenta en el diagrama de la figura 12 donde se identifican las diferentes actividades del proyecto de investigación.

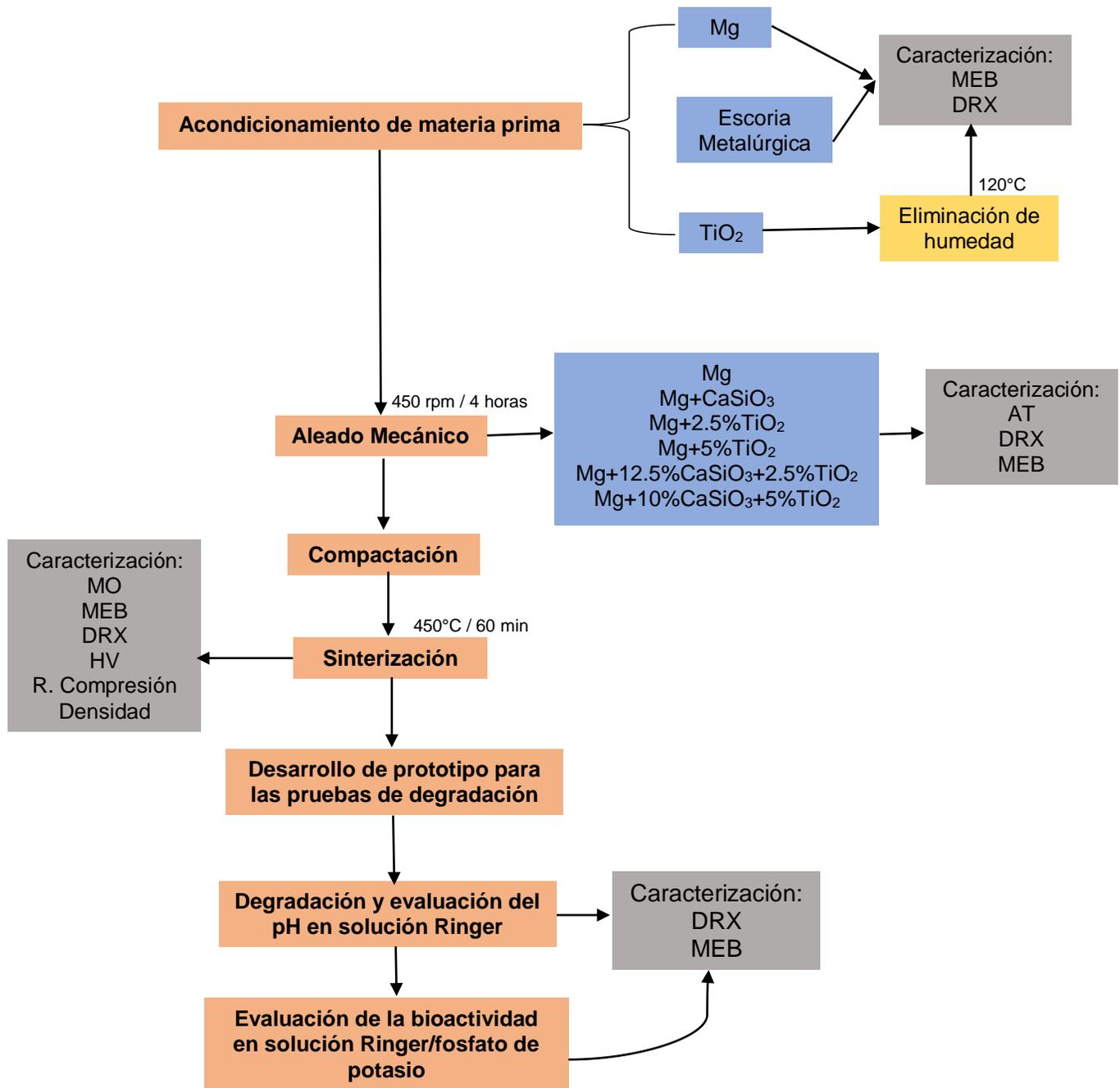


Figura 12. Diagrama correspondiente a la metodología Experimental.

## 7.1. Acondicionamiento de materia prima

El acondicionamiento de la materia prima para la preparación de los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, consistió en el desbaste mecánico del lingote de magnesio de pureza comercial (>99.9% e.p.) para obtener rebaba, como refuerzos cerámicos se utilizaron nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y Escoria Metalúrgica (EM).

Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fueron de grado reactivo de fase anatasa con un tamaño de partícula <25nm, marca Aldrich. Los polvos de TiO<sub>2</sub> se secaron en un horno marca Memert U30 a una temperatura de 120°C para eliminar el agua fisisorbida.

La Escoria Metalúrgica fue procesada de acuerdo al procedimiento del equipo de trabajo, [79][80] donde se obtuvo un tamaño de partícula <100µm y una composición química (% e.p.): 49.0% CaO, 38% SiO<sub>2</sub>, 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2% MnO, 2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros compuestos menores que representan el 4%.

## 7.2. Arreglo experimental para el aleado mecánico

Para las pruebas de aleado mecánico se presenta en la tabla 6 el arreglo experimental que se llevó a cabo para la elaboración de cada compuesto.

Tabla 6. Arreglo experimental de los sistemas.

Sistemas	Composición (%)		
	Mg	Escoria Metalúrgica	TiO <sub>2</sub>
Mg	100	0	0
Mg+CaSiO <sub>3</sub>	85	15	0
Mg+2.5%TiO <sub>2</sub>	97.5	0	2.5
Mg+5%TiO <sub>2</sub>	95	0	5
Mg+CaSiO <sub>3</sub> +2.5%TiO <sub>2</sub>	85	12.5	2.5
Mg+CaSiO <sub>3</sub> +5%TiO <sub>2</sub>	85	10	5

### 7.3. Aleado Mecánico

Los polvos de cada sistema mostrados en la tabla 6 se introdujeron en un molino atricionador marca Szegvari Attritor System tipo B para realizar el aleado mecánico a una velocidad de 450 rpm durante 4 horas con tiempos de reposos de 10 min cada hora hasta completar el ciclo, esto se llevó en una atmósfera al aire; como medio de molienda se utilizaron bolas de acero inoxidable con un diámetro promedio de 9.16 mm y la relación de carga/bola fue de 1:20 para obtener tamaños de partículas menores a  $100\mu\text{m}$  [81].

### 7.4. Sinterizado

Posterior al aleado mecánico se procedió a la compactación de los polvos, el cual se llevó cabo de forma axial en frío para obtener probetas cilíndricas con un diámetro de 7.7 mm y con una longitud de 6.5 mm. Las probetas obtenidas fueron sinterizadas en un horno tubular, marca Lindberg Blue modelo HTF55322A (ver figura 13) bajo atmósfera de argón. Cabe mencionar que la temperatura de sinterización fue obtenida de las pruebas de análisis térmico.



Figura 13. Horno tubular para el proceso de sinterización.

## **7.5. Caracterización Química, estructural y microestructural de los materiales**

### **7.5.1. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Para el análisis de la morfología y composición química de la materia prima se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-6610LV, con filamento de tungsteno, alto vacío y voltaje de 20kV (ver figura 14). Se tomaron imágenes de electrones secundarios y retrodispersados para su análisis, mapeo y la cuantificación elemental se realizó por medio de energía (EDX).



Figura 14. Microscopio Electrónico de Barrido, equipo JEOL JSM-6610L.

### **7.5.2. Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)**

La identificación de las fases y la estructura cristalina de los polvos de la materia prima que se obtuvieron por aleado mecánico y de las probetas compactadas de los diferentes sistemas, se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X, utilizando un equipo PANalytical Empyrean (ver figura 15), en un rango de barrido de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$ , un paso de análisis  $0.02^\circ/s$ , con una radiación  $K\alpha$  del cobre.



Figura 15. Difractómetro, equipo PANalytical Empyrean

### **7.5.3. Caracterización microestructural por Microscopía Óptica**

Para observar la microestructura, determinar el tamaño y número de grano se utilizó un microscopio óptico metalográfico marca Nikom eclipse MA100 (figura 16), para su observación las probetas fueron preparadas metalográficamente, ésta preparación inició con un montaje en baquelita, posteriormente se realizó un desbaste con lijas de SiC con granulometría de 500 hasta 2400 y finalmente un pulido con pasta de diamante de 1.0 y 0.25  $\mu\text{m}$ , esto para la determinación del tamaño y número de grano de acuerdo a la norma ASTM E112, y para observar la microestructura, las probetas fueron atacadas con nital al 3%.



Figura 16. Microscopio Óptico, marca Nikom eclipse MA100

#### 7.6. Caracterización por análisis térmico

Para determinar la temperatura de sinterización de las probetas compactadas, se analizaron los aleados mediante análisis térmico, utilizando un equipo SDT-Q600-TA Instruments (figura 17) en un rango de temperatura de 25 a 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 30°C/min, en atmósfera de aire y en argón.

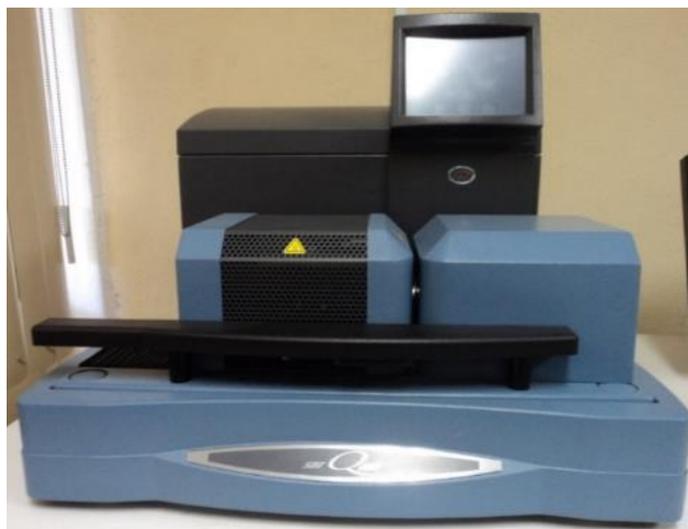


Figura 17. Equipo SDT-Q600-TA Instruments.

## 7.7. Evaluación de propiedades físicas y mecánicas

### 7.7.1. Densidad

La densidad de las probetas sinterizadas de los sistemas se determinó experimentalmente por medio del principio de Arquímedes, el cual se llevó a cabo mediante una balanza analítica marca Voyager Pro provista con un kit de densidad (ver la figura 18), el fluido que se utilizó fue agua destilada a temperatura ambiente. Posterior a la medición de la densidad se procedió a calcular la porosidad por medio de la ecuación 10.

$$P = 100 \left( 1 - \frac{\rho_r}{\rho_t} \right) \quad (10)$$

Donde:

$\rho_s$ = densidad real

$\rho_{th}$ = densidad teórica



Figura 18. Balanza analítica Voyager Pro y kit de densidad.

### 7.7.2. Ensayo de dureza Vickers (HV)

La evaluación de la dureza Vickers de las probetas sinterizadas de los diferentes sistemas se llevaron bajo la norma ASTM E384 – 05A en un quipo Buehler Micromet

5103, como se muestra en la figura 19. Para el ensayo de dureza se realizaron 5 indentaciones por probeta con una carga de 500 g en un tiempo de 12 segundos. Las probetas fueron preparadas materialográficamente antes de la evaluación de la dureza Vickers, esta preparación consistió en un montaje en caliente con baquelita, posteriormente se realizó un desbaste con lijas de SiC con granulometría de 500 hasta 2400 y finalmente un pulido con pasta de diamante de 1.0 y 0.25  $\mu\text{m}$ .



Figura 19. Microdurómetro, Buehler Micromet 5103.

### 7.7.3. Pruebas de compresión

Para la evaluación de la resistencia a la compresión se utilizaron 3 probetas sinterizadas de los diferentes sistemas, las cuales fueron preparadas por desbaste con lijas de SiC con granulometría de 500 hasta 2400. Las probetas de compresión se llevaron a cabo mediante una máquina de ensayos universales WP 300 GUNT HAMBURG con capacidad de 20 kN a temperatura ambiente, como se muestra en la figura 20, esta prueba se llevó bajo la norma ASTM E9 – 09A.

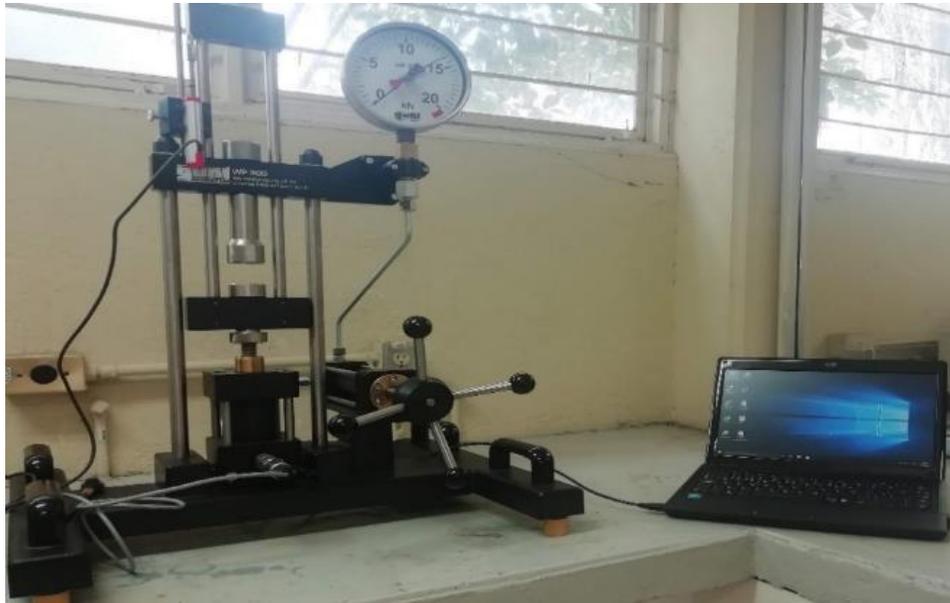


Figura 20. Máquina de ensayos universales WP 300 GUNT HAMBURG.

### 7.8. Evaluación de la degradación y pH

La evaluación de la degradación de las probetas sinterizadas de los sistemas, se llevó a cabo en un prototipo que se desarrolló para que el líquido circulara simulando el movimiento del fluido corporal como se muestra en la figura 21, el cual consistió en un sistema de circulación de fluido y un controlador de velocidad.

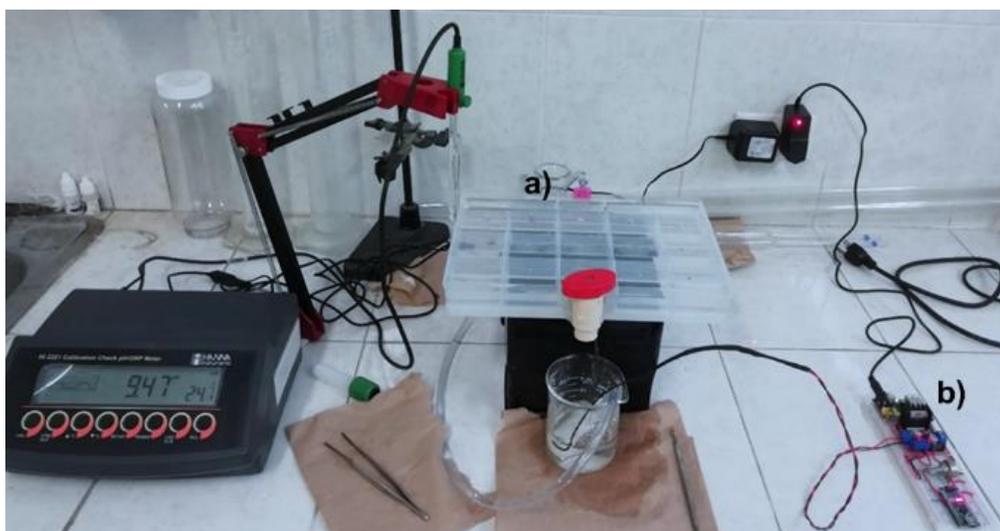


Figura 21. Prototipo simulador de fluido fisiológico: a) sistema de circulación de fluido fisiológico b) controlador de velocidad.

Las probetas fueron inmersas en solución Ringer de composición química: (por cada 100ml): 0.600g NaCl, 0.030g KCl, 0.020g Cloruro de Calcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 0.310g Lactato de Sodio ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ), a una temperatura ambiente y a flujo constante de 74 ml por minuto. Se monitoreó el pH a diferentes tiempos de prueba (0 a 6) horas para cada sistema.

La prueba de pH se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 96 horas de inmersión en solución Ringer, las probetas fueron colocadas en tubos Falcon con 10 ml de solución Ringer, y se monitoreó el pH en un equipo marca HANNA instruments modelo HI 2221 (ver figura 22), cada 24 horas.



Figura 22. pH metro, marca HANNA instruments modelo HI2221.

Previo a las pruebas de pH y de degradación las probetas sinterizadas, se prepararon materialográficamente y acondicionaron para su inmersión en la solución, que consistió en la limpieza por ultrasonido utilizando alcohol durante 5 minutos, después fueron secadas en aire caliente y finalmente fueron pesadas para contar con el registro de su peso inicial. Después de las pruebas de degradación las probetas se limpiaron en un flujo de alcohol y se secaron en horno a  $120^\circ\text{C}$  durante 1 hora; por último, se realizó el registro de su peso final y se procedió a realizar su caracterización por MEB, EDX y DRX.

## 7.9. Evaluación de la bioactividad

Para promover la bioactividad, se introdujeron los sistemas sinterizados en el prototipo simulador durante 6 y 12 horas en solución Ringer/Fosfato de potasio. La solución Ringer se le añadió fosfato de potasio (200 ml), donde la composición de la solución Ringer por cada 100ml: NaCl: 0.600g, KCl: 0.030g, Cloruro de Calcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): 0.020g y Lactato de Sodio ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ): 0.310g y la solución de fosfato de Potasio por cada 200ml: 1.81g de Fosfato de Potasio Difásico. Antes de la evaluación de la bioactividad las probetas sinterizadas fueron acondicionadas con desbaste con lijas de SiC de 500 a 2400 y limpiadas con ultrasonido utilizando alcohol durante 5 minutos, posteriormente fueron secadas con aire caliente, al finalizar la evaluación se realizó su caracterización por MEB, EDX y DRX.

## VIII. Resultados y Discusión

### 8.1. Caracterización de la materia prima

La morfología de la materia prima para el aleado mecánico se presenta en la figura 23, la cual fue analizada por Microscopía Electrónica de Barrido, también se realizó microanálisis de cada material, el cual indica la pureza del Mg y del TiO<sub>2</sub>, así como la composición elemental de la Escoria Metalúrgica (EM).

En la figura 23-a se aprecian láminas curvadas del magnesio obtenidas por el limado del lingote, el microanálisis correspondiente indica la presencia exclusiva del elemento Mg. La Escoria Metalúrgica se observa en la figura 23-b, se presenta aglomerados de morfología irregular y el microanálisis indica la presencia de 51.30% de O, 0.89% de Mg, 2.72% de Al, 17.93% de Si, 26% de Ca y 1.17% de Mn. El TiO<sub>2</sub>, presento también partículas aglomeradas, el cual se muestra en la figura 23-c, el microanálisis indica la presencia exclusiva de Ti y O, los cuales corresponden a la presencia de 100% TiO<sub>2</sub>.

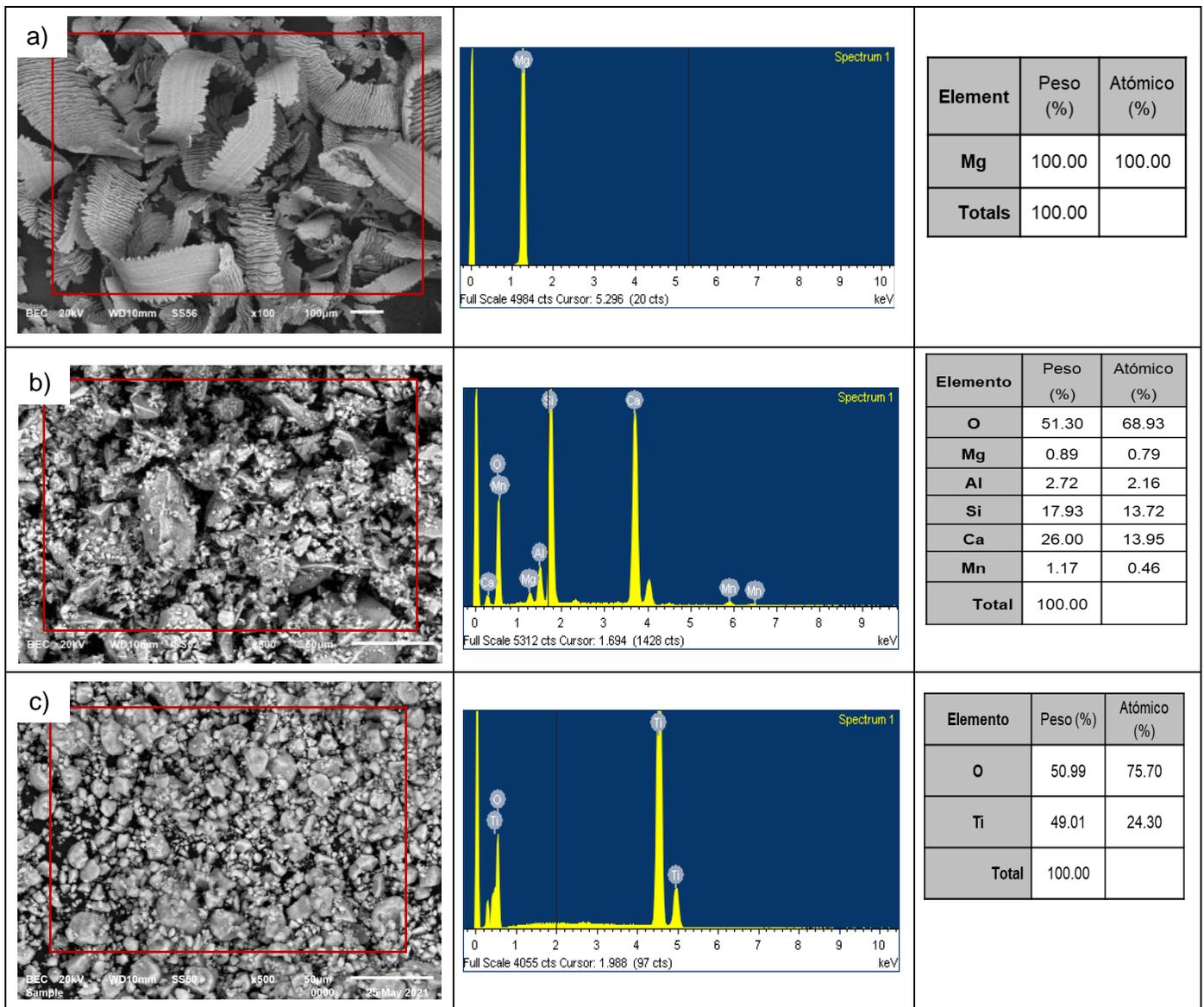


Figura 23. Imágenes por MEB y microanálisis por EDX de los polvos de materia prima: a) Mg desbastado, b) Escoria Metalúrgica (EM) y c) nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Con el objetivo de determinar las fases presentes en la materia prima se presenta en la figura 24 los resultados de DRX, donde se encontró que la rebaba de Mg corresponde a magnesio puro de acuerdo a la carta patrón JCPDS: 00-035-0821, además se encontró una intensidad principal en  $2\theta$ :  $43.03^\circ$ , la cual indica la presencia de MgO de acuerdo a la carta JCPDS: 00-001-1235. La fase MgO en las rebabas de Mg es debido a la alta afinidad del Mg con el oxígeno, por lo que se genera la oxidación del Mg y sus aleaciones de forma natural [82].

En la Escoria Metalúrgica se identificó la fase  $\text{CaSiO}_3$  conocida como pseudowollastonita (JCPDS: 00-002-0506), también se identificaron las fases anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) (JCPDS: 00-038-0471), sillimanita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) (JCPDS: 00-038-0471) y Oxido de Calcio ( $\text{CaO}$ ) (JCPDS: 00-37-1497). En los polvos de  $\text{TiO}_2$  correspondieron a la fase anatasa de acuerdo a la carta patrón JCPDS: 01-073-1764.

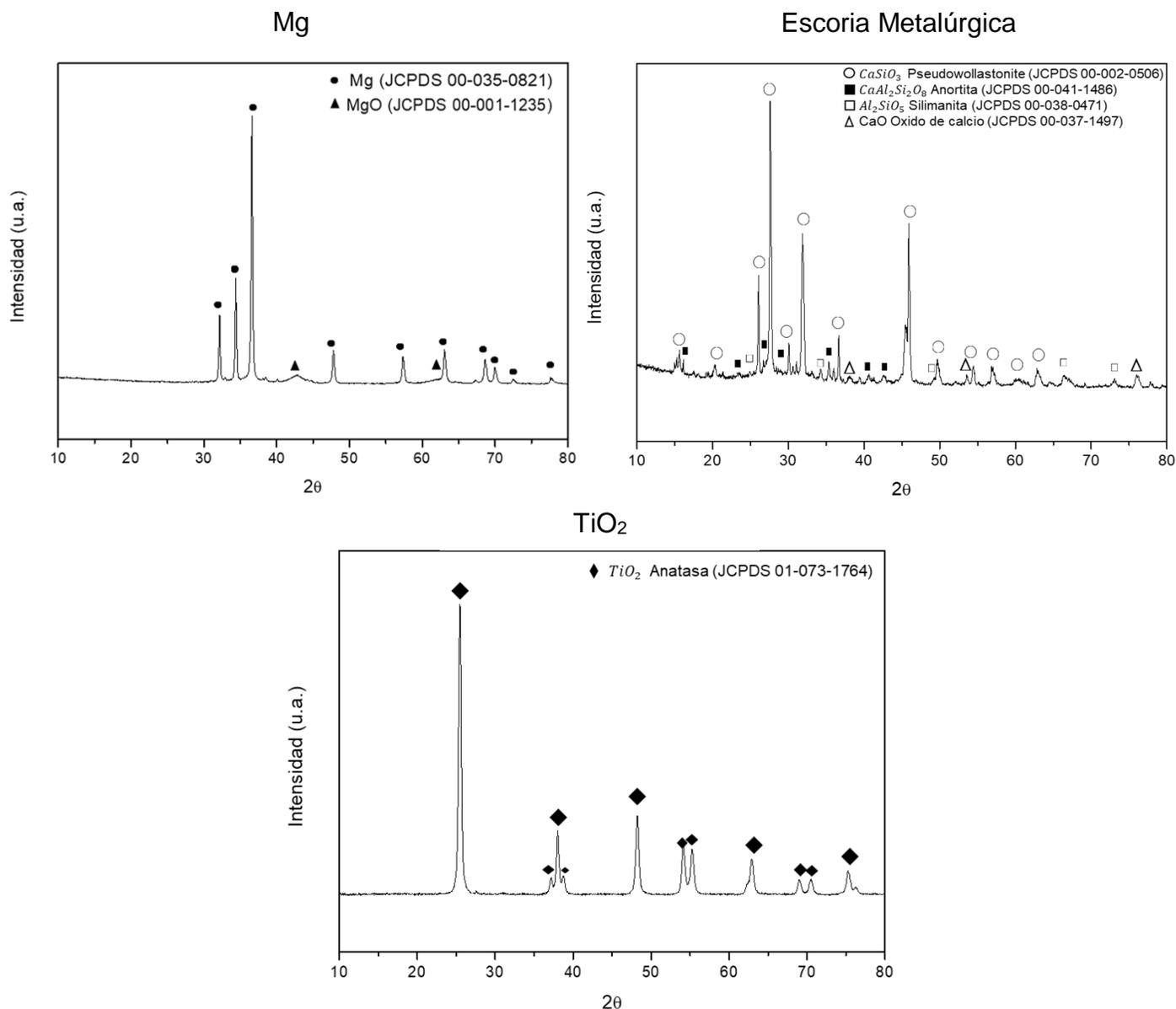


Figura 24. Patrones de DRX de polvos de inicio: a) Mg, b) Escoria Metalúrgica y c)  $\text{TiO}_2$ .

## 8.2. Caracterización de los polvos aleados mecánicamente

La caracterización por microscopía electrónica de barrido de los polvos aleados mecánicamente se realizó en cada uno de los sistemas planteados en la tabla 6. La Escoria Metalúrgica fue renombrada como pseudowollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) debido a que esta fase tiene mayor presencia.

La figura 25 se muestran imágenes por MEB de los compuestos preparados por aleado mecánico después de 4 horas de procesamiento, se pudo apreciar que en todos los sistemas presentan un tamaño de partícula promedio menor de  $100\ \mu\text{m}$ , así como también se observó en la figura 25-a una morfología de hojuelas la cual corresponde al Mg puro, la figura 25-b presenta aglomeración de partículas del sistema  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$  ( $\text{Mg}+\text{EM}$ ) y este mismo fenómeno se aprecia en los sistemas con 2.5 y 5 % con  $\text{TiO}_2$  (figura 25-c y 25-d), así como también en los sistemas de  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  (figura 25-e) y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  (figura 25-f). En los sistemas  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  fue posible apreciar una disminución de tamaño de partícula en comparación con el Mg puro, fenómeno que se asocia al proceso de aleado mecánico, donde se presenta alternancia de soldadura y fractura de partículas, predominando ligeramente en este caso el fenómeno de fractura sobre el de soldadura, favoreciendo de esta manera que las partículas se refinan y homogenicen continuamente [83].

El microanálisis reveló la presencia en todos los sistemas Mg y O, asociado al polvo oxidado de Mg. En los compuestos que contienen  $\text{CaSiO}_3$  se identificaron los elementos Ca, Si, Al y O los cuales pertenecen a la escoria metalúrgica.

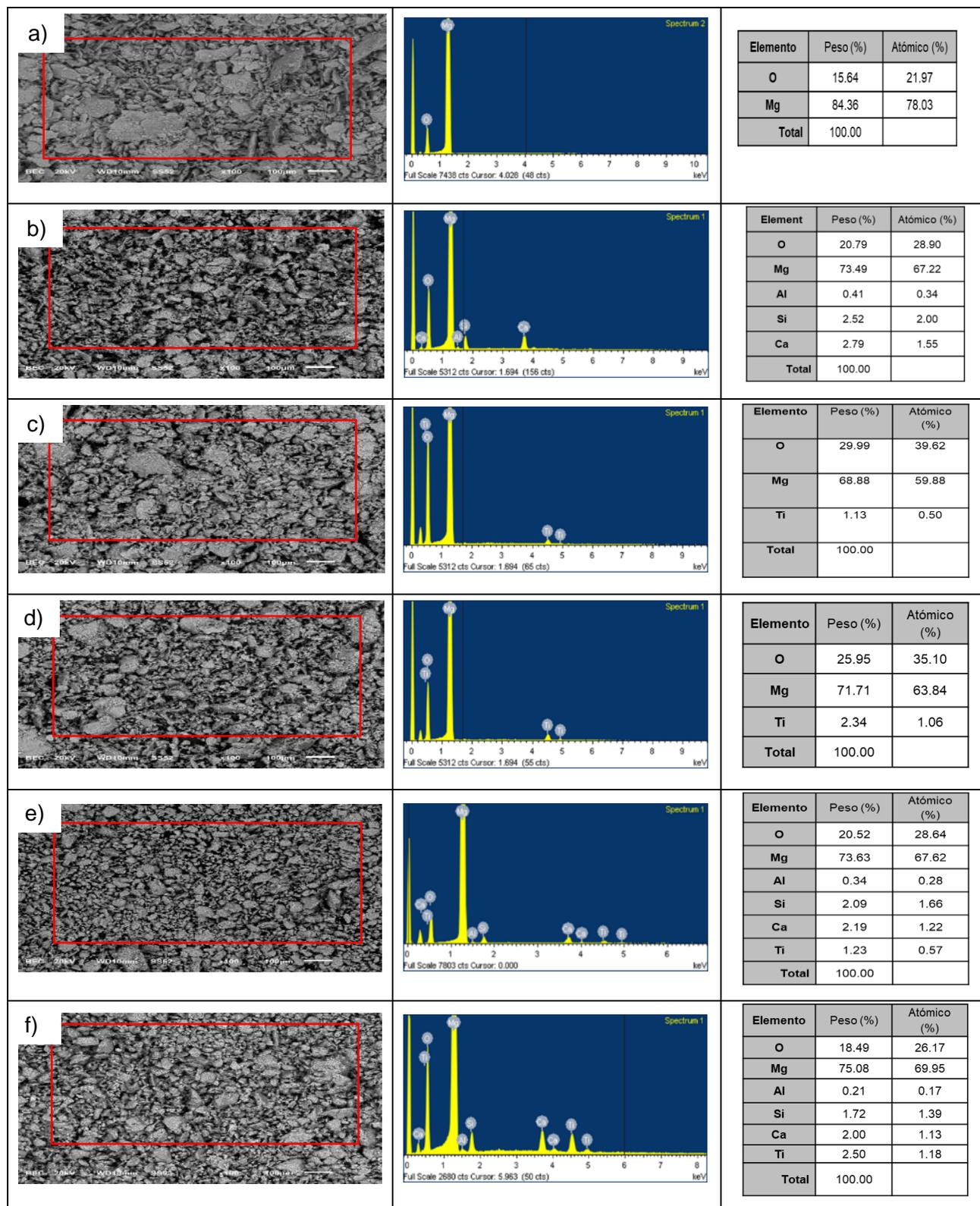


Figura 25. Imágenes por MEB y microanálisis por EDX de los compuestos después del aleado mecánico: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

En la figura 26 se presenta el mapeo de distribución elemental de cada uno de los sistemas, se puede apreciar la distribución homogénea de la fase de refuerzo, atribuido a un adecuado proceso de aleado mecánico.

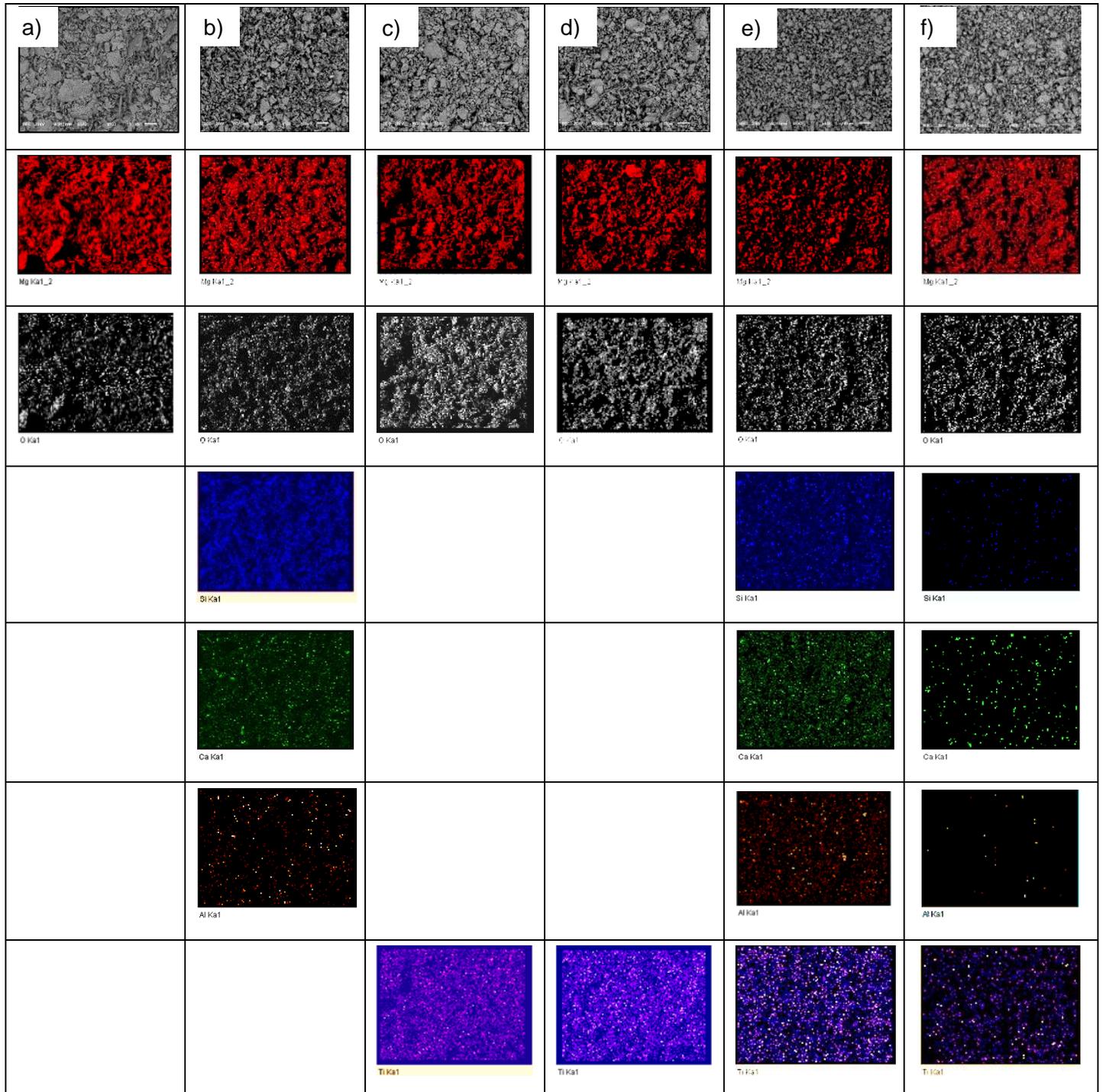
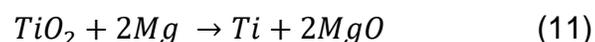


Figura 26. Mapeo de distribución elemental de los polvos aleados: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

Para identificar las fases presentes de los diferentes sistemas se realizó el análisis por DRX. En la figura 27 se muestra los patrones de difracción de rayos X, donde se observan intensidades en  $2\theta = 36.62^\circ$ ,  $34.39^\circ$  y  $32.19^\circ$  las cuales corresponden al Mg de acuerdo a la carta patrón JCPDS: 00-035-0821, esta fase se encontró en todos los sistemas, para los sistemas  $Mg+CaSiO_3$  (2),  $Mg+CaSiO_3+2.5\%TiO_2$  (5) y  $Mg+CaSiO_3+5\%TiO_2$  (6) se identificó  $CaSiO_3$  (JCPDS: 00-002-0506) el cual corresponde a la escoria metalúrgica, también se evidenció en todos los sistemas la presencia de MgO conforme a la carta patrón JCPDS: 00-001-1235 en donde se aprecian dos intensidades principales en  $2\theta$ :  $43.03^\circ$  y  $62.26^\circ$ . En los sistemas  $Mg+CaSiO_3+2.5\%TiO_2$  y  $Mg+CaSiO_3+5\%TiO_2$  se observó una intensidad principal en  $2\theta = 25.36^\circ$ , el cual corresponde a la fase de  $TiO_2$ -Anatasa de la carta JCPDS: 01-073-1764. En el caso de los sistemas  $Mg+2.5\%TiO_2$  y  $Mg+5\%TiO_2$  no fue posible identificar la fase  $TiO_2$ -Anatasa, sin embargo, es posible apreciar una mayor intensidad en la fase de MgO, esto en comparación con los compuestos de  $Mg+CaSiO_3+2.5\%TiO_2$  y  $Mg+CaSiO_3+5\%TiO_2$ , y de acuerdo con V. Shankar y col. [84] la ausencia del pico de  $TiO_2$  así como un aumento de la intensidad de la fase MgO indican que se produjo una reducción del  $TiO_2$ , esto se puede deber a que una cierta cantidad de  $TiO_2$  está reaccionando con el Mg, esto es posible porque la línea del magnesio en el diagrama de Ellingham se encuentra por debajo de la línea del  $TiO_2$  [85]. La formación del MgO se puede deber tanto a la afinidad del Mg con el oxígeno, como una reacción típica de óxido-reducción que involucra el desplazamiento del oxígeno de  $TiO_2$  al Mg formando MgO, esto de acuerdo a la ecuación 1, la  $\Delta G$  del  $2MgO$  es  $-980$  kJ lo cual es menor que  $TiO_2$   $\Delta G = -705$  kJ es así que el magnesio puede reducir al  $TiO_2$  [84]. Otra posibilidad de la ausencia de la intensidad del  $TiO_2$  puede deberse a la cantidad de fase del  $TiO_2$  lo que dificulta su detección por DRX.



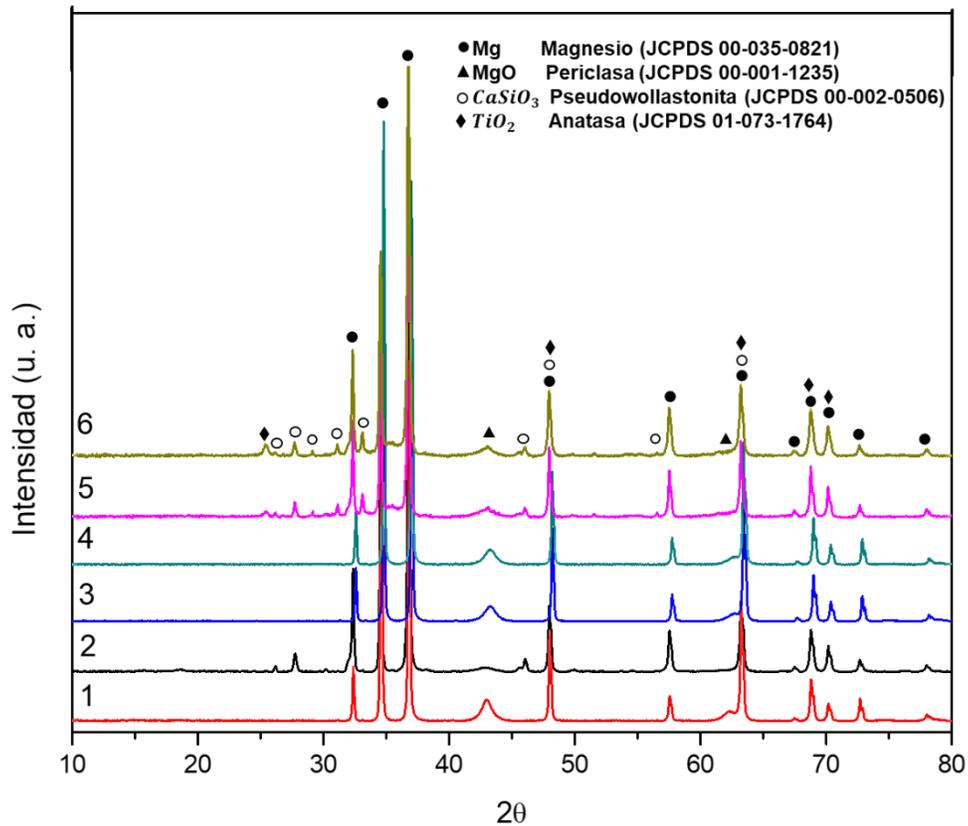


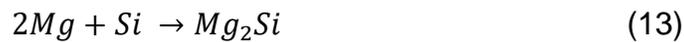
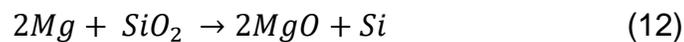
Figura 27. Patrones de difracción de los polvos aleados: 1) Mg, 2) Mg+CaSiO<sub>3</sub> 3) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, 4) Mg+5%TiO<sub>2</sub> 5) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y 6) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

Para la identificación de la temperatura de sinterización se realizó el análisis térmico (AT) de los polvos aleados en atmósfera de aire. En la figura 28 (a-f) se muestran termogramas simultáneos de análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) de los sistemas Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> y Mg puro. La curva verde corresponde a la ganancia de masa en función de la temperatura (análisis termogravimétrico) y la curva azul corresponde al análisis térmico diferencial.

Los resultados de ATD de los sistemas Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y del Mg puro muestran dos reacciones exotérmicas, la primera reacción se da a una temperatura entre 550-570°C la cual está asociada a la oxidación del magnesio, esto se debe a la gran afinidad que tiene el Mg al Oxígeno y de acuerdo con ATG se observa una ganancia en peso por la reacción del Mg con el medio

produciendo su oxidación [86]. El segundo evento exotérmico se encuentra a una temperatura de 650°C la cual corresponde a la transformación de Mg a MgO y este suceso ocurre dentro de la temperatura de fusión del Mg [87].

En los sistemas de Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> la reacción exotérmica que ocurre a una temperatura de 550°C - 570°C está asociada a la reacción del Mg con SiO<sub>2</sub> que contiene el CaSiO<sub>3</sub>, es posible apreciar que la intensidad del segundo pico exotérmico de estos sistemas a una temperatura de 650°C disminuye, este suceso se atribuye a la reacción del Mg residual con el SiO<sub>2</sub> residual de los sistemas Mg+CaSiO<sub>3</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub>, para formar Mg<sub>2</sub>Si, esto de acuerdo a la reacción 12-13 [88–90], en el caso del sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> este suceso no ocurre.



En atmósfera de argón de acuerdo a lo investigado por el grupo de trabajo, se observó que a una temperatura de 450°C a 550°C se presenta una reacción exotérmica, la cual estaba atribuida a la reacción del Mg con el SiO<sub>2</sub> perteneciente del CaSiO<sub>3</sub> [91], como se muestra en la reacción 12-13, es por ello que la temperatura de sinterización se puede llevar a cabo a una temperatura de 450°C, temperatura en la que no se encuentra ninguna reacción.

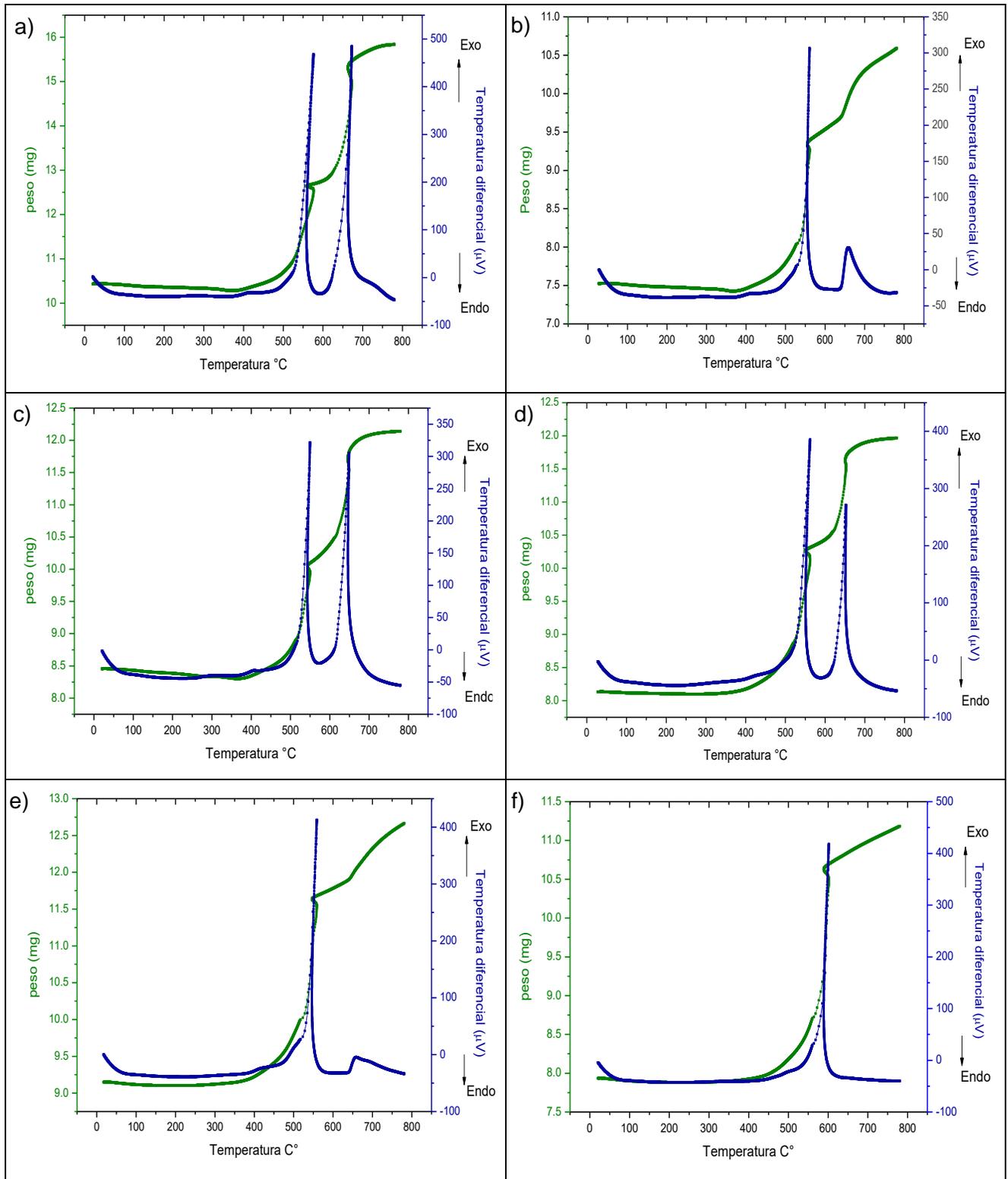


Figura 28. Análisis Térmico de los polvos aleados: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>

### 8.3. Caracterización microestructural, química y estructural de los sistemas sinterizados

En la figura 29 se presentan imágenes por microscopía óptica (MO) de los sistemas sinterizados a 450°C durante 60 min en atmósfera de argón, donde se aprecia una morfología de granos alargados. En los sistemas que contienen la fase de escoria metalúrgica ( $\text{CaSiO}_3$ ), se aprecia una fase oscura (marcada con flechas rojas) dispersa y unidas en la matriz de magnesio que corresponde al  $\text{CaSiO}_3$ , este mismo suceso ocurre en la investigación realizada por M. Gui y col. [92] en donde los compuestos de  $\text{Mg-Al}_9\text{Zn}/15\text{SiC}_p$  y  $\text{Mg-Zn}_5\text{Zr}/15\text{SiC}_p$  las partículas de SiC quedan dispersas en la matriz y segregadas en los límites de grano del magnesio.

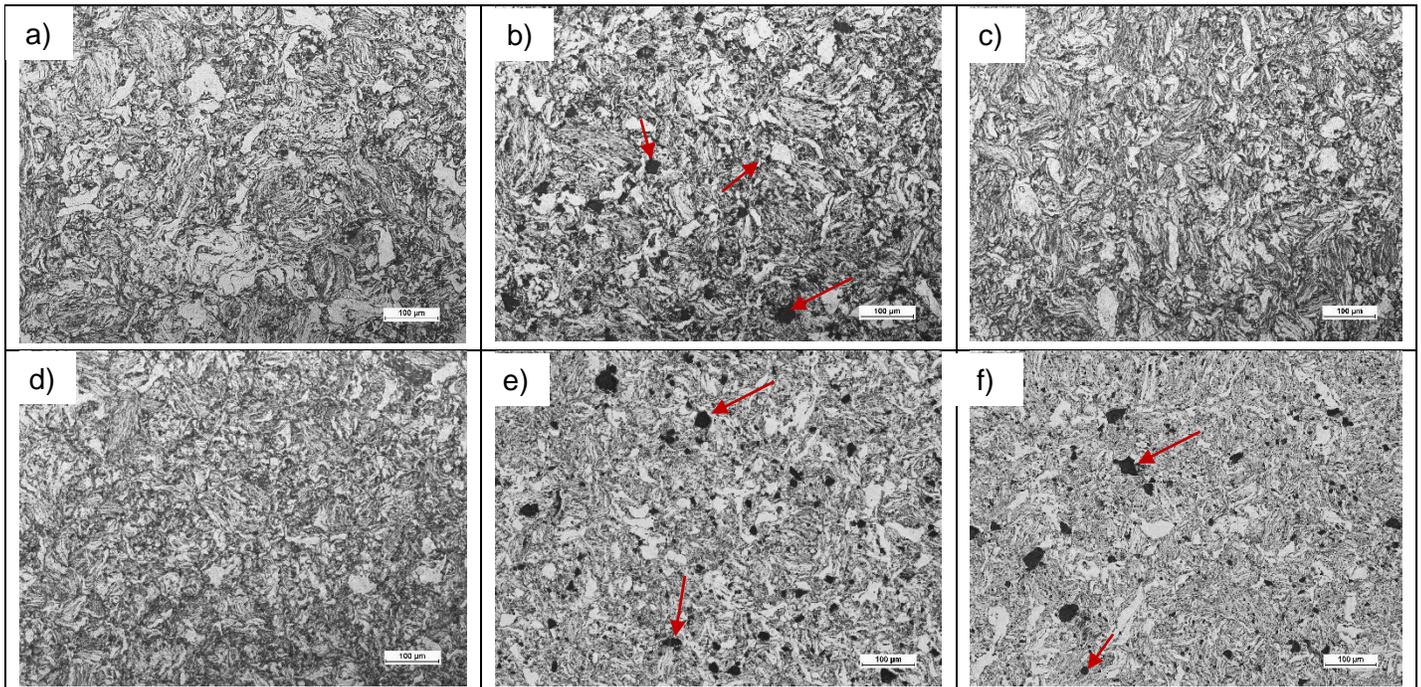


Figura 29. Morfología de los granos de los sistemas: a) Mg, b) Mg+ $\text{CaSiO}_3$ , c) Mg+2.5% $\text{TiO}_2$ , d) Mg+5% $\text{TiO}_2$ , e) Mg+ $\text{CaSiO}_3$ +2.5% $\text{TiO}_2$  y f) Mg+ $\text{CaSiO}_3$ +5% $\text{TiO}_2$

De acuerdo con la figura anterior (figura 29) se observa que el tamaño de grano disminuye en los sistemas que contienen la escoria metalúrgica y las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , esto en comparación con el Mg puro. Para corroborar esta observación se realizó el cálculo del número y tamaño de grano de los sistemas, el cual se midió a partir de la norma ASTM E112.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 30 y tabla 7, donde se confirma la disminución del tamaño de grano al añadir el reforzante (EM=CaSiO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>).

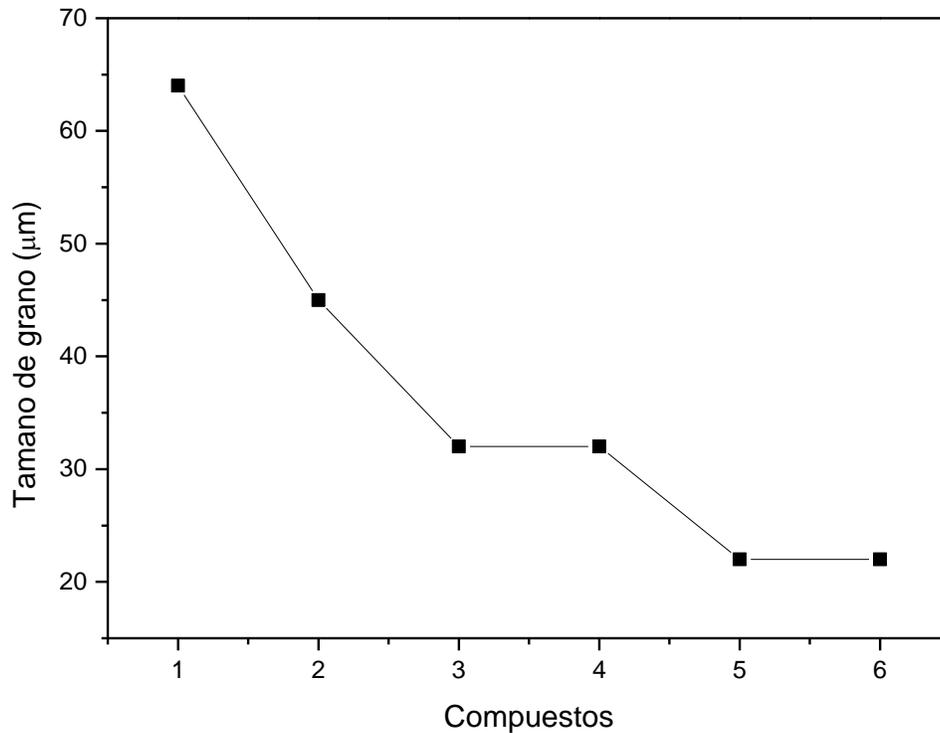


Figura 30. Disminución del tamaño de grano en función del contenido de escoria metalúrgica y TiO<sub>2</sub> de los sistemas: 1) Mg, 2) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, 3) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, 4) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, 5) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y 6) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>

Tabla 7. Tamaño de grano de los sistemas sinterizados.

Sistemas	Numero de grano	Tamaño de grano (µm)
<b>Mg</b>	5	64
<b>Mg+CaSiO<sub>3</sub></b>	6	45
<b>Mg+2.5%TiO<sub>2</sub></b>	7	32
<b>Mg+5%TiO<sub>2</sub></b>	7	32
<b>Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub></b>	8	22
<b>Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub></b>	8	22

Se observó que el tamaño de grano del magnesio fue de 64µm, en el caso del sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub> se obtuvo un valor de 45µm, en los sistemas Mg+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+5%TiO<sub>2</sub> se presentó un tamaño de grano de 32µm y para los sistemas Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub>

y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  se consiguió un tamaño de grano de  $22\ \mu\text{m}$ . Se observa que el tamaño de grano del Mg puro disminuye con el contenido de reforzante ( $\text{CaSiO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ) ya que las partículas duras de los polvos de  $\text{CaSiO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  fracturan al Mg continuamente y se soldan en frío durante el proceso de aleado mecánico lo que provoca una reducción del tamaño de grano [93].

Para conocer la microestructura de los compuestos sinterizados se presenta en la figura 31 imágenes por microscopia electrónica de barrido, donde se observa la microestructura transversal de los sistemas Mg,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$ . En los sistemas  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  se observaron zonas claras correspondientes a la escoria metalúrgica (EM). La escoria metalúrgica se encuentra dispersas en la matriz, entre los límites de grano.

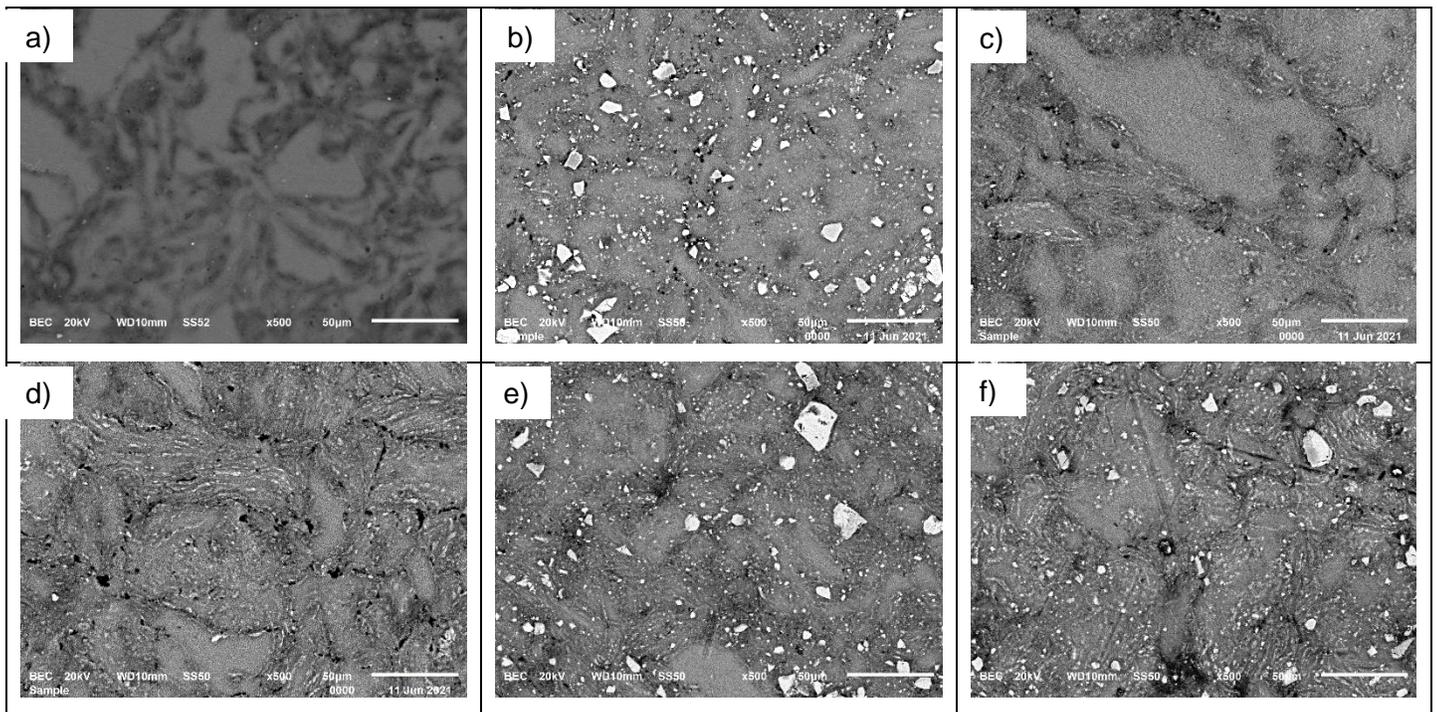


Figura 31. Imágenes por MEB de los compuestos sinterizados: a) Mg, b)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ , c)  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ , d)  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ , e)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y f)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$ .

La composición química fue analizada por EDX, la cual se presenta en la figura 32, donde se identificó la presencia de los elementos Mg y O los cuales corresponden a la

matriz metálica y al MgO, al igual se identificó nuevamente los elementos de Ca y Si, estos elementos son pertenecientes a la fase de  $\text{CaSiO}_3$ , los cuales se identificaron previamente por DRX.

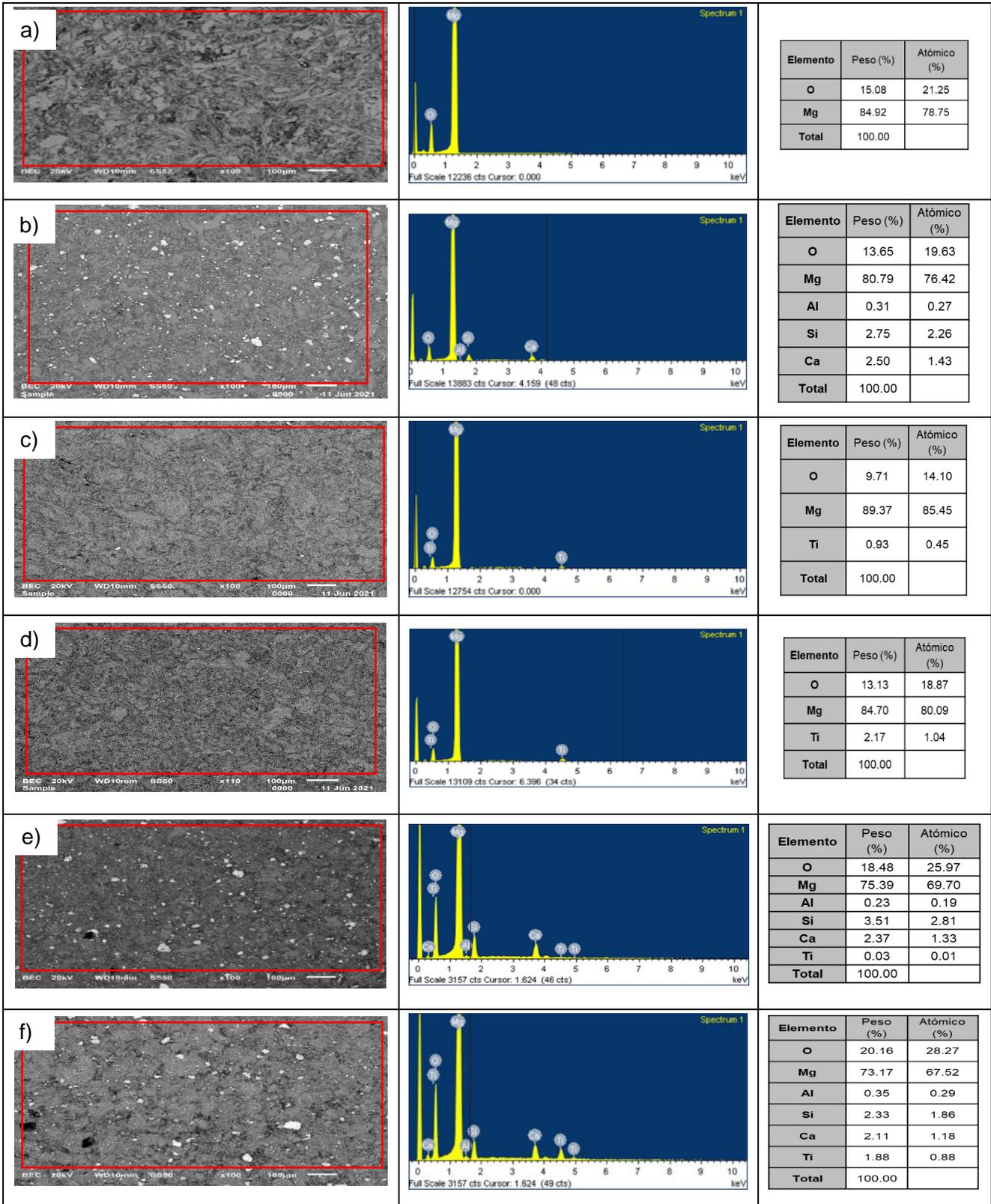


Figura 32. Composición química de los compuestos sinterizados: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

En la figura 33 se muestran los difractogramas de los sistemas sinterizados, en los cuales se observa las intensidades principales en  $2\theta$ :  $36.62^\circ$ ,  $34.39^\circ$  y  $32.19^\circ$  y de acuerdo a la carta patrón JCPDS: 00-035-0821 corresponde al Mg, también se evidenció la presencia de dos intensidades principales en  $2\theta$ :  $43.03^\circ$  y  $62.26^\circ$  las cuales pertenecen al MgO según la carta patrón JCPDS: 00-001-1235. Para los sistemas  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$  (2),  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  (5) y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  (6), se identificó  $\text{CaSiO}_3$  (JCPDS: 00-002-0506) y en el sistema  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  se presentó una intensidad principal en  $2\theta$ :  $25.36^\circ$  la cual fue identificada como  $\text{TiO}_2$ -Anatasa conforme a la carta patrón JCPDS: 01-073-1764.

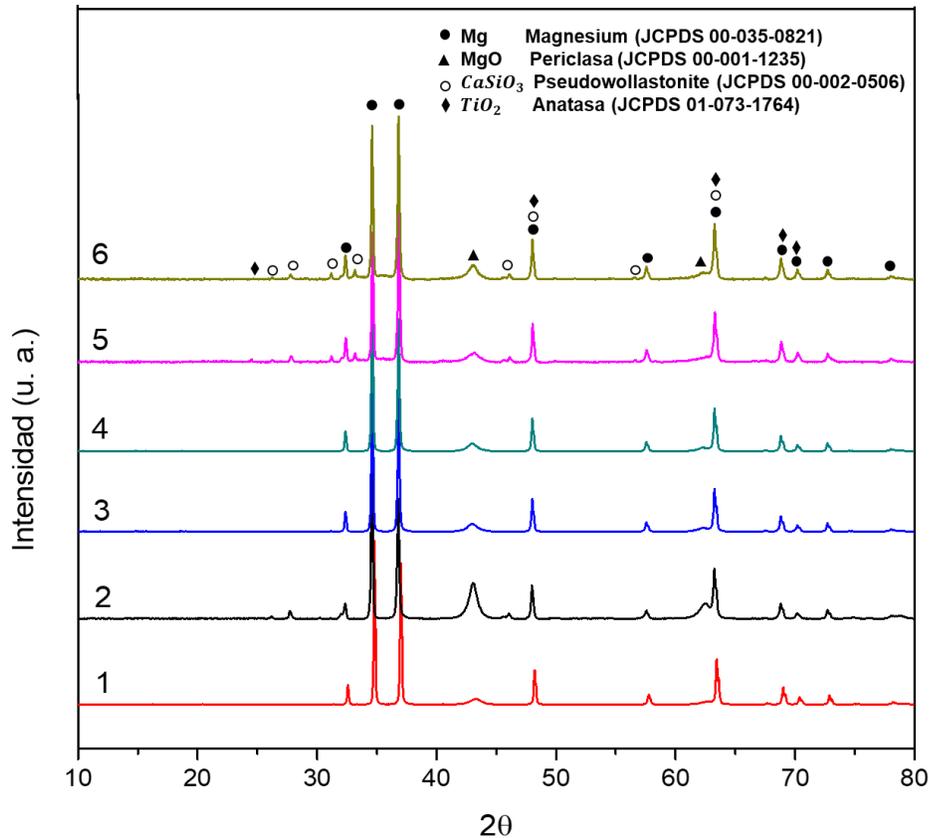


Figura 33. Patrones de difracción de los sistemas sinterizados: 1) Mg, 2)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ , 3)  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ , 4)  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ , 5)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y 6)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$

Es posible apreciar una mayor intensidad en la fase de MgO en los sistemas sinterizados que contienen  $\text{CaSiO}_3$ , esto en comparación con los resultados obtenidos de DRX de los polvos aleados que contienen  $\text{CaSiO}_3$  (figura 27), esta mayor intensidad

de los compuestos sinterizados de  $\text{CaSiO}_3$  se puede deber a la reacción del Mg con la fase  $\text{CaSiO}_3$ , en donde el Mg interactúa con el  $\text{SiO}_2$  durante el proceso de sinterización, esto de acuerdo al diagrama de Ellingham donde la línea de Mg se encuentra por debajo de la línea del  $\text{SiO}_2$ . La energía libre del  $\text{SiO}_2 = -203 \text{ KJ}$  y del  $\text{TiO}_2 = -705$ , es así que el Mg es más propenso de interactuar con el  $\text{SiO}_2$  que con el  $\text{TiO}_2$ , esto porque todos los óxidos con un  $\Delta G$  más negativo puede reducir con más facilidad a los óxidos con energías más pequeñas. Esta afirmación es apreciable en los sistemas híbridos ( $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$ ) en donde se observa un pequeño incremento en la intensidad de MgO y se puede observar en el sistema  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  la presencia de la fase de  $\text{TiO}_2$ , lo que indica que no hubo ninguna reacción del  $\text{TiO}_2$  con el Mg [94-95].

En los sistemas  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  no se encontró la presencia de  $\text{TiO}_2$ , esto se puede deber a la reacción 11 del  $\text{TiO}_2$  con el Mg o al contenido de  $\text{TiO}_2$  que es inferior al límite de detección del equipo de DRX ya que para este análisis se requiere por lo mínimo 5% de la fase de interés [96]. Este requerimiento representa una limitación cuando la fase analizada es una fracción muy pequeña del compuesto.

## 8.4. Evaluación de las propiedades físicas y mecánicas

### 8.4.1. Densidad

Los resultados de la densidad realizada a los sistemas de Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> se muestran en la tabla 8, donde se aprecia que se obtuvo una densidad real del Mg de 1.80 g/cm<sup>3</sup>, cuando se agregó la escoria metalúrgica (CaSiO<sub>3</sub>) se incrementó la densidad del sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub> obteniendo una densidad del 1.88 g/cm<sup>3</sup>, esto se debe a la mayor densidad de la escoria metalúrgica (2.35 g/cm<sup>3</sup>) en comparación con la del magnesio puro (1.74 g/cm<sup>3</sup>). En el caso de los sistemas Mg+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+5%TiO<sub>2</sub> se obtuvo una densidad de 1.80 y 1.82 g/cm<sup>3</sup> y en los sistemas Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> se obtuvo una densidad de 1.84 y 1.88 g/cm<sup>3</sup> respectivamente, es posible observar que cuando se agrega un porcentaje de peso del TiO<sub>2</sub> la densidad de los compuestos aumenta ligeramente, esto es atribuido a la diferencia de densidades entre el TiO<sub>2</sub> (3.8 g/cm<sup>3</sup>) y el magnesio, mismo fenómeno que sucede con el sistema de Mg+CaSiO<sub>3</sub>. Por otra parte, los valores se mantienen dentro del rango de la densidad del hueso natural (1.8-2.1 g/cm<sup>3</sup>) [3].

Tabla 8. Densidad real, teórica y porcentaje de porosidad de los sistemas.

Sistemas	Densidad Real (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
Mg	1.80	1.74	3.44
Mg+CaSiO <sub>3</sub>	1.88	1.83	2.73
Mg+2.5%TiO <sub>2</sub>	1.80	1.79	0.55
Mg+5%TiO <sub>2</sub>	1.82	1.84	1.24
Mg+CaSiO <sub>3</sub> +2.5%TiO <sub>2</sub>	1.84	1.86	0.97
Mg+CaSiO <sub>3</sub> +5%TiO <sub>2</sub>	1.88	1.90	1.05

Los valores de porosidad se muestran en la figura 34, donde el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub> presenta una porosidad del 2.73% (20.64% menor a la porosidad del Mg), en el caso

del sistema  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$  la porosidad fue de 0.55%, la cual es 84.01% menor al magnesio, en el caso del compuesto  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$  hay un ligero incremento de porosidad (1.08%) esto en comparación con el sistema  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ . Para los sistemas  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  se obtuvo una porosidad del 0.97 y 1.05%, respectivamente. Se observa en los sistemas que contienen la fase reforzante de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$ ) un aumento en la porosidad ( $>0.5\%$ ) al añadir un porcentaje en peso del  $\text{TiO}_2$  (2.5% y 5%), este suceso se puede deber al mayor grado de aglomeración de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en la matriz de Mg [97].

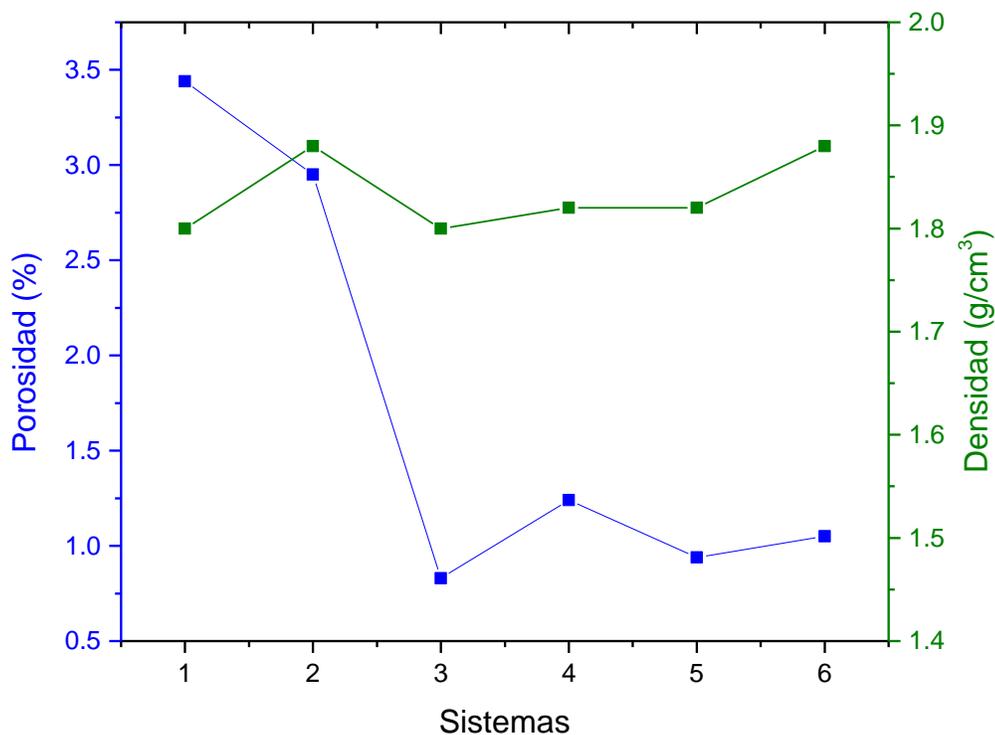


Figura 34. Porcentaje de porosidad y densidad de los sistemas: 1) Mg, 2)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ , 3)  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ , 4)  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ , 5)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y 6)  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$ .

### 8.4.2. Dureza Vickers

Los resultados de dureza Vickers se presentan en la figura 35 y tabla 9. Se obtuvo una dureza para el Mg puro de 59.98 HV, para el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub> la dureza fue de 81.22 HV, en el sistema Mg+2.5%TiO<sub>2</sub> se reportó un valor de 62.12 HV y para el sistema Mg+5%TiO<sub>2</sub> de 71.22 HV, en los sistemas híbridos Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> se obtuvieron valores de 88.66 y 95.78 HV, respectivamente. Los resultados obtenidos revelaron que la adición de un porcentaje en peso de reforzante (CaSiO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>) con tamaño macro y nanométrico conduce a un aumento de la microdureza de la matriz de Mg, esto se puede atribuir principalmente a la presencia de partículas cerámicas más duras que la matriz y a la disminución del tamaño de grano (ver tabla 7) [98-99].

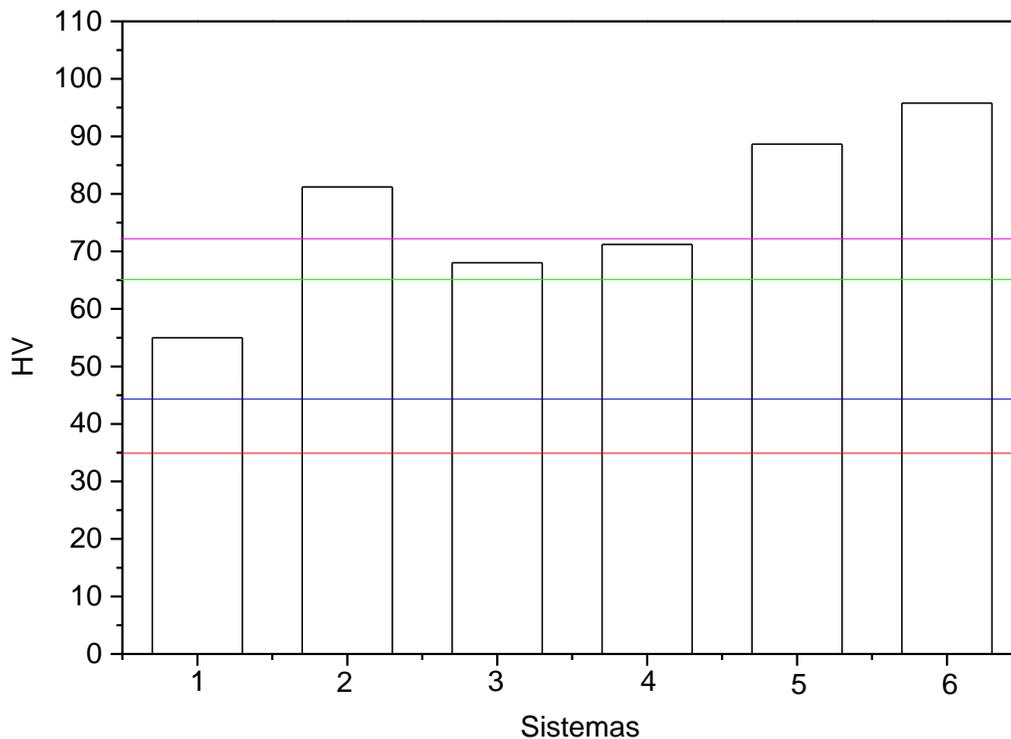


Figura 35. Dureza Vickers de los sistemas: 1) Mg, 2) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, 3) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, 4) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, 5) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y 6) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

Tabla 9. Dureza Vickers de los sistemas

Sistemas	Dureza Vickers (HV)
Mg	59.98
Mg+CaSiO <sub>3</sub>	81.22
Mg+2.5%TiO <sub>2</sub>	62.12
Mg+5%TiO <sub>2</sub>	71.22
Mg+CaSiO <sub>3</sub> +2.5%TiO <sub>2</sub>	88.66
Mg+CaSiO <sub>3</sub> +5%TiO <sub>2</sub>	95.78

Es posible apreciar que la microdureza obtenida, se encuentra por encima de los valores de la microdureza del hueso cortical 40.4 HV (línea azul) y del hueso esponjoso 35.2 HV (línea roja), sin embargo, los resultados obtenidos son comparables con los obtenidos en otra investigación en donde el sistema MMC-HA con distribución homogénea de las partículas de HA, dio como resultado una mayor microdureza (98 HV), en comparación con los otros sistemas [100]. En otra investigación con compuestos híbridos de magnesio, la dureza incrementaba con el contenido de partículas reforzantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en donde el compuesto con mayor porcentaje en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.75%) exhibió una mayor microdureza (86.7 HV) [101].

Para realizar una comparación más exacta de la dureza del hueso y la de los compuestos, se realizó la medición de la microdureza a una sección de hueso de res, en donde se obtuvo un valor de 73.36 HV (línea lila), este resultado es comparable con el trabajo de A. Ibrahim y col. [69] el cual realizó microdureza en diferentes zonas de la tibia de un ciervo, dando como un resultado del hueso esponjoso de 65.04 HV y para el hueso cortical de 64.4 HV (línea verde). Es importante destacar que la microdureza del hueso puede variar según la zona de indentación, el contenido de minerales y de colágeno, es así que los resultados obtenidos están dentro de un rango aceptable para aplicaciones ortopédicas.

### 8.4.3. Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión de los sistemas sinterizados se muestra en la figura 36 y en la tabla 10. Se obtuvo una resistencia del Mg de 214.46 MPa y una deformación del 9.47%, en el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub> alcanzó una resistencia del 217.27 MPa y una deformación de 6.00%, para los sistemas Mg+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+5%TiO<sub>2</sub> se presentó una resistencia a la compresión de 183.60 y 243.08 MPa y una deformación del 7%, los sistemas híbridos (Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>) mostraron una resistencia del 261.27 y 306.00 MPa, respectivamente, la deformación de estos materiales fue de 6.9% y 7.7%. Con estos resultados se puede observar que la ductilidad de los sistemas con reforzante y los sistemas híbridos disminuye, esto se puede deber a la presencia de partículas cerámicas duras dentro de la matriz dúctil y a medida que las partículas más duras se distribuyen en la matriz de Mg actuando como concentradores de tensión. [94-95] Se observa también que la resistencia a la compresión aumenta conforme se incrementa el contenido de refuerzo cerámico y esto se debe a la dureza de las macropartículas y nanopartículas de los refuerzos cerámicos de CaSiO<sub>3</sub> (Escoria Metalúrgica) y TiO<sub>2</sub>, además del contenido de MgO que funciona como fase de refuerzo y que da lugar a una mayor resistencia del material [103].

Con los resultados mostrados es posible observar que la resistencia a la compresión es superior a la resistencia del hueso humano (130 - 180 MPa) [1] y son comparables a los obtenidos con otras investigaciones. Y. Wan y col. [104] obtuvieron una aleación de Mg-0.6Ca con una resistencia a la compresión de 273 ± 6.1 MPa y concluyen que la aleación es un material potencial para aplicaciones biomédicas. En otra investigación realizada por R. Rajamoni y col. [105] reportan resultados de resistencias de 289.53 – 365.16 MPa para compuestos biodegradables de magnesio con hidroxiapatita en donde sus resultados indicaron que los compuestos ZK30 Mg/HAP son adecuados para implantes biodegradables que soporten cargas.

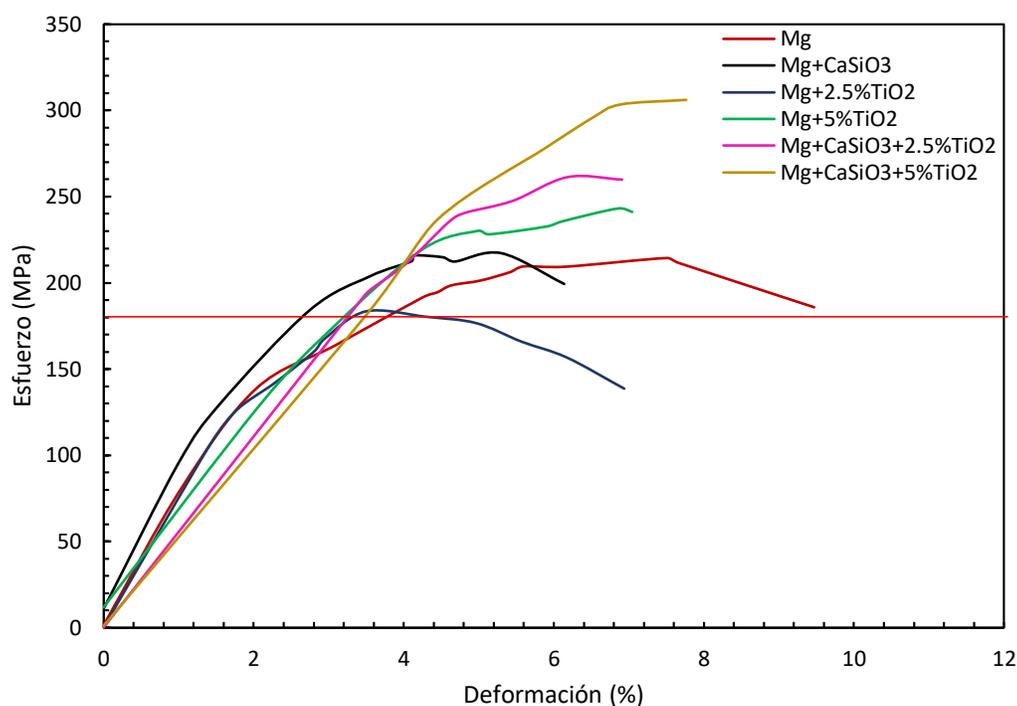


Figura 36. Resistencia a la Compresión de los sistemas: 1) Mg, 2) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, 3) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, 4) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, 5) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y 6) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

Tabla 10. Resistencia a la compresión de los compuestos.

Sistemas	Resistencia a la compresión (MPa)	Ductilidad (%)
<b>Mg</b>	214.46	9.4
<b>Mg+CaSiO<sub>3</sub></b>	217.27	6.0
<b>Mg+2.5%TiO<sub>2</sub></b>	183.60	7.0
<b>Mg+5%TiO<sub>2</sub></b>	243.08	7.0
<b>Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub></b>	261.27	6.9
<b>Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub></b>	306.00	7.7

En la figura 37 se presenta la superficie fracturada de los sistemas de Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>, bajo la carga de compresión, las fracturas de los sistemas presentan una leve inclinación en un ángulo de 45° con respecto al eje de carga de compresión, este ángulo de inclinación es característico del Mg [91]. El análisis microestructural de la superficie de la fractura del Mg puro reveló la presencia de bandas de cizallamiento, estas bandas

indican la deformación plástica que es común en las aleaciones de Mg y sus compuestos [106], en los sistemas Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> se presentaron bordes poco profundos, mostrando las características del escalón del clivaje, lo cual indica una incapacidad de los compuestos de matriz de magnesio deformarse bajo la carga de tracción uniaxial, lo cual es característico de la estructura hexagonal compacta del Mg. En los sistemas Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> es posible apreciar algunas grietas y también que los tipos de fractura por compresión de los sistemas son de fractura frágil, esto puede ser posible a la presencia de partículas de CaSiO<sub>3</sub> y nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, que restringen la macla y retrasan la deformación lo que se le atribuye a una alta resistencia [107-108].

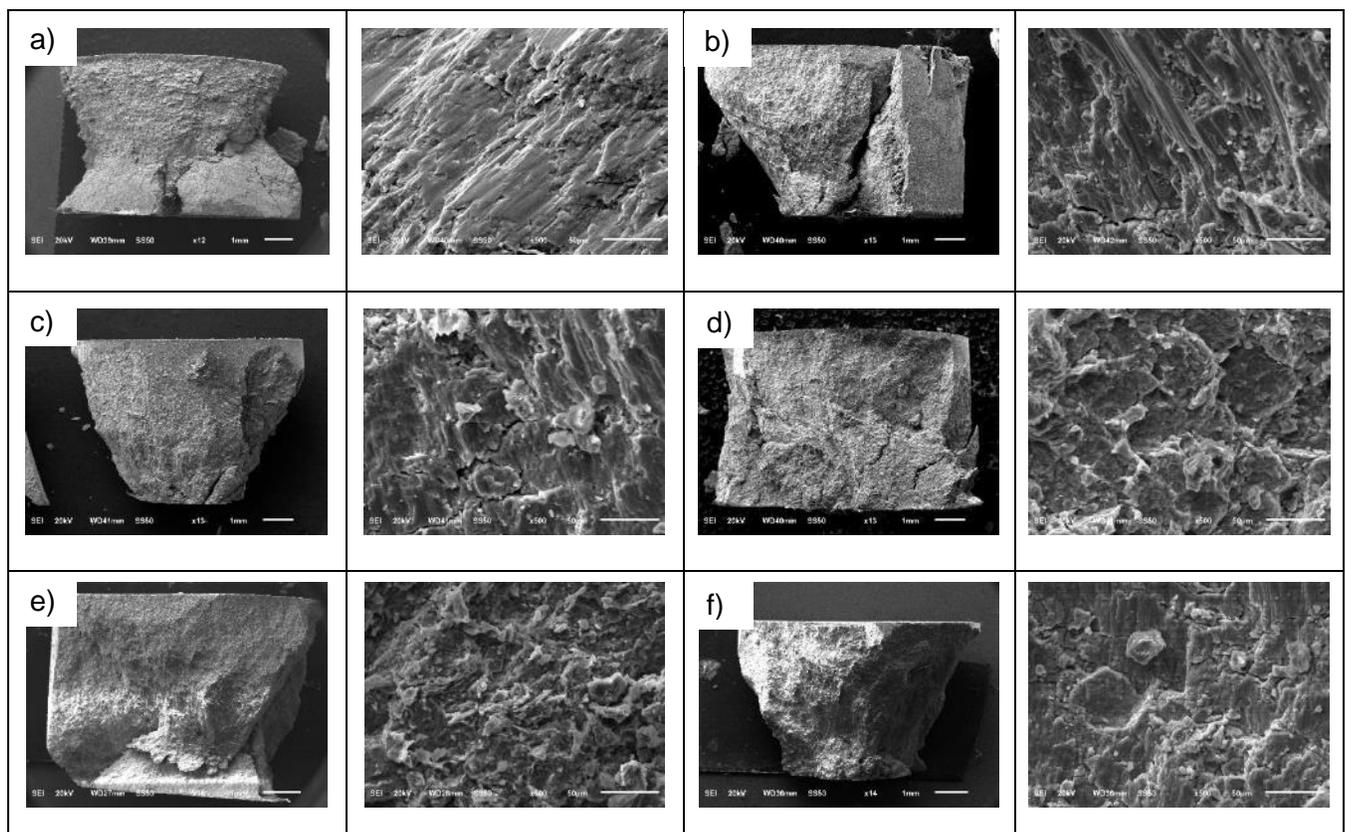


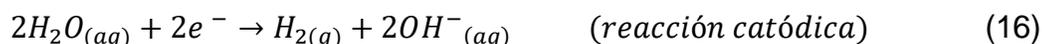
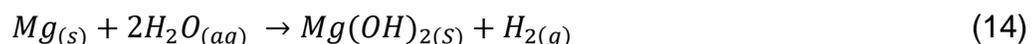
Figura 37. Resistencia a la Compresión de los compuestos: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

## 8.5. Evaluación de la degradación y pH en solución Ringer

### 8.5.1. Evaluación de la degradación

En la figura 38 se presenta la gráfica del cambio de peso de los sistemas inmersos en solución Ringer durante un tiempo de 6 horas. Para esta evaluación se introdujeron probetas completas en el prototipo simulador de fluido fisiológico, al terminar la corrida las probetas fueron secadas con aire caliente sin retirar los productos de formados en la superficie de las probetas.

Los resultados muestran que el Mg (1) y Mg+CaSiO<sub>3</sub> (2) presentan una ganancia de peso de 1.37% y 2.20%, lo que indica la formación de una capa pasiva en estos dos compuestos lo que disminuye su velocidad de degradación, esto por la presencia de elementos de Si y Ca provenientes del CaSiO<sub>3</sub> en el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub> y en el sistema de Mg la formación de la fase MgO protege al material de la solución fisiológica [109-110]. En los sistemas 3-6 (Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>2</sub>+5%TiO<sub>2</sub>) presentan una pérdida de peso de 6.78%, 33.26%, 11.52% y 22.49%, respectivamente, esto se debe a que el TiO<sub>2</sub> actúa como catalizador para la difusión de átomos de hidrógeno en la matriz de magnesio, una cantidad de TiO<sub>2</sub> con Mg mejora el rendimiento de absorción y desorción del hidrógeno; estos resultados se pueden derivar de la estructura del magnesio que facilita la difusión de átomos de hidrógeno y el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa tiene un mayor grado de hidrogenación lo que conlleva que al estar en contacto el TiO<sub>2</sub> con la matriz de magnesio en la solución fisiológica acelere la reacción de hidroxilación formando Mg(OH)<sub>2</sub>, como se muestra en las reacciones siguientes 14-17, esta reacción predice la degradación del Mg al estar en contacto con el fluido fisiológico [111-114].



Los resultados de ganancia y pérdida de peso de los sistemas son comparables con la aleación Mg+0.8Ca sumergida en solución salina Hank [115], donde se obtuvo una pérdida de peso del Mg-0.8Ca del 6.5% y el Mg puro gano 0.14% en peso.

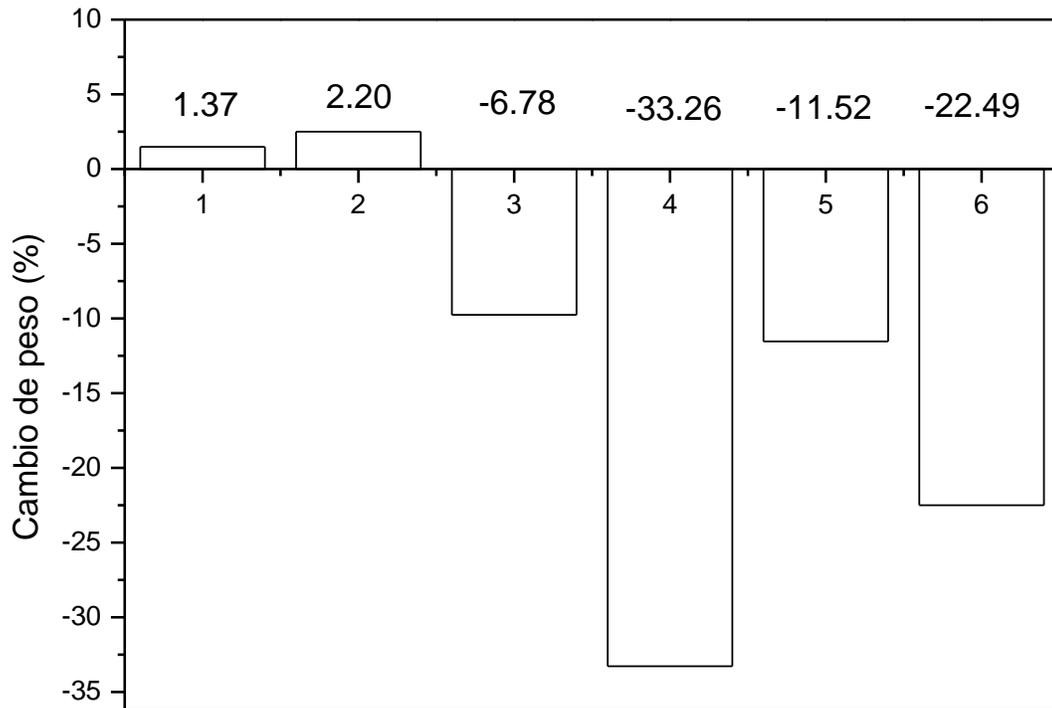


Figura 38. Cambio de peso de los sistemas inmersos en solución Ringer durante 6 horas: 1) Mg, 2) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, 3) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, 4) Mg+5%TiO<sub>2</sub> 5) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y 6) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

### 8.5.2. Evaluación de la velocidad de Degradación

La evaluación de la velocidad de degradación de los sistemas se realizó utilizando la fórmula 18 de acuerdo a la norma ASTM G31. Para la evaluación de la velocidad de degradación, los sistemas fueron inmersos en solución Ringer durante un periodo de 6 horas en un prototipo simulador de fluido fisiológico, al finalizar la corrida las probetas fueron limpiadas con ácido crómico.

$$VD = \frac{K * W}{\rho * A * t} \quad (18)$$

Donde:

VD = velocidad de degradación en mm/año

K = constante  $8.76 \times 10^4$

W = pérdida de peso en g

$\rho$  = densidad de los compuestos en  $\text{g/cm}^3$

A = área superficial en  $\text{cm}^2$

t = tiempo en horas

En la figura 39 se presentan los resultados de la velocidad de degradación de los sistemas, donde se aprecia que el Mg puro (1) conto con una velocidad de degradación de 2.0 mm/año, el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub> (2) presentó un resultado de 2.54 mm/año, para los sistemas Mg+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+5%TiO<sub>2</sub> (3-4) se observó una velocidad de degradación de 5.48 y 17.09 mm/año, respectivamente y en los sistemas híbridos ((5) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y (6) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>) se presentó una velocidad de degradación de 7.25 y 13.88 mm/año. Se observó que la mayor velocidad de degradación es del sistema Mg+5%TiO<sub>2</sub> y posteriormente el sistema híbrido Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>, lo cual se asemeja a los resultados de la evaluación de la degradación (figura 37) ya que estos mismos sistemas tienen una mayor pérdida de peso, lo cual indica que una mayor cantidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en la matriz de magnesio conlleva a la rápida degradación de los sistemas.

Los resultados obtenidos son comparables con los obtenidos en otra investigación donde se utilizó una aleación de Mg-1Ca, donde la velocidad de degradación fue de 12.56 mm/año, además observaron una elevada actividad de osteoblastos y osteocitos alrededor del implante de Mg-1Ca, el cual fue implantado en el fémur de un conejo durante 3 meses y se reveló que el implante de Mg-1Ca se degrado gradualmente in vivo y se formó el hueso nuevo en 90 días (3 meses) [116]. De acuerdo a lo anterior se ha encontrado que una alta velocidad de adhesión mineral en la muestra ósea con implantes de magnesio es acompañada con una elevada actividad de los osteocitos, explicaría la rápida formación de hueso nuevo [117].

Es importante destacar que la degradación del Mg y sus aleaciones también se ve afectada por la presencia de diferentes soluciones. En las pruebas in vitro se utilizan diversas soluciones, como la solución de NaCl, solución Hank, Ringer, fluido fisiológico simulado (SBF por sus siglas en inglés), plasma artificial, etc. Es importante tener en cuenta que las soluciones NaCl, Hank y Ringer son más agresivas que el plasma simulado, esto se debe principalmente al contenido de cloruro [118].

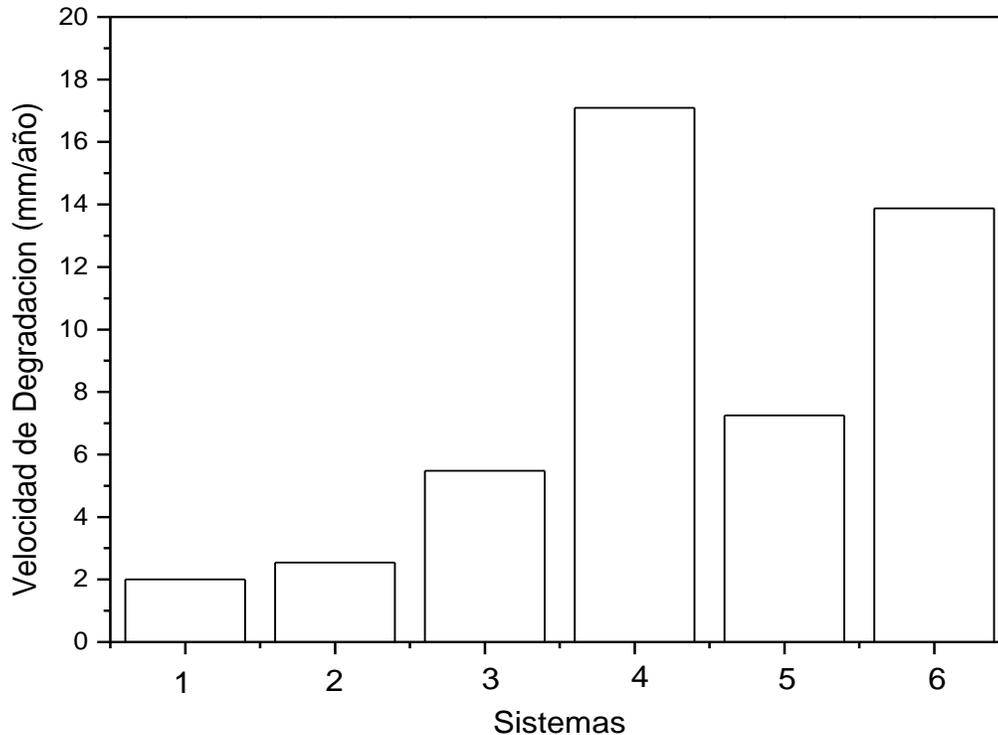


Figura 39. Velocidad de degradación de los sistemas 1) Mg, 2) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, 3) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, 4) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, 5) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y 6) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>, inmersos en solución Ringer por un tiempo de 6 horas.

### 8.5.3. Evaluación del pH

La evaluación del pH en solución Ringer de los sistemas en función del tiempo se muestra en la figura 40. Se observa que durante las primeras 24 horas los valores de pH incrementan de 8.34 a 10.90 en el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub> y el Mg puro, esto es debido a los subproductos de disolución del magnesio que es el OH<sup>-</sup> lo que conduce a un aumento del pH [119]. En los sistemas Mg+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+5%TiO<sub>2</sub> el pH aumenta de 8.34 a 11.56 y para los sistemas híbridos (Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y

Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>) el pH tiende a aumentar de 8.34 a 12 durante las primeras 24 horas, este incremento de pH de estos sistemas que contienen TiO<sub>2</sub> está relacionado con los productos de reacción del TiO<sub>2</sub> con el Mg que dan origen a la liberación de iones hidróxido (OH<sup>-</sup>) en la solución lo que da origen a la formación acelerada del Mg(OH)<sub>2</sub> [120-121].

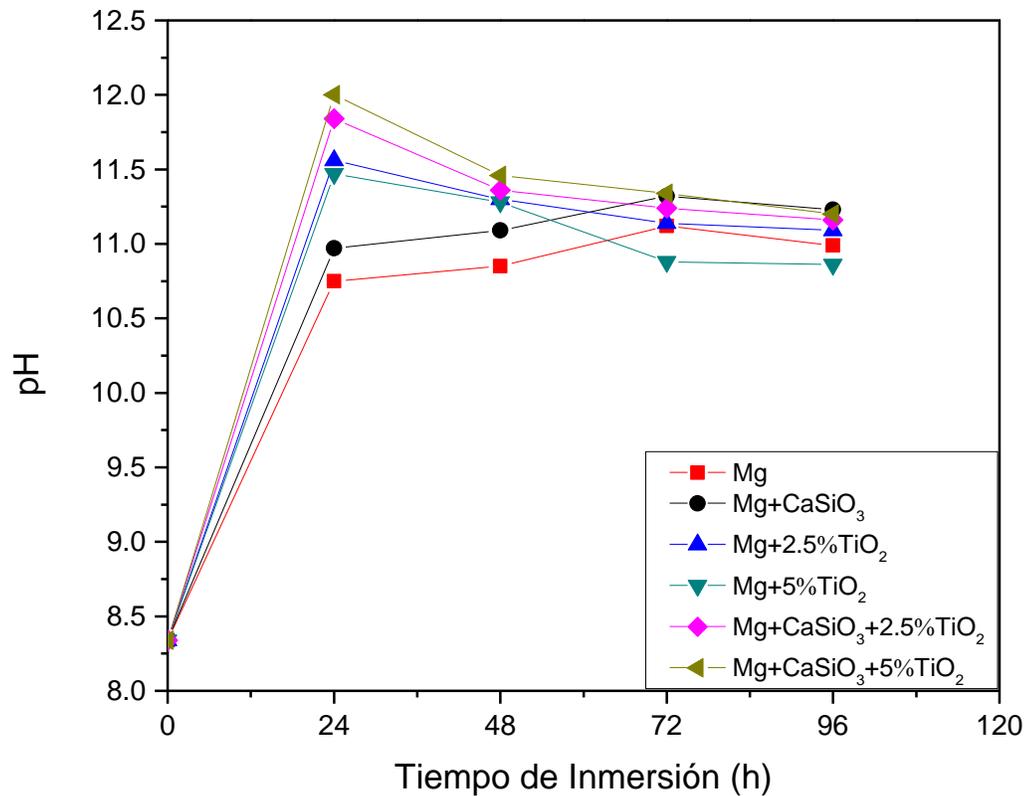
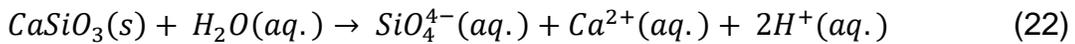
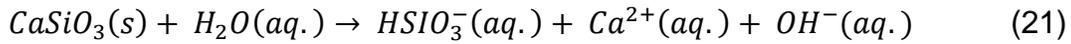
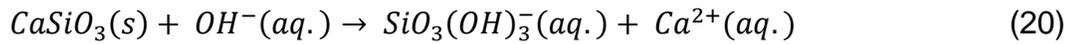
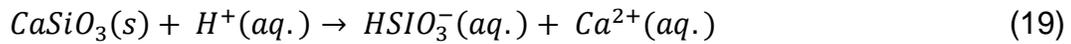


Figura 40. Valores de pH en solución Ringer en función del tiempo.

Por otra parte, la wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>) tiende a aumentar el pH cuando está en contacto con fluido fisiológico simulado y este aumento alcanza valores en un rango de 9 a 10.5, este incremento de pH se debe principalmente al intercambio iónico de OH<sup>-</sup> del fluido fisiológico por iones poco estables del material como el Ca<sup>2+</sup> [30,122]. Las reacciones 18-19 del CaSiO<sub>3</sub> en solución se presenta a continuación:



Se ha encontrado en investigaciones la influencia del pH durante la formación de la hidroxiapatita, donde una fase dominante del fosfato de calcio comienza su formación a pH de 5 – 9 y esta fase se transforma gradualmente en hidroxiapatita estable por encima de un pH de 9 [123]. Las condiciones de pH dentro del cuerpo varían, ya que el fluido sanguíneo cuenta con un pH de 7.4 y durante la regeneración ósea se encuentra un pH ácido de aproximadamente 4.0 y durante la cicatrización el pH se convierte neutro y a medida que avanza la recuperación ósea se vuelve alcalino con pH 11; por lo tanto, con los resultados obtenidos se tiene valores de pH dentro de las condiciones similares al entorno local del hueso [124]. En la investigación realizada por S. Wang y col. [125] indican que los materiales utilizados como implantes al contacto directo con el fluido pueden crear un ambiente alcalino.

## 8.6. Caracterización por MEB y DRX de las probetas de degradación

Con el objetivo de conocer la morfología y la composición química de la superficie de las probetas expuesta en la solución Ringer durante un tiempo de 6 horas de inmersión se presenta la figura 41 imágenes de microscopía electrónica de barrido y microanálisis (EDX) de los sistemas. Se puede observar que en los sistemas de Mg (1), Mg+CaSiO<sub>3</sub> (2) y Mg+5%TiO<sub>2</sub> (4) presentan una morfología esférica, siendo los productos formados durante la inmersión en la solución Ringer, por otra parte, en el sistema de Mg se observa una morfología de aglomerados fibrosos, donde el análisis por EDX reveló la presencia de Mg y O correspondiente a la brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>). En los sistemas Mg+2.5%TiO<sub>2</sub> (3), Mg+5%TiO<sub>2</sub> (4), Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> (5) y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> (6) se observó la formación de grietas asociadas a una contracción la cual es manifestada por la pérdida de peso que se observó en la figura 37, también se encontró la formación de una capa de partículas irregulares producidas, la cuales son pertenecientes a los productos de reacción, estos productos son formados durante la interacción de los sistemas con el fluido. El microanálisis por EDX reveló que estos productos de reacción están constituidos principalmente de Mg, O y Cl. Cuando los sistemas son expuestos en una solución fisiológica de Ringer, la disolución química y la penetración del electrolito dan lugar a una corrosión espontánea en toda la superficie lo que provoca una rápida degradación de la superficie del magnesio, un producto de la disolución del Mg es el ion -OH que promueve la precipitación del Mg(OH)<sub>2</sub> cuya estructura cristalina es hexagonal compacta, los iones Cl<sup>-</sup> que se encuentran en la solución fisiológica penetran fácilmente la capa de hidróxido, acelerando la degradación del material debido a que el cloruro se acomoda fácilmente en la estructura del Mg(OH)<sub>2</sub> [126].

Por otra parte, se encontró la presencia de Ca y Si en los sistemas Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>, los cuales pertenecen a la fase CaSiO<sub>3</sub> identificados por DRX.

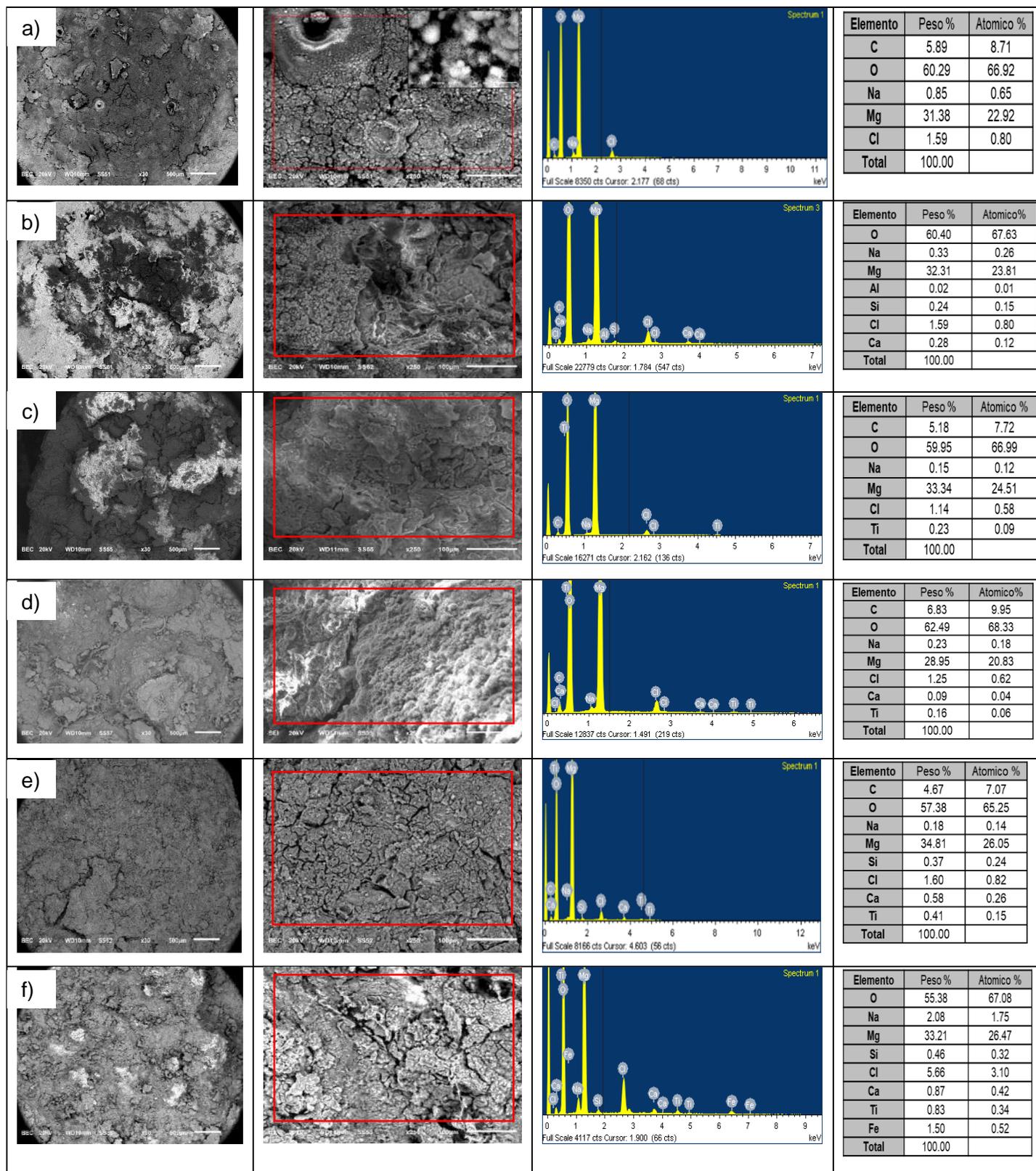


Figura 41. Imágenes por MEB y microanálisis por EDX de la superficie de los sistemas inmersos en solución Ringer durante 6 horas: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

En la figura 42 se observan los patrones de difracción de la superficie de los sistemas después de su inmersión a 6 horas en solución Ringer. En todos los sistemas se aprecian 3 intensidades principales en  $2\theta$ :  $37.98^\circ$ ,  $18.52^\circ$  y  $58.67^\circ$  los cuales son correspondientes al  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (brucita) esto de acuerdo a la carta patrón JCPDS 01-081-0562. En los patrones de difracción se observó una mayor intensidad de la fase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en los sistemas que contienen las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$ ) esto en comparación con los sistemas que no contienen  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Mg}$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ ). Esta mayor intensidad está asociada a una mayor cantidad de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en la superficie de los sistemas debido a la interacción que existe entre el  $\text{TiO}_2$  y la matriz de  $\text{Mg}$  al estar en contacto con la solución fisiológica y que da como resultado a una mayor formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  acorde a las reacciones 14-17. En los sistemas  $\text{Mg}$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$  la presencia de una menor intensidad de la fase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es debido a un menor ataque de corrosión, lo cual se puede observar en la ganancia en peso de la figura 38, esto es debido al contenido de  $\text{Ca}$  y  $\text{Si}$  en la superficie de los sistemas, ya que estos elementos protegen al material de los iones cloruro que degradan el material [109]. El  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formado en los sistemas actúa como capa protectora para la precipitación de los elementos  $\text{Ca}$  y  $\text{P}$ , sin embargo, la presencia de los iones  $\text{Cl}$  rompen esta capa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  provocando la degradación del material, por lo tanto es de suma importancia disminuir la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en la superficie de los sistemas para la formación de la hidroxiapatita [127].

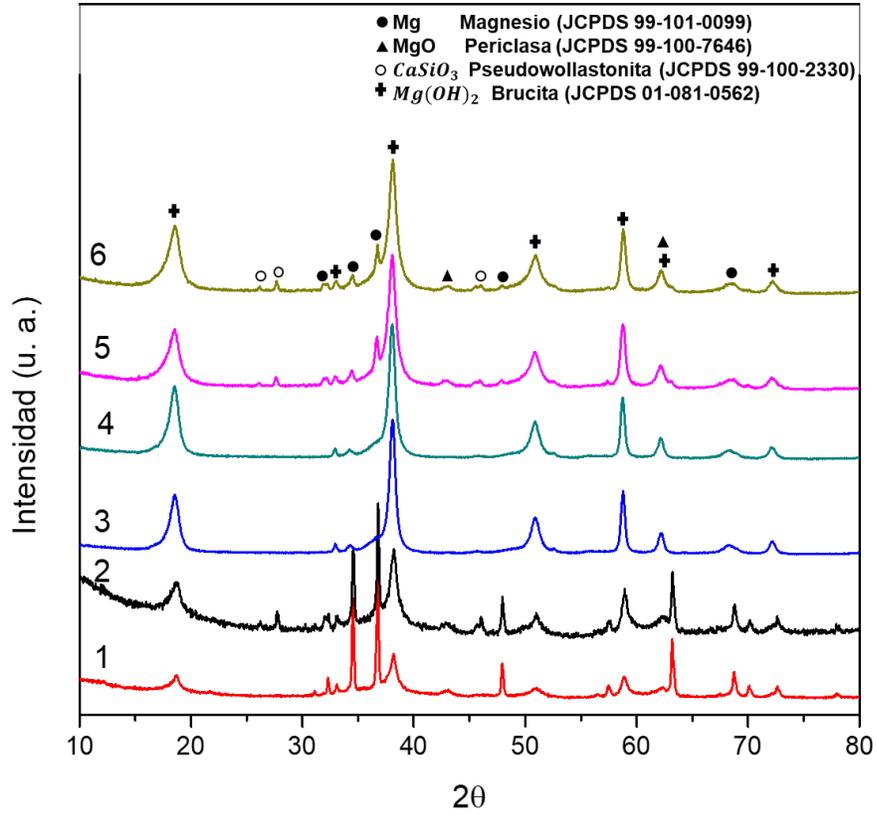


Figura 42. Patrones de difracción de la superficie de los sistemas inmersos en solución Ringer: 1) Mg, 2) Mg+ $CaSiO_3$ , 3) Mg+2.5% $TiO_2$ , 4) Mg+5% $TiO_2$ , 5) Mg+ $CaSiO_3$ +2.5% $TiO_2$  y 6) Mg+ $CaSiO_3$ +5% $TiO_2$ .

## 8.7. Evaluación de la Bioactividad

En la figura 43 y 44 se muestran imágenes por MEB y microanálisis por EDX de la superficie de los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> inmersos en solución Ringer/Fosfato de Potasio durante 6 y 12 horas, respectivamente. Se puede apreciar que durante las 6 horas los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> presentan en su superficie una morfología de fibras y aglomerados, esta morfología se sigue formando en el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> hasta las 12 horas (figura 44), sin embargo, en el caso de los sistemas Mg y Mg+CaSiO<sub>3</sub> después de las 6 horas la capa superficial es desprendida, pero posterior a ello se sigue formando las fibras hasta las 12 horas, esta morfología de fibras es característica de la hidroxiapatita (HAp) al ser sintetizada por medios hidrotérmicos [127]. El análisis por EDX durante las 6 horas se encontró la presencia de Mg, Ca, P, Cl, Na, O y K para los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub>, donde las señales de Ca, P y O son elementos constituyentes de la hidroxiapatita [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Por otra parte, los sistemas Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, Mg+5%TiO<sub>2</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> durante las 6 horas de inmersión en la solución Ringer/Fosfato de potasio, presentaron grietas debido a la contracción por pérdida de peso, a las 12 horas el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> se ha degradado por completo, en el microanálisis de los sistemas Mg+2.5%TiO<sub>2</sub> y Mg+5%TiO<sub>2</sub> no se encontró la presencia de Ca y en el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> no se detectó la presencia de P, lo cual indica la ausencia de hidroxiapatita, de acuerdo con estos resultados se corroborar la influencia de las nanopartículas del TiO<sub>2</sub> dentro de la matriz de magnesio, como difusor de hidrógeno generando la degradación, de igual manera la mayor cantidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> conlleva a la rápida degradación de los sistemas, como en el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub> que al contener mayor cantidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se degrada en su totalidad y no permite la formación de la hidroxiapatita.

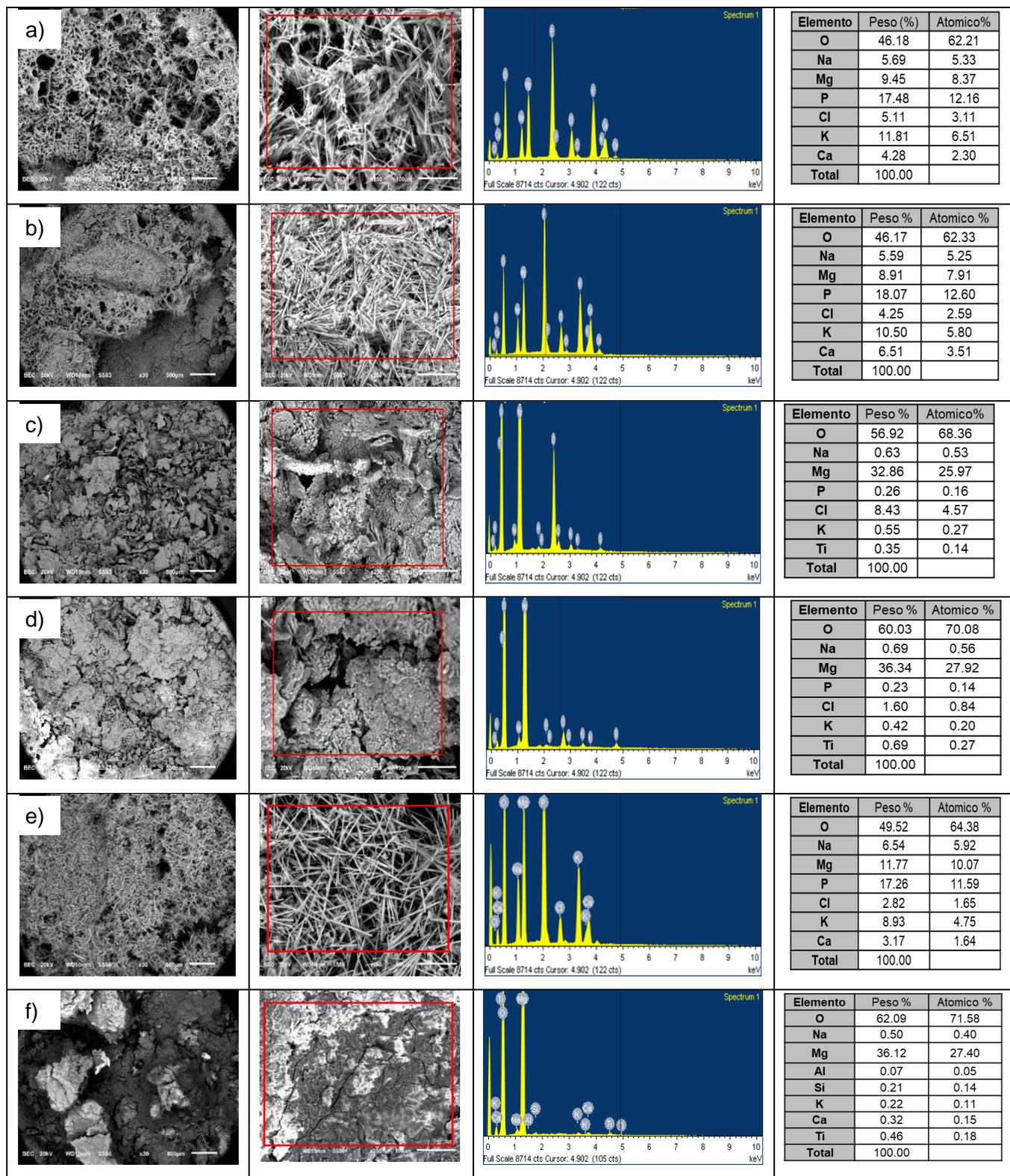


Figura 43. Imágenes por MEB y microanálisis por EDX de la superficie de los sistemas inmersos durante 6 horas en solución Ringer/Fosfato de Potasio: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

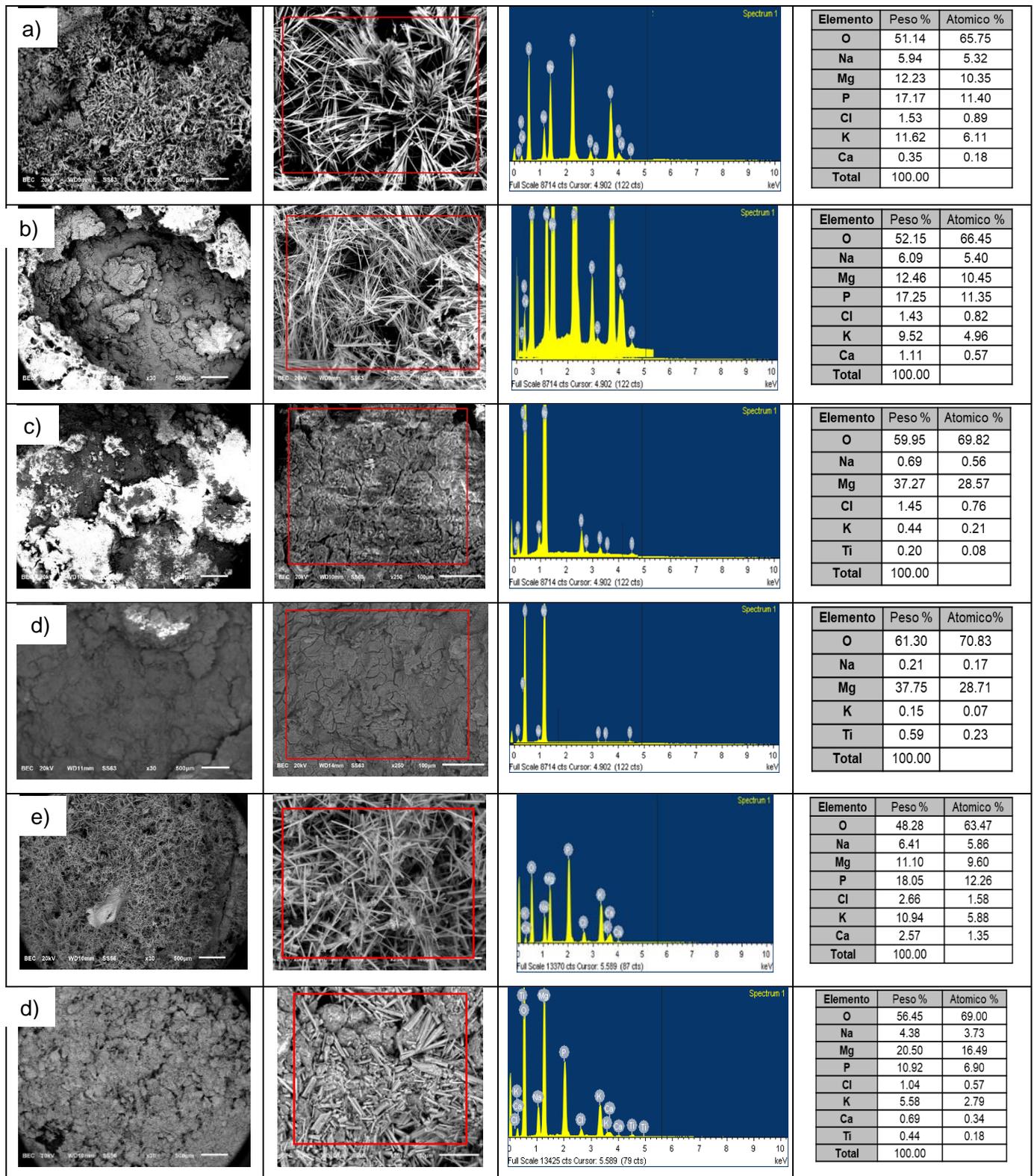


Figura 44. Imágenes por MEB y microanálisis por EDX de la superficie de los sistemas inmersos durante 12 horas en solución Ringer/Fosfato de Potasio: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

Para establecer la relación atómica Ca/P de los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> en los que se ha formado hidroxiapatita, se realizó un análisis cuantitativo que se muestra en la tabla 11. Debido a que los valores se mantienen con una relación molar menor de 1.5, la hidroxiapatita presente en los sistemas es deficiente de calcio, lo que implica la existencia de vacancias de calcio en el material, esto debido a que la hidroxiapatita en fase pura tiene una relación molar Ca/P de 1.67, si la relación molar es de 1.5 o menor la fase de hidroxiapatita tiene una deficiencia de calcio y si la relación molar es mayor a 1.67 la HAp contienen grupos carbonato [128]. Sin embargo, los materiales que contienen una relación Ca/P < 1 la bioadsorción se lleva más rápido y una relación Ca/P > 2 aumenta la insolubilidad, por lo que no es adecuado tener una relación mayor si se requiere para implantes bioadsorbibles [129].

Tabla 11. Análisis cuantitativo de la relación atómica Ca/P de los sistemas

Sistemas	Tiempo de inmersión (h)	Elemento	Relación atómica Ca/P
Mg	6	O	42.72
		Ca	13.07
		P	15.54
Mg	12	O	49.83
		Ca	2.72
		P	17.51
Mg+CaSiO <sub>3</sub>	6	O	36.36
		Ca	21.05
		P	17.11
Mg+CaSiO <sub>3</sub>	12	O	48.26
		Ca	8.25
		P	19.48
Mg+CaSiO <sub>3</sub> +2.5%TiO <sub>2</sub>	6	O	52.30
		Ca	4.90
		P	14.06
Mg+CaSiO <sub>3</sub> +2.5%TiO <sub>2</sub>	12	O	37.87
		Ca	9.58
		P	12.37

El mapeo elemental de los sistemas inmersos en solución Ringer/Fosfato de potasio después de 6 horas se muestra en la figura 45, el cual se puede apreciar la distribución homogénea de los elementos P y Ca en los productos de reacción formados en la

superficie de los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub>, esto nos indica la formación de la hidroxiapatita.

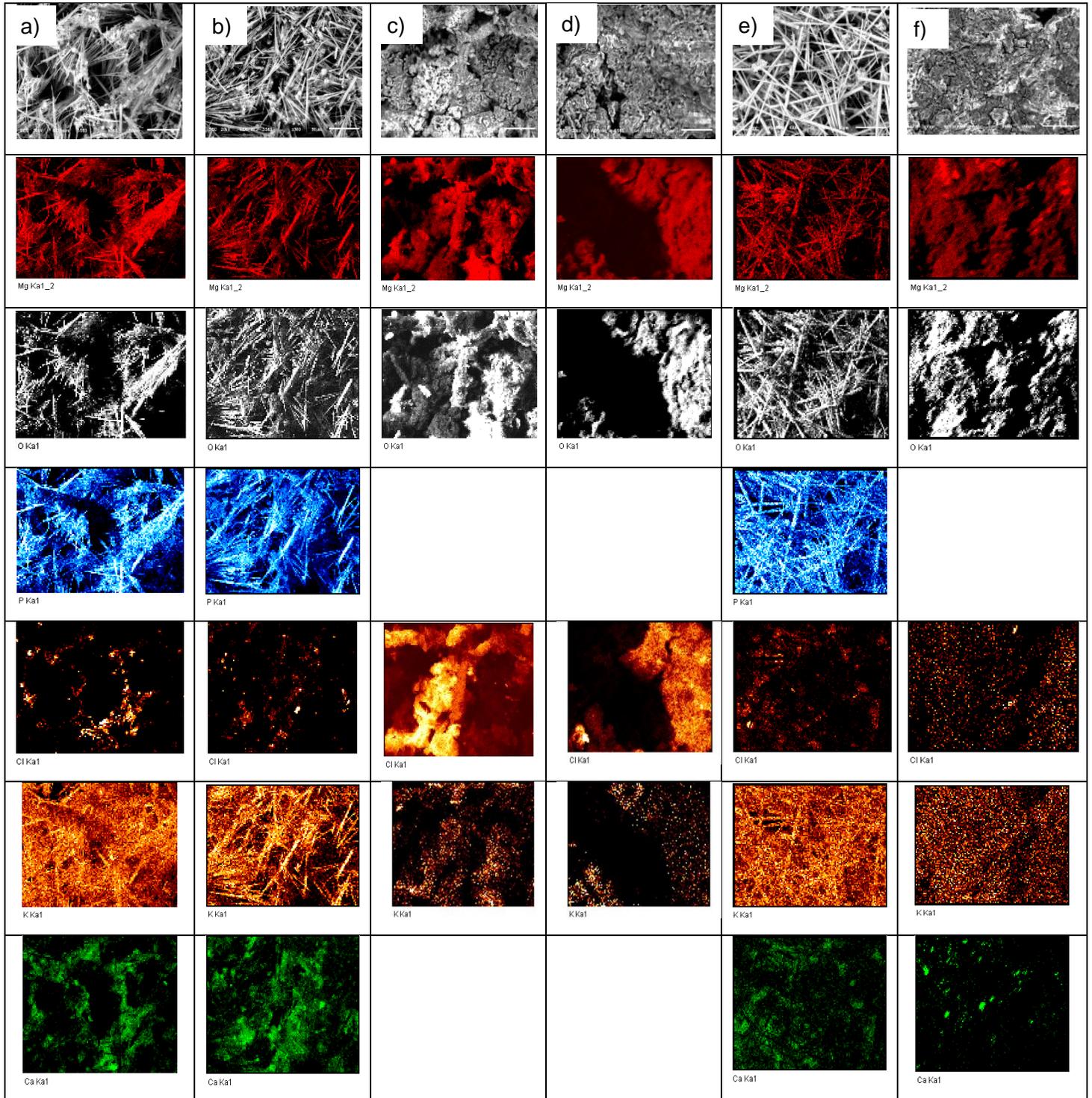


Figura 45. Mapeo de distribución elemental de los sistemas inmersos durante 6 horas en solución Ringer/Fosfato de Potasio: a) Mg, b) Mg+CaSiO<sub>3</sub>, c) Mg+2.5%TiO<sub>2</sub>, d) Mg+5%TiO<sub>2</sub>, e) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> y f) Mg+CaSiO<sub>3</sub>+5%TiO<sub>2</sub>.

Para comprobar la existencia de la hidroxiapatita en los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> después de 6 horas de inmersión en la solución Ringer/Fosfato de potasio, se realizó análisis por DRX (figura 46), en donde se encontró dos intensidades principales en 2θ: 31.70° y 32.20° las cuales corresponden a la hidroxiapatita de acuerdo a la carta patrón JCPDS 99-100-2330 y de acuerdo al microanálisis la identificación de los elementos P, Ca y O corroboran la presencia de la fase de hidroxiapatita. La formación de la hidroxiapatita en la superficie de los sistemas se debe a los grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>) que sirven como captadores de los iones Ca<sup>2+</sup> para la formación de la hidroxiapatita [130]. Con este resultado se corrobora lo observado en los patrones de difracción de los sistemas degradados en solución Ringer (figura 41) donde los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> al formar una menor cantidad de la fase Mg(OH)<sub>2</sub> en su superficie puede permitir la captación de Ca y P, formando la hidroxiapatita, sin embargo, la formación de hidroxiapatita se debe principalmente a las partículas de CaSiO<sub>3</sub>, debido a que los iones calcio interactúan con los iones hidrogeno de la solución lo que da lugar a la formación de silanol (=Si-OH) y un aumento de pH (como se observó en la figura 40), posteriormente los iones Ca y PO de la solución fisiológica son atraídas a la interface rica en SiO<sub>2</sub> lo que lleva a la formación de una capa de fosfato de calcio, por último la interacción de iones como OH, CO y Na provenientes de la solución promueven la conversión del fosfato de potasio a hidroxiapatita [131].

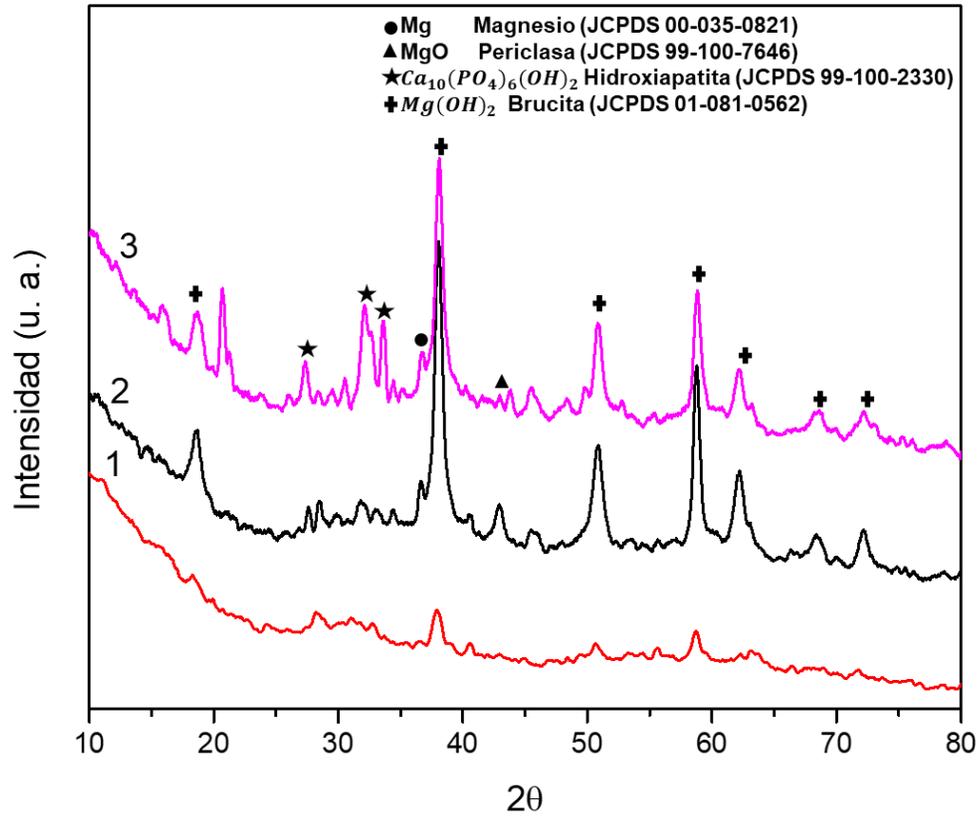


Figura 46. Patrones de difracción de la superficie de los sistemas inmersos en solución Ringer/Fosfato de potasio: Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub>, Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub>.

## IX. Conclusiones

Con los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis se concluye lo siguiente:

1. Es posible obtener compuestos de  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  por aleado mecánico, donde se pudo apreciar que las partículas reforzantes ( $\text{EM}$  y  $\text{TiO}_2$ ) se encuentran distribuidas uniformemente en la matriz de  $\text{Mg}$ .
2. El análisis por DRX de los polvos aleados de  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$  y no mostró la presencia de  $\text{TiO}_2$ , lo cual está atribuido a la reacción de óxido-reducción que involucra el oxígeno del  $\text{TiO}_2$  al desplazarse al  $\text{Mg}$ , por otra parte, en los sistemas sinterizados  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  la ausencia de la reflexión de  $\text{TiO}_2$  se puede deber a que el contenido de la fase de  $\text{TiO}_2$  es inferior al límite de detección del equipo de DRX ya que el límite de detección de este equipo se encuentra en 5%.
3. El análisis térmico indica la presencia de dos reacciones exotérmicas relacionadas a la oxidación parcial y total del  $\text{Mg}$ , esto es debido a la gran afinidad que tiene el  $\text{Mg}$  al oxígeno lo cual genera su transformación a  $\text{MgO}$ . En el caso de los sistemas que contienen  $\text{CaSiO}_3$  las reacciones exotérmicas tanto en atmósfera de aire como de argón están asociadas a la reacción del  $\text{Mg}$  con el  $\text{SiO}_2$  perteneciente de  $\text{CaSiO}_3$ , lo cual se pudo observar un aumento en la intensidad de la fase de  $\text{MgO}$  en el sistema sinterizado de  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$ .
4. Se encontró que al añadir los reforzantes a la matriz de magnesio presenta una reducción en el tamaño de grano, así como también disminuye la porosidad. En el caso de la densidad de los sistemas, los resultados indican estar en el rango de densidad del hueso cortical ( $1.8\text{-}2.1\text{ g/cm}^3$ ).
5. En el caso de la dureza Vickers y la resistencia a la compresión se encontró que la adición de refuerzo, así como el incremento de refuerzo aumenta la microdureza

y resistencia a la compresión, por lo cual los sistemas  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  presentaron mejores resultados, lo cual se debe a la presencia de partículas cerámicas más duras que la matriz de magnesio y proporcionan una mayor resistencia al material.

6. En las pruebas de degradación en solución Ringer se observó que conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  hay una mayor pérdida en peso, esto es debido a que el  $\text{TiO}_2$  forma iones  $\text{OH}^-$  lo que genera que la matriz de Mg sea sensible a la degradación por la formación apresurada de la fase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
7. La mayor velocidad de degradación se presentó en el sistema  $\text{Mg}+5\%\text{TiO}_2$  con 17.04 mm/año, seguido los sistemas híbridos  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+5\%\text{TiO}_2$  y  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3+2.5\%\text{TiO}_2$  presentaron una velocidad de degradación de 13.88 y 7.25 mm/año, respectivamente; posteriormente el sistema  $\text{Mg}+2.5\%\text{TiO}_2$  mostró una velocidad de degradación de 5.48 mm/año y los sistemas que mostraron menor velocidad de degradación fueron  $\text{Mg}+\text{CaSiO}_3$  y Mg, en los cuales se observó de 2.54 y 1.99 mm/año respectivamente, con estos resultados se corroboró que una mayor cantidad de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la matriz de magnesio conlleva a la rápida degradación de los sistemas.
8. La evaluación del pH indicó que los sistemas generan un pH alcalino en un rango de 11.48 debido a la generación de iones ( $\text{OH}^-$ ), de acuerdo a la literatura se indica que un ambiente alcalino es de gran beneficio para aplicaciones en implantes dado a que la formación de la hidroxiapatita se genera en pH 11.
9. El análisis por EDX de los sistemas inmersos en solución Ringer reveló la presencia de Mg, O y Cl en la superficie de los sistemas y de acuerdo al análisis por DRX la presencia de Mg y O corresponden a la brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) que se genera durante la interacción del Mg con la solución Ringer.

10. Los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> presentaron una morfología de fibras las cuales son características de la hidroxiapatita, lo cual fue corroborado por la presencia de elementos de Ca y P durante su inmersión en 6 y 12 horas en la solución Ringer/fosfato y por el análisis por DRX.
11. La relación atómica Ca/P de los sistemas Mg, Mg+CaSiO<sub>3</sub> y Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> indicaron la presencia de hidroxiapatita con deficiencia de calcio.
12. Con las propiedades obtenidas el sistema Mg+CaSiO<sub>3</sub>+2.5%TiO<sub>2</sub> abre una amplia gama para su aplicación biomédica para la realización de prótesis, ya que cuenta con propiedades físicas y mecánicas similares a las del hueso y en tanto a su bioactividad para la generación de hidroxiapatita lo que promueve la osteointegración del hueso con el implante.

## X. Referencias

- [1] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias. (2006), "*Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review*" *Biomaterials*, vol. 27, pp. 1728–1734.
- [2] C. Edil da Costa, F. Velasco López, and J. M. Torralba Castelló. (2000) "*Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones*" *Rev. Metal.*, vol. 36, no. 3, pp. 179–192.
- [3] S. Dutta, S. Gupta, and M. Roy. (2020), "*Recent Developments in Magnesium Metal-Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review*," *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 6, no. 9, pp. 4748–4773
- [4] L. F. Berrio-Betancur *et al.* (2017), "*Development of the magnesium alloy industry in Colombia - an opportunity*," *DYNA*, vol. 84, no. 203, pp. 55–64.
- [5] D. Eliezer, E. Aghion, and F. H. Froes. (1998), "*Magnesium science, technology and applications*" *Adv. Perform. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 201–212.
- [6] V. K. Bommala, M. G. Krishna, and C. T. Rao (2019), "*Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review*," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 7, no. 1, pp. 72–79.
- [7] B. R. Sunil and R. Dumpala, "*Magnesium-Based Composites for Degradable Implant Applications*" in *Encyclopedia of Materials: Composites*, vol. 1, Elsevier Ltd., 2021, pp. 770–780
- [8] X. N. Gu and Y. F. Zheng. (2010), "*A review on magnesium alloys as biodegradable materials*," *Front. Mater. Sci. China*, vol. 4, no. 2, pp. 111–115.
- [9] A. Dey and K. M. Pandey. (2015), "*Magnesium metal matrix composites - a review*", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 58–67.
- [10] H. Ahlatci, T. Koçer, E. Candan, and H. Çimenoğlu. (2016), "*Wear behaviour of Al/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiCp) hybrid composites*", *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 213–220.
- [11] M. Y. Zhou *et al.* (2020), "*Progress in research on hybrid metal matrix composites*" *J. Alloys Compd.*, vol. 838.
- [12] H. Dieringa and K. U. Kainer. (2012) "*Magnesium matrix composites: State-of-the-art and what's the future*" *Adv. Mater. Res.*, vol. 410, pp. 275–278
- [13] E. Suneesh and M. Sivapragash. (2018) "*Comprehensive studies on processing and characterization of hybrid magnesium composites*" *Mater. Manuf. Process.*, vol. 33, no. 12, pp. 1324–1345.
- [14] H. Z. Ye and X. Y. Liu. (2004), "*Review of recent studies in magnesium matrix composites*," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 6153–6171.
- [15] S. Wu, Z. Weng, X. Liu, K. W. K. Yeung, and P. K. Chu. (2014), "*Functionalized*

*TiO<sub>2</sub> based nanomaterials for biomedical applications,*” Adv. Funct. Mater., vol. 24, no. 35, pp. 5464–5481

- [16] J. L. Tristancho Reyes, M. P. Holguín Patiño, and D. Y. Peña Ballesteros (2015), “*Determinación de la resistencia a la corrosión de los biomateriales Ti6Al4V y 316L, mediante análisis gravimétrico*” Sci. Tech., vol. 20, no. 2, pp. 113–118
- [17] S. Yang, N. Huang, Y. M. Jin, H. Q. Zhang, Y. H. Su, and H. G. Yang. (2015), “*Crystal shape engineering of anatase TiO<sub>2</sub> and its biomedical applications*” CrystEngComm, vol. 17, no. 35, pp. 6617–6631.
- [18] H. Shi, R. Magaye, V. Castranova, and J. Zhao. (2013), “*Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data*” Part. Fibre Toxicol., vol. 10, no. 15.
- [19] S. M. Gupta and M. Tripathi. (2011), “*A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*” Chinese Science Bulletin, vol. 56, no. 16. pp. 1639–1657
- [20] G. X. Tang, R. J. Zhang, Y. N. Yan, and Z. X. Zhu. (2004), “*Preparation of porous anatase titania film*” Mater. Lett., vol. 58, no. 12–13, pp. 1857–1860.
- [21] B. Liang *et al.* (2003), “*Histological and mechanical investigation of the bone-bonding ability of anodically oxidized titanium in rabbits*” Biomaterials, vol. 24, no. 27, pp. 4959–4966.
- [22] U. Diebold. (2003), “*The surface science of titanium dioxide*”, Surf. Sci. Rep., vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229
- [23] S. Palakurthy, V. G. R. K., R. K. Samudrala, and A. A. P. (2019), “*In vitro bioactivity and degradation behaviour of  $\beta$ -wollastonite derived from natural waste*” Mater. Sci. Eng. C, vol. 98, pp. 109–117.
- [24] R. Morsy, R. Abuelkhair, and T. Elnimr. (2014), “*Synthesis of Microcrystalline Wollastonite Bioceramics and Evolution of Bioactivity*” Silicon, vol. 9, no. 4, pp. 489–493.
- [25] N. S. Nikonova, I. N. Tikhomirova, A. V Belyakov, and A. I. Zakharov. (2003), “*Wollastonite in silicate matrices*” Glas. Ceram., vol. 60, no. 9–10, pp. 342–346
- [26] A. Ibañez and F. Sandoval. (1993), “*La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas*” Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr, vol. 32, no. 6, pp. 349–361
- [27] S. Milani *et al.* (2021), “*Mantle Pressures*” pp. 1–14.
- [28] M. Y. Zakaria, A. B. Sulong, N. Muhamad, M. R. Raza, and M. I. Ramli. (2019), “*Incorporation of wollastonite bioactive ceramic with titanium for medical applications: An overview*” Mater. Sci. Eng. C, vol. 97, no. December 2017, pp. 884–895.
- [29] P. Siriphannon, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, and S. Hayashi (2002), “*Formation of hydroxyapatite on CaSiO<sub>3</sub> powders in simulated body fluid*” J. Eur. Ceram. Soc., vol. 22, no. 4, pp. 511–520.

- [30] S. S. Hossain, S. Yadav, S. Majumdar, S. Krishnamurthy, R. Pyare, and P. K. Roy. (2020) "A comparative study of physico-mechanical, bioactivity and hemolysis properties of pseudo-wollastonite and wollastonite glass-ceramic synthesized from solid wastes", *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 1, pp. 833–843.
- [31] F. J. O'Brien. (2005), "Biomaterials & scaffolds for tissue engineering", *Mater. Today*, vol. 14, no. 3, pp. 88–95.
- [32] R. M. Carranza, G. Duffo, and S. Farina. (2010) "*Nada es para siempre: química de la degradación de los materiales*"
- [33] A. J. Festas, A. Ramos, and J. P. Davim. (2019), "Medical devices biomaterials – A review," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, vol. 234, no. 1, pp. 218–228.
- [34] W. Cao and L. L. Hench. (1996), "Bioactive Materials," *Ceram. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 493–507.
- [35] W. F. Smith and J. Hashemi. (2006) "*Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*".
- [36] M. K. Sathyadeep, D. Pai, and S. Sankar. (2021), "Bioactive materials for 3D printing: A review," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2317.
- [37] R. Zeng, W. Dietzel, F. Witte, N. Hort, and C. Blawert. (2008), "Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials" *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 3–14.
- [38] H. Zhou, B. Liang, H. Jiang, Z. Deng, and K. Yu. (2021), "Magnesium-based biomaterials as emerging agents for bone repair and regeneration: from mechanism to application" *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 3, pp. 779–804.
- [39] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, and J. Sankar. (2014), "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 11, pp. 4561–4573.
- [40] M. N. Toshihiro Kasuga, Hayato Kondo and Department. (2001) "Apatite formation on TiO<sub>2</sub> in simulated body fluid", vol. 235, no. May 2001, pp. 235–240.
- [41] T. Kokubo, H. M. Kim, and M. Kawashita. (2003), "Novel bioactive materials with different mechanical properties" *Biomaterials*, vol. 24, no. 13, pp. 2161–2175.
- [42] T. Kokubo, T. Matsushita, and H. Takadama. (2007), "Titania-based bioactive materials" *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1553–1558.
- [43] C. Cui *et al.* (2005), "Fabrication and biocompatibility of nano-TiO<sub>2</sub>/titanium alloys biomaterials", *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 24–25, pp. 3144–3148.
- [44] P. N. De Aza, J. M. Fernández-Pradas, and P. Serra. (2004), "In vitro bioactivity of laser ablation pseudowollastonite coating" *Biomaterials*, vol. 25, no. 11, pp. 1983–1990.
- [45] J. Yang, J. I. Guo, A. G. Mikos, C. He, and G. Cheng (2018), "Material Processing

*and Design of Biodegradable Metal Matrix Composites for Biomedical Applications” Ann. Biomed. Eng.*

- [46] R. Z. LeGeros, G. Daculsi, and J. P. LeGeros. (2008), “*Bioactive Bioceramics*” *Musculoskelet. Tissue Regen.*, pp. 153–181.
- [47] K. Y. Lee *et al.*, (2006) “*Ceramic bioactivity: Progresses, challenges and perspectives*” *Biomed. Mater.*, vol. 1, no. 2.
- [48] P. V. Giannoudis, H. Dinopoulos, and E. Tsiridis (2005), “*Bone substitutes: an update*” *Injury*, vol. 36 Suppl 3, pp. 20–27.
- [49] K. K. Chawla. (2012), “*Metal Matrix Composites*”, no. 1994.
- [50] L. Chen and Y. Yao. (2014), “*Processing, microstructures, and mechanical properties of magnesium matrix composites: A review*” *Acta Metall. Sin. English Lett.*, vol. 27, no. 5, pp. 762–774.
- [51] C. C. Koch. (1997), “*Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities*” *Nanostructured Mater.*, vol. 9, no. 1–8, pp. 13–22.
- [52] N. Fatahah, A. Zainal, J. M. Saiter, S. Idayu, and A. Halim, “Thermal analysis : basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners,” *Chem. Teach. Int.*, 2020.
- [53] M. Faraldos and C. Goberna, “*Técnicas de análisis y caracterización de materiales*”.
- [54] D. Skoog, J. Holler, and S. Crouch. (2008), *Principios de análisis fundamental*
- [55] K. H. Tan, B. F. Hajek, and I. Barshad. (1986), “*Thermal Analysis Techniques*” *Methods soil Anal. part 1-Physical Mineral. Methods*.
- [56] S. Surinach, M. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, and M. Clavaguera-Mora. (1992), “*La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales*” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 31, no. 1, pp. 11–17.
- [57] B. D. Cullity. (1978), *Elements of X-Ray Diffraction*, no. 3.
- [58] M. Ipohorski and P. B. Bozzano. (2013) “*Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales*” *Cienc. Invest.*, vol. 63, no. 3, pp. 43–53.
- [59] D. Rosato. (2003), “*Overview*,” *Plast. Eng. Prod. Des.*, pp. 1–45.
- [60] J. A. Martínez-pons. (2012), “*La corona de Gerión y el Eureka de Arquímedes*” *Enseñansa la Quim.*, vol. 108, no. 2, pp. 119–125,
- [61] A. B. Spierings, M. Schneider, and R. Eggenderger, “*Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts*,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 5, no. 17, pp. 380–386.
- [62] K. Ponhan, K. Tassenberg, D. Weston, K. G. M. Nicholls, and R. Thornton. (2020), “*Effect of SiC nanoparticle content and milling time on the microstructural characteristics and properties of Mg-SiC nanocomposites synthesized with*

*powder metallurgy incorporating high-energy ball milling*” Ceram. Int., vol. 46, no. 17, pp. 26956–26969.

- [63] M. Ebrahimi. (2021), “*Porosity parameters in biomaterial science: Definition, impact, and challenges in tissue engineering*,” Front. Mater. Sci., vol. 15, no. 3, pp. 352–373.
- [64] G. Chandra and A. Pandey. (2020), “*Preparation Strategies for Mg-alloys for Biodegradable Orthopaedic Implants and Other Biomedical Applications: A Review*” Irbm, vol. 1, pp. 1–21.
- [65] C. Prakash, S. Singh, B. S. Pabla, S. S. Sidhu, and M. S. Uddin. (2019), “*Bio-inspired low elastic biodegradable Mg-Zn-Mn-Si-HA alloy fabricated by spark plasma sintering*” Mater. Manuf. Process., vol. 34, no. 4, pp. 357–368.
- [66] R. Lal. (2017), *Porosity: Pore Size Distribution*.
- [67] L. M. Anovitz and D. R. Cole. (2015), “*Characterization and analysis of porosity and pore structures*” Pore Scale Geochemical Process., vol. 80, pp. 61–164
- [68] R. P. Taylor, S. T. McClain, J. T. Berry, R. P. Taylor, S. T. Mcciaian, and J. T. Berry. (1999), “*Uncertainty analysis of metal-casting porosity measurements using Archimedes’ principle*”, J. Cast Met. Res., vol. 11, no. 4, pp. 247–257.
- [69] A. Ibrahim, N. Magliulo, J. Groben, A. Padilla, F. Akbik, and Z. Abdel Hamid. (2020), “*Hardness, an Important Indicator of Bone Quality, and the Role of Collagen in Bone Hardness*” J. Funct. Biomater., vol. 11, no. 4, p. 85.
- [70] S. Pramanik, A. K. Agarwal, and K. N. Rai (2005), “*Development of high strength hydroxyapatite for hard tissue replacement*” Trends Biomater. Artif. Organs, vol. 19, no. 1, pp. 46–51.
- [71] E. Santos, J. Yenque, O. Rojas, and V. Rosales (2001) “*Acerca del Ensayo de Dureza*” Ind. Data, vol. 4, no. 2, pp. 73–80.
- [72] J. Y. Rho, L. Kuhn-Spearing, and P. Zioupos. (1998), “*Mechanical properties and the hierarchical structure of bone*” Med. Eng. Phys., vol. 20, no. 2, pp. 92–102.
- [73] R. Havaladar, S. Pilli, and B. Putti. (2014), “*Insights into the effects of tensile and compressive loadings on human femur bone*” Adv. Biomed. Res., vol. 3, no. 1, p. 101.
- [74] A. Lalegname, D. Sfer, and G. Etse. (2002) “*Analisis Micromecanico De Huesos*” Mecánica Comput., vol. 21, no. 1, pp. 2530–2538.
- [75] ASM Handbook. (2000), “*Mechanical Testing and Evaluation*”, vol. 8.
- [76] R. C. Hibbeler. (2006), “*Mecánica de materiales*”.
- [77] J. L. Arana and J. J. González, “*Mecanica de la fractura*”, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitateko Argitalpen Zerbitzua, p. 243

- [78] A. M. García Romero and N. Monasterio Guisasola. (2018), "*Introducción a la ciencia de los materiales y sus propiedades*", no. 1.
- [79] J. F. L. Sánchez. (2016), "*Estudio del reforzamiento de aleaciones de aluminio, con ceramias de escoria del horno de cubilote*", Tesis doctoral en ciencias de la ingeniería.
- [80] J. F. Lara-Sánchez, H. Lopez, M. Rodríguez-Reyes, J. A. Díaz-Guillen, and J. R. Parga-Torres. (2016), "*Development of Ceramic Foams Using Cast Iron Slag as a Raw Material*" Adv. Ceram. Sci. Eng., vol. 5, no. 0, p. 11
- [81] B. O. Fuentes Villareal et al.(2019) "*Caracterización Microestructural y Mecánica de Compuestos de Matriz de Magnesio Reforzados con Partículas de CaSiO<sub>3</sub>*," *Memorias del Congr. Int. Metal. y Mater.*40.
- [82] S. Wang, Y. Wang, Q. Ramasse, and Z. Fan. (2020), "*The Nature of Native MgO in Mg and Its Alloys*" Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci., vol. 51, no. 6, pp. 2957–2974.
- [83] H. Shingu (1990), "*Mechanical alloying*", J. Japan Inst. Light Met., vol. 40, no. 11, pp. 850–855.
- [84] V. Shankar, L. Lu, and O. M. Lai. (2003) "*Mechanochemical Activation of Solid State Reaction between Mg and TiO<sub>2</sub>*" JSME Int. J., vol. 46, pp. 251–254.
- [85] M. Hasegawa (2013), "*Ellingham Diagram*", vol. 1. Elsevier Ltd.
- [86] R. N. Lumley, T. B. Sercombe, and G. B. Schaffer. (1999), "*Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum*" Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci., vol. 30, no. 2, pp. 457–463
- [87] ASM International, *Magnesium and Magnesium Alloys*. 1999.
- [88] M. Khodaei, F. Nejatidanesh, M. J. Shirani, A. Valanezhad, I. Watanabe, and O. Savabi. (2019), "*The effect of the nano- bioglass reinforcement on magnesium based composite*" J. Mech. Behav. Biomed. Mater., vol. 100, no. June, p. 103396
- [89] B. Sun, S. Li, H. Imai, J. Umeda, and K. Kondoh. (2012), "*Synthesis kinetics of Mg<sub>2</sub>Si and solid-state formation of Mg-Mg<sub>2</sub>Si composite*" Powder Technol., vol. 217, pp. 157–162.
- [90] D. Bhat Panemangalore, R. Shabadi, D. Tingaud, M. Touzin, and G. Ji. (2019), "*Biocompatible silica-based magnesium composites*" J. Alloys Compd., vol. 772, pp. 49–57.
- [91] B. O. Villareal-Fuentes et al., (2021), "*Desarrollo de compósitos Mg/CaSiO<sub>3</sub>+MgO utilizando escoria metalúrgica por metalurgia de polvos*," *Memorias del Congr. Int. Metal. y Mater.*40.5, 2021.
- [92] M. Gui, J. Han, and P. Li. (2013), "*Fabrication and characterization of cast magnesium matrix composites by vacuum stir casting process*" J. Mater. Eng. Perform., vol. 12, no. 2, pp. 128–134.

- [93] L. Lü, M. O. Lai, M. Gupta, B. W. Chua, and A. Osman. (2000), “*Improvement of microstructure and mechanical properties of AZ91/SiC composite by mechanical alloying*”, J. Mater. Sci., vol. 35, no. 22, pp. 5553–5561.
- [94] M. Aydin, C. Özgür, and O. San. (2009), “*Microstructure and hardness of Mg-based composites reinforced with Mg<sub>2</sub>Si particles*”, Rare Met., vol. 28, no. 4, pp. 396–400.
- [95] D. B. Panemangalore *et al.* (2019), “*Biocompatible silica-based magnesium composites*” J. Alloys Compd., vol. 772, pp. 49–57.
- [96] P. Vizcaíno and A. D. Banchik, *Neutron irradiation effects on hydrogen solubility in irradiated zircaloy-4 structural components*. 2005.
- [97] G. Parande, V. Manakari, S. D. S. Koppa, and M. Gupta (2018) “*Utilizing Low-Cost Eggshell Particles to Enhance the Mechanical Response of Mg–2.5Zn Magnesium Alloy Matrix*” Adv. Eng. Mater., vol. 20, no. 5, pp. 1–9
- [98] S. F. Hassan and M. Gupta. (2005), “*Development of high performance magnesium nano-composites using nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as reinforcement*” Mater. Sci. Eng. A, vol. 392, no. 1–2, pp. 163–168.
- [99] S. F. Hassan and M. Gupta. (2006), “*Effect of different types of nano-size oxide particles on microstructural and mechanical properties of elemental Mg*” J. Mater. Sci., vol. 41, no. 8, pp. 2229–2236.
- [100] F. Witte *et al.* (2007), “*Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites*” Biomaterials, vol. 28, no. 13, pp. 2163–2174.
- [101] W. L. E. Wong, S. Karthik, and M. Gupta. (2005), “*Development of hybrid Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with improved properties using microwave assisted rapid sintering route*” J. Mater. Sci., vol. 40, no. 13, pp. 3395–3402.
- [102] T. Satish Kumar, S. Shalini, K. K. Kumar, R. Thavamani, and R. Subramanian. (2018), “*Bagasse Ash Reinforced A356 Alloy Composite: Synthesis and Characterization*” Mater. Today Proc., vol. 5, no. 2, pp. 7123–7130.
- [103] K. Rahmani, G. H. Majzoubi, G. Ebrahim-Zadeh, and M. Kashfi. (2021), “*Comprehensive study on quasi-static and dynamic mechanical properties and wear behavior of Mg–B<sub>4</sub>C composite compacted at several loading rates through powder metallurgy*” Trans. Nonferrous Met. Soc. China English Ed., vol. 31, no. 2, pp. 371–381.
- [104] Y. Wan, G. Xiong, H. Luo, F. He, Y. Huang, and X. Zhou. (2008), “*Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy*” Mater. Des., vol. 29, no. 10, pp. 2034–2037.
- [105] R. Rajamoni, M. Sivapragash, M. Sivakumar, M. Sivakumar, and S. Rajikumar. (2020), “*Analysis of Tensile and Compression Strength on Magnesium Hydroxyapatite Composite for Biomedical Implants*” Eur. J. Mol. y Clin. Med., vol. 07, no. 10, pp. 75–83

- [106] S. Seetharaman, J. Subramanian, K. S. Tun, A. S. Hamouda, and M. Gupta. (2013), “*Synthesis and characterization of nano boron nitride reinforced magnesium composites produced by the microwave sintering method*” *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 5, pp. 1940–1955.
- [107] Y. Guo *et al.* (2021). “*The microstructure, mechanical properties, corrosion performance and biocompatibility of hydroxyapatite reinforced ZK61 magnesium-matrix biological composite*” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 123, no. August, p. 104759.
- [108] G. K. Meenashisundaram, S. Seetharaman, and M. Gupta. (2014) “*Enhancing overall tensile and compressive response of pure Mg using nano-TiB<sub>2</sub> particulates*”, *Mater. Charact.*, vol. 94, pp. 178–188.
- [109] J. Waterman and M. P. Staiger (2011), “*Coating systems for magnesium-based biomaterials - State of the art*”, *Magnes. Technol.*, pp. 403–408.
- [110] R. Radha and D. Sreekanth. (2022), “*Biomedical Engineering Advances Mechanical , in vitro corrosion and bioactivity performance of Mg based composite for orthopedic implant applications : Influence of Sn and HA addition*” *Biomed. Eng. Adv.*, vol. 3, no. April, p. 100033.
- [111] W. Li, S. Hu, Y. Hao, J. Dai, Q. Wang, and Y. Xu. (2009) “*Hydrogen storage property of Mg-Ni-TiO<sub>2</sub>-CNTs composites*” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 23, no. 6–7, pp. 1358–1364.
- [112] P. Wang, A. M. Wang, H. F. Zhang, B. Z. Ding, and Z. Q. Hu (2000) “*Hydrogenation characteristics of Mg-TiO<sub>2</sub> (rutile) composite*” *J. Alloys Compd.*, vol. 313, no. 1–2, pp. 218–223.
- [113] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, and M. Grätzel (1998), “*Structure and energetics of water adsorbed at TiO<sub>2</sub> anatase  $\{101\}$  and  $\{001\}$  surfaces*” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 14, pp. 2954–2957.
- [114] F. Witte *et al.* (2008), “*Degradable biomaterials based on magnesium corrosion*”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 12, no. 5–6, pp. 63–72.
- [115] A. Mohamed, A. M. El-Aziz, and H. G. Breiteringer. (2019), “*Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8Ca alloy for orthopedic implant applications*” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 7, no. 2, pp. 249–257.
- [116] Z. Li, X. Gu, S. Lou, and Y. Zheng (2008), “*The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone*”, *Biomaterials*, vol. 29, no. 10, pp. 1329–1344.
- [117] F. Witte *et al.* (2005), “*In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response*” *Biomaterials*, vol. 26, no. 17, pp. 3557–3563.
- [118] N. Li and Y. Zheng. (2013), “*Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review*” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 6, pp. 489–502.
- [119] Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang, and P. K. Chu. (2008), “*Influence of aggressive*

# MEMORIAS DEL CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES



**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO**

**ISSN: 2007-9540**

**MARZO 2021**

**40.5 CIMM**

**SALTILLO COAH. MEXICO**



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO





**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
A TRAVÉS DEL  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO.**

**OTORGA EL PRESENTE**

**RECONOCIMIENTO**

**A**

**Andrea Sánchez Arroyo**

**Dr. Mario Rodríguez Reyes**

*POR LA PRESENTACIÓN DEL TRABAJO "Fabricación, caracterización y evaluación de propiedades físicas, mecánicas y bioactivas de compósitos de magnesio reforzados con partículas de  $TiO_2$  y  $CaSiO_3$ ",*  
**EN LA FERIA DE PROYECTOS DE POSGRADO,**  
LLEVADA A CABO EL DÍA 19 DE MAYO DE 2022 EN LAS INSTALACIONES DE ESTE INSTITUTO.

SALTILLO, COAHUILA, A 19 DE MAYO DE 2022

**Dr. Jaime Enrique Pérez Terrazas**

**Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación**



## **ANEXOS**

### **Nota Importante**

La página actual ha sido eliminada intencionalmente debido a que presentaba facsímil de contenido derivado de artículos de investigación publicados en revistas cuyos derechos de uso no pertenecen a esta institución ni al autor de esta tesis.

Esta eliminación se realiza para cumplir con las normativas de derechos de autor de las revistas en cuestión y asegurar que la tesis pueda ser publicada en un repositorio público sin infringir ninguna restricción de uso.

La integridad y el valor académico de la presente tesis no se ven afectados por esta eliminación, ya que los elementos suprimidos corresponden únicamente a los artículos mencionados y no al trabajo de investigación original del estudiante.

Para acceder al contenido del artículo suprimido en esta página, se exhorta al lector buscarlo en el repositorio oficial de dicho artículo mediante esta información:

### **Bibliografía del artículo eliminado**

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 40.5

Marzo 2021

Saltillo, Coahuila

A. Sánchez Arroyo, M. Rodríguez Reyes, B.O Villarreal Fuentes, D. Vázquez Obregón, J.E Pérez Terrazas, J.R. Parga Torres, L.A. García Cerda, H.F. López

<sup>1</sup> Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Saltillo, V. Carranza, #2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México (844) 288 94 60

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25294, (844) 4389830 ext. 1111

<sup>3</sup> Materials Science and Engineering Department, University of Wisconsin – Milwaukee, Wisconsin 53211, USA