

INFLUENCIA DEL NÚMERO DE PELÍCULAS DEPOSITADAS DE
RECUBRIMIENTO SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS EN EL DESEMPEÑO
FRENTE A LA CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316L

MARÍA PAZ GONZÁLEZ ACOSTA
DANNY FARLEY HERREÑO GALVÁN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2017

INFLUENCIA DEL NÚMERO DE PELÍCULAS DEPOSITADAS DE
RECUBRIMIENTO SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS EN EL DESEMPEÑO
FRENTE A LA CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316L

MARÍA PAZ GONZÁLEZ ACOSTA
DANNY FARLEY HERREÑO GALVÁN

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Co-directores:

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE
Escuela de Ingeniería Química
Ing. EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN
Escuela de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2017

Dedicatoria:

A Dios por bendecirme todos los días de mi vida, porque su amor y misericordia nunca se apartan de mí, por iluminarme y ser mi guía a lo largo de este camino.

A mamá Mayo por su amor incondicional, por sus consejos y valores que me han permitido ser una persona de bien, por ser mi ejemplo a seguir, por todo su esfuerzo y sacrificio para ver cumplidos mis sueños.

A mi papá por su confianza, por creer siempre en mí, porque siempre ha estado brindándome su comprensión, cariño y amor.

A mamá María acompañarme siempre con sus oraciones, por estar pendiente de mí, por ser mi alcahueta y la mejor abuela del mundo.

A mis hermanos Juan Ángel y Juan Salvador por su amor y cariño, por ser parte de mi inspiración, para quienes quiero ser un ejemplo y que se sientan orgullosos de mí.

A mi tío Álvaro, tía Candita y Juan Sebastián por acogerme en su hogar, por hacerme sentir como en casa y por su incondicional apoyo.

A mis tíos Martín y Ramirito por estar pendiente de mí durante todo este arduo camino, por compartir conmigo mis alegrías.

A Melvín con quien he tenido el placer de compartir hermosos momentos, por ser esa persona que llena mis días de felicidad, por sacar siempre lo mejor de mí, por su paciencia y apoyo, pero sobre todo por su amor.

A Danny por su amistad, por estar desde el principio hasta el final de esta lucha que empezamos hace más de 5 años, por su esfuerzo y dedicación para la realización de este proyecto.

María Paz González Acosta.

Dedicatoria:

*Quiero dedicar este logro primeramente a Dios,
por ser mi guía espiritual y ofrecerme la fortaleza
de levantarme cada mañana y disfrutar de un nuevo día.*

*A mi madre Gladys Galván por ser el motor de mi vida,
brindarme su amor y apoyo incondicional en cada una de las etapas de
mi vida,
por el esfuerzo y sacrificio hecho, para darme lo mejor.*

*A mi padre Abelardo Herreño por brindarme siempre su apoyo y depositar
su confianza en mis metas y propósitos.*

*A mi hermana Jerly Herreño, por darme su cariño y afecto,
aunque seamos polos opuestos, su presencia representa una linda
compañía.*

*A mis tíos por darme la oportunidad de crecer y formarme con ustedes
como una familia unida, mil gracias por los buenos consejos y el apoyo
ofrecido.*

*A mis primos Edgardo, Karen y Yuritza por ser mis segundos hermanos
de los cuales siempre recibí una voz de aliento y apoyo incondicional.*

*A mis amigos más cercanos y compañeros
por los buenos y gratos momentos vividos.*

*Finalmente, a María Paz por el esfuerzo y trabajo hecho para la
culminación de este proyecto,
gracias por haberme dado la oportunidad de compartir una bonita
amistad durante esta travesía de estudiar ingeniería.*

Danny Farley Herreño Galván

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este proyecto expresan sinceros agradecimientos

Al Dr. Fernando Viejo Abrante y a la Dra. Ana Emlise Coy Echevería, por darnos la oportunidad de trabajar bajo su dirección y brindarnos su confianza, apoyo y dedicación, quienes con sus conocimientos, experiencias, paciencia y motivación fueron una excelente guía para la realización de este proyecto con el cual damos por culminada nuestra etapa universitaria.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de nuevos Materiales (GIMAT), a los ingenieros Eyvind Rondón, Tatiana Caballero, Claudia Nieves y Carlos Hernández, gracias por su apoyo y colaboración.

Al Ing. Guillermo y al técnico del laboratorio de metalografía de Ingeniería Metalúrgica Domingo, por su disponibilidad, colaboración y paciencia.

A todas aquellas personas que de alguna u otra forma nos apoyaron a lo largo de la carrera y a quienes colaboraron con la realización del presente proyecto.

Finalmente, a la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander por la formación brindada.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1.DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	21
1.1.MATERIAL BASE	22
1.2.SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA	22
1.3.DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA.....	23
1.3.1.Deposición de los recubrimientos barrera.....	23
1.3.2.Caracterización de los recubrimientos barrera.....	23
1.4.EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA	23
1.4.1.Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.....	24
1.4.2.Ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).	24
1.5.CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE	25
1.5.1.Caracterización química.....	25
1.5.2.Caracterización microestructural.....	25
2.ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	26
2.1.CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA	26
2.2.EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS BARRERA	28
2.2.1.Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.....	28
2.2.2.Potencial de Circuito Abierto (OCP).....	30
2.2.3.Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)	31

2.3.CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE	35
2.3.1.Caracterización microestructural.....	35
3.CONCLUSIONES	39
4.RECOMENDACIONES.....	40
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
BIBLIOGRAFÍA.....	46
ANEXOS.....	51

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de la metodología experimental.	21
Figura 2. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos barrera depositados con diferentes números de capas: a) 1, b) 3, c) 6 y d) 8.....	26
Figura 3. Micrografías electrónicas transversales de los recubrimientos barrera depositados en función del número de capas: a) 1, b) 3, c) 6 y d) 8.....	27
Figura 4 Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos después de inmersión en SBF durante 1 h.	28
Figura 5. Variación de a) i_{corr} y b) E_{pic} y E_{corr} vs el número de capas de recubrimiento barrera depositadas.	29
Figura 6. Potencial de circuito para diferentes tiempos de inmersión en solución SBF de: a) material base; recubrimientos híbridos barrera depositados con diferentes números de capas: b) 1 y c) 4.....	30
Figura 7. Diagramas de Bode del material base para diferentes tiempos de inmersión en SBF.	32
Figura 8. Diagramas de Bode de los recubrimientos barrera depositados para diferentes tiempos de inmersión en SBF: a-b) 1 capa, c-d),4 capas, e-f) 8 capas.	33
Figura 9. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos barrera depositados en función del número de capas: a) 1, b) 2, c) 4 y d) 8, evaluados mediante EIE después de 8 h de inmersión en SBF.....	34
Figura 10. Micrografías del acero inoxidable AISI 316L: a) Óptica, b) y c) Electrónica de Barrido,	36
Figura 11. Micrografía óptica del acero inoxidable AISI 316L.	37

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.Composición (% en peso) del acero inoxidable AISI 316L.....	22
Tabla 2.Composición química (%en peso) del acero AISI 316L obtenida mediante OES.	37
Tabla 3.Composición de la SBF (Simulate Body Fluid).	51

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Composición de la SBF (Simulate Body Fluid)	51

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DEL NÚMERO DE PELÍCULAS DEPOSITADAS DE RECUBRIMIENTO SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS EN EL DESEMPEÑO FRENTE A LA CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316L.*

AUTORES: MARÍA PAZ GONZÁLEZ ACOSTA

DANNY FARLEY HERREÑO GALVÁN **

PALABRAS CLAVES: Biomateriales, Acero inoxidable AISI 316L, Corrosión, Recubrimientos barrera multicapa, TEOS/GPTMS.

DESCRIPCIÓN: En el presente estudio se realizó la síntesis de recubrimientos híbridos multicapa barrera por el método sol-gel sobre el acero inoxidable AISI 316L de potencial aplicación en el diseño de implantes ortopédicos gracias a su excelente combinación de propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión generalizada y bajo costo en comparación con otras aleaciones metálicas. La síntesis sol-gel se realizó a partir de una mezcla de precursores de películas inorgánicas y orgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS) respectivamente. La proporción molar usada de TEOS/GPTMS fue 3:1, empleando etanol como solvente y una solución acuosa de ácido acético/ácido nítrico (7% vol.) como catalizador. Se prepararon los soles para el diseño de recubrimientos barrera con el fin de garantizar protección al sustrato frente al proceso de corrosión. Posteriormente, estos soles se depositaron sobre el material base como recubrimientos híbridos barrera, a los cuales se le determinaron sus características morfológicas y electroquímicas, teniendo en cuenta como variable de estudio el número de capas depositadas. Los resultados del presente trabajo permitieron obtener recubrimientos uniformes y homogéneos. Por otro lado, con respecto al ensayo de polarización potenciodinámica se redujo la densidad de corriente en un orden de magnitud y se incrementó el intervalo de pasivación a medida que aumenta el número de películas depositadas. Sin embargo, al realizar el ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica, con un tiempo de inmersión superior el recubrimiento comienza a perder sus propiedades presentando signos de agrietamiento con relación al número de películas depositadas, asociado posiblemente a la presencia de inclusiones no metálicas en la aleación base.

*Proyecto de grado. Modalidad investigación

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dra. Ana Emilse Coy Echeverría. Codirectores: Dr. Fernando Viejo Abrante. Ing. Eyvind Andrés Rondón Rincón.

ABSTRACT

TITLE: THE INFLUENCE OF THE NUMBER OF FILMS DEPOSITED FROM THE SOL GEL COATING BASED ON TEOS-GPTMS, IN THE PERFORMANCE AGAINST CORROSION OF STEEL AISI 316 L.*

AUTHORS: MARÍA PAZ GONZÁLEZ ACOSTA

DANNY FARLEY HERREÑO GALVÁN **

KEYWORDS: Biomaterials, Stainless Steel AISI 316L, Corrosion, Multi-layer Coatings Barrier, TEOS/GPTMS.

CONTENTS: In this study we performed the synthesis of hybrids multi-layer coatings barrier applying sol-gel method on stainless steel AISI 316L, which has a big potential application in the orthopedic implants design thanks to its excellent combination of mechanical properties, resistance to generalized corrosion and low Cost Compared to other metal alloys. The sol-gel synthesis was made from an inorganic and organic mixture film precursor's tetraethoxysilane (TEOS) and 3-glycidylpropyltrimethoxysilane (GPTMS). The TEOS / GPTMS molar ratio used was 3: 1, using ethanol as the solvent and an aqueous solution of acetic acid / nitric acid (7% vol.) as the catalyst. The Soles were prepared for the coatings barrier design in order to guarantee protection against the corrosion process, known as SB coatings. Subsequently these soles are deposited on the base material as a hybrid barrier coating, where their morphological and electrochemical characteristics are determined, having as a study variable the number of layers deposited. The results of this work confirmed with respect to potentiodynamic polarization, that the barrier coatings increased the corrosion resistance of the base material when the number of layer increases, reducing the current density and increasing the range of Passivation in a significant way. The results in this research allowed to obtain a uniform and homogeneous coatings. On the other hand, with respect to the potentiodynamic polarization test, the current density was reduced by an order of magnitude and the passivation interval was increased when the number of films deposited increases. However, performing the electrochemical impedance spectroscopy test, for a longer immersion time the coating begins to lose its properties presenting signs of cracking in relation to the number of films deposited, possibly associated with the presence of non-metallic inclusions in the base alloy.

*Degree Project. Researching modality

**Physical and Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School.

Advisor: Dra. Ana Emilse Coy Echeverría. Codirectors: Dr. Fernando Viejo Abrante. Ing. Eyvind Andrés Rondón Rincón.

INTRODUCCIÓN

Los biomateriales han desempeñado un papel cada vez más importante en el éxito de los dispositivos biomédicos y en el desarrollo de la ingeniería de tejidos [1]. Particularmente, en la actualidad, más de cincuenta millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis, ya sea permanente o temporal, con el objetivo de sustituir de forma segura y confiable la materia viva que ha perdido su función [2,3].

Para la fabricación de dichos implantes se necesitan materiales que puedan ser tolerados por el organismo, es decir, ser biocompatibles; a su vez, la cantidad de iones metálicos liberados por el implante a los tejidos vivos debe ser muy baja para que no exista respuesta inflamatoria (aguda o crónica), por lo que debe brindar buena resistencia a la corrosión en medio fisiológico; finalmente, el implante debe ser bioactivo con objeto de promover una acción biológica en el tejido receptor, favoreciendo así su osteointegración [3-5].

Los materiales idóneos para la fabricación de este tipo de implantes son las aleaciones de titanio, aleaciones de cobalto-cromo y el acero inoxidable AISI 316L, debido a su excelente combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión generalizada, en comparación con otros materiales metálicos, así como cerámicos, poliméricos. Entre ellos, el acero inoxidable AISI 316L (Fe, 18Cr, 8Ni, 2Mo. % en peso) es el más utilizado gracias a su relativo bajo costo [6], lo que permite que sea asequible para la mayoría de los pacientes, en especial, aquellas personas de bajos recursos económicos, hecho que lo hace más interesante y factible en países en vía de desarrollo como Colombia.

Sin embargo, en la actualidad el uso de este tipo de acero para la fabricación de implantes está limitado a su uso temporal ya que, al ser expuesto por largos periodos de tiempo a los fluidos corporales, presenta problemas de corrosión localizada, hecho que favorece la liberación de iones metálicos que pueden originar

diferentes efectos adversos si se encuentran en cantidades superiores a las máximas permitidas por el organismo para evitar su toxicidad [7].

En este sentido, la liberación masiva de Fe^{2+} de los implantes metálicos puede hacer que, si supera la dosis permitida (20 mg/kg), reaccione con peróxidos para producir radicales libres, que son altamente reactivos y dañan el ADN, proteínas, lípidos y otros componentes celulares. Con respecto a la toxicología de níquel, se ha descubierto que los cationes Ni^{2+} son capaces de atravesar fácilmente las membranas celulares, causando efectos nocivos localizados [4]. Por su parte, el cromo (Cr^{3+}) puede ocasionar diabetes y enfermedades cardiovasculares si se supera 0,78 $\mu\text{g/L}$ en el suero sanguíneo [8,9]. Finalmente, el exceso de molibdeno (Mo^{3+}) puede generar una variación en el metabolismo del ácido úrico y desarrollar artritis, por lo que su contenido normal se encuentra limitado entre 0,5 y 18 $\mu\text{g/L}$ [10]. Es por todo ello que se hace necesaria la modificación superficial del material, comúnmente a través del diseño de recubrimientos barrera [11], con el propósito de disminuir la liberación de iones y mejorar la resistencia a la corrosión de los implantes fabricados con este tipo de acero.

Otro de los grandes inconvenientes que se presenta a la hora de diseñar implantes ortopédicos y que se ha convertido en uno de los mayores desafíos actualmente, es la mejora de la bioactividad superficial del sustrato mediante el diseño de un recubrimiento que permita la formación de una capa biológicamente activa que proporcione la unión interfacial con el tejido, y cree las condiciones adecuadas para el posterior crecimiento de hueso nuevo y la estabilización mecánica del implante.

Dentro de los recubrimientos más utilizados en la actualidad para este tipo de aplicaciones se encuentran los biovidrios, que se pueden definir como materiales de carácter amorfo que contienen un elemento con un estado de oxidación elevado capaz de formar una red tridimensional infinita, que recibe el nombre de "formador de red", siendo el silicio el elemento más común. La sílice amorfa presenta una disposición estructural abierta, que facilita la inclusión de elementos conocidos como modificadores de red (Ca, Mg, Na y P), permitiendo obtener un amplio margen

de composiciones de biovidrio [12]. Los biovidrios presentan ciertas características que los hacen candidatos para ser utilizados como recubrimientos, como son la bioactividad, biocompatibilidad, porosidad y su acelerada cinética de disolución en productos también biocompatibles [13]. Sin embargo, aunque los vidrios bioactivos se han utilizado clínicamente como materiales regenerativos óseos en aplicaciones ortopédicas, estos materiales son propensos a la propagación de grietas [14], provocando baja fijación al hueso y disminución en la estabilidad del implante [15].

Para solventar todas las problemáticas anteriormente presentadas se propone el diseño de recubrimientos híbridos por el método sol-gel. El proceso sol-gel es un método de síntesis, en el cual, partiendo de precursores moleculares disueltos en un solvente de bajo peso molecular se genera una suspensión coloidal (sol), que subsecuentemente mediante reacciones de hidrólisis y condensación da lugar a una solución viscosa (gel) [16]. Dichos precursores moleculares se clasifican en precursores de películas inorgánicas y orgánicas. Entre los precursores inorgánicos más utilizados se encuentran los alcóxidos metálicos base silicio ($\text{Si}(\text{OR})_4$), dentro de los cuales se destaca el tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, TEOS), convencionalmente empleado en la síntesis de estructuras de sílice (SiO_2) [17]. Los recubrimientos obtenidos a partir de TEOS se caracterizan por su elevado grado de adhesión, y excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, presentan el riesgo de sufrir agrietamiento, por lo que convencionalmente no es posible obtener recubrimientos de elevado espesor.

Por otro lado, dentro de los precursores de películas orgánicas se encuentran los alquilalcóxidos ($\text{RSi}(\text{OR})_3$), normalmente también base silano, donde un grupo alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico R, que puede ser del tipo amino ((3 - Aminopropil) trietoxisilano), epoxi (3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano), vinilo (Viniltrimetoxisilano), metacrilato (3- (trimetoxisilil) propilo), etc. [18]. Este tipo de precursores, reaccionan entre sí y con otros precursores incrementando el grado de entrecruzamiento y la flexibilidad de la red polimérica, evitando así su agrietamiento. Ello permite obtener recubrimientos con espesores mayores a los

alcanzados con los alcóxidos metálicos e incluso la posibilidad de diseñar recubrimientos multicapa.

Dentro de este grupo, uno de los más comúnmente empleados es el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), debido a que origina estructuras hidrófobas aislantes y de elevada densidad gracias a la reactividad de su grupo funcional (anillo epoxídico) lo que aumenta la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sol-gel; por otra parte, la presencia de este grupo aporta una influencia considerable en la preparación de híbridos porosos [17,19]. Sin embargo, debido a su carácter hidrofóbico, el uso de estos precursores genera un bajo grado de adhesión sobre la superficie del metal.

Es por ello que, en la actualidad, se está investigando la posibilidad de producir recubrimientos híbridos, basados en la combinación de ambos tipos de precursores (TEOS-GPTMS) en diferentes proporciones, con objeto de favorecer la producción de películas con mejores prestaciones [18]. Ello permite, por un lado, desarrollar recubrimientos que proporcionen una barrera adecuada contra la corrosión localizada del sustrato metálico, al estar en contacto con el medio fisiológico evitando, así, la liberación de iones metálicos que causan la necrosis del tejido celular y la deficiente fijación del implante. Por otro lado, la porosidad inherente que presentan las películas híbridas sol-gel puede ser empleada para alojar diferentes tipos de especies y modificar su actividad superficial [20]. En este sentido, existe la posibilidad de diseñar recubrimientos de biovidrio de naturaleza híbrida que permitan evitar, por un lado, el agrietamiento inherente a los recubrimientos de biovidrio y, de manera adicional, incorporar modificadores de red con objeto de inducir el cambio de la estructura y las propiedades texturales del recubrimiento acelerando la cinética de formación de la capa apatita del hueso [15].

Son varias las investigaciones que se han desarrollado dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales de la Universidad Industrial de Santander (GIMAT-UIS) en torno a los recubrimientos híbridos barrera-biovidrio base TEOS-GPTMS sobre aleaciones metálicas con aplicaciones en

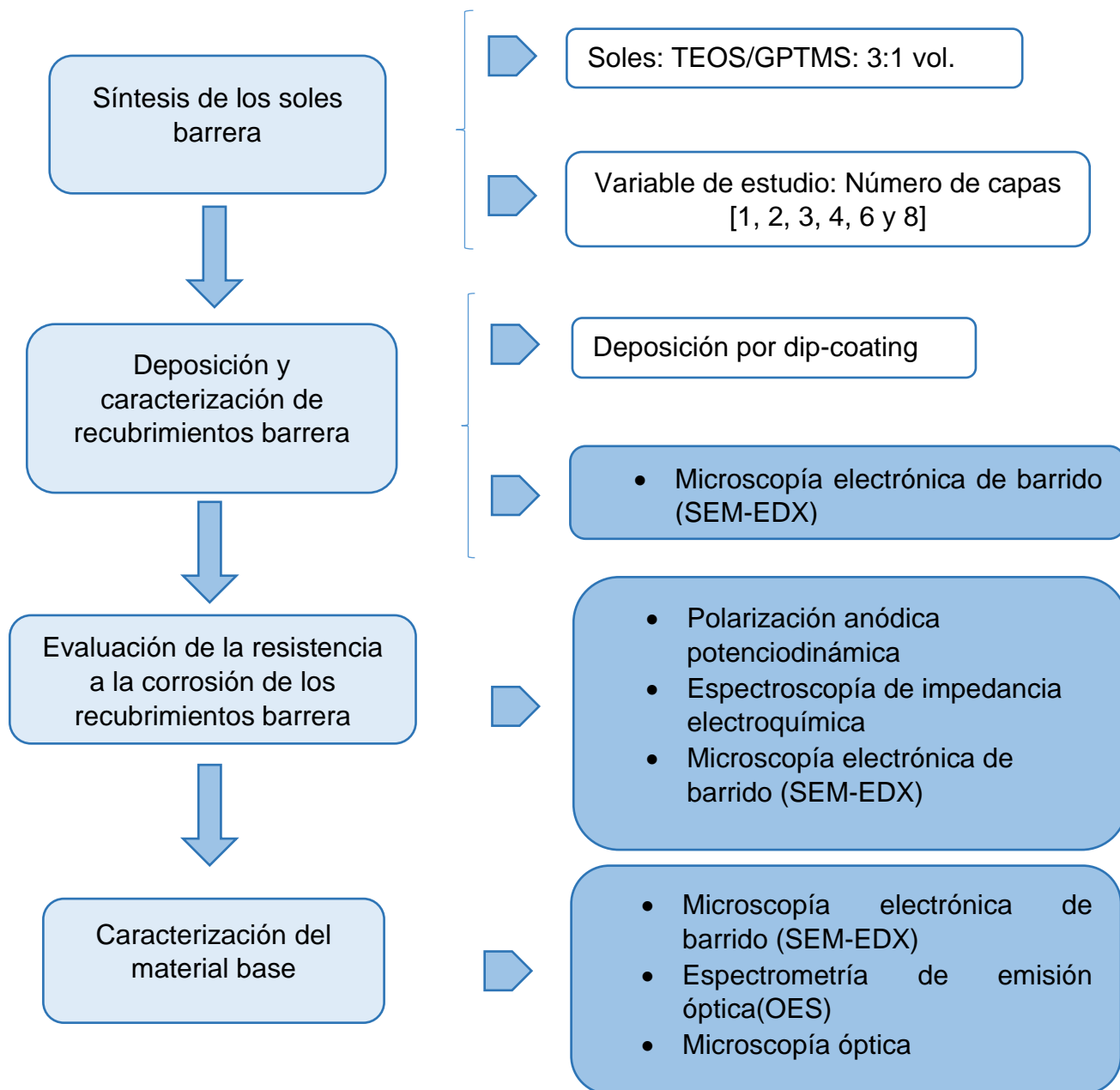
implantología ortopédica. Dentro de los diferentes estudios realizados se han logrado obtener recubrimientos barrera internos con mejor resistencia a la corrosión, mientras que el recubrimiento biovidrio superficial, al ser expuestos en fluido fisiológico simulado, ha favorecido la formación de apatitas en cortos tiempos de inmersión [21,22]. Sin embargo, se ha observado que durante la deposición de la película bioactiva sobre el recubrimiento barrera existe una interacción entre las mismas, provocando que el recubrimiento bioactivo consuma parcial o totalmente la película barrera, perdiendo esta última su capacidad de protección contra la corrosión [22,23]. Con objeto de contrarrestar este fenómeno, en la actualidad una de las propuestas que se ha planteado dentro del grupo de investigación GIMAT es incrementar el número de capas barrera depositadas. Sin embargo, el incremento del número de películas depositadas puede llegar a inducir el agrietamiento del recubrimiento final a medida que se incrementa el espesor del mismo.

Es por ello que el presente proyecto propone evaluar el efecto de la deposición de diferente número de capas en la morfología y desempeño frente a la corrosión de recubrimientos híbridos barrera TEOS-GPTMS sintetizados por el método sol-gel y depositados sobre el acero inoxidable AISI 316L.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En la Figura 1 se muestra el diagrama de la metodología experimental llevada a cabo para el desarrollo del proyecto.

Figura 1. Diagrama de la metodología experimental.



1.1. MATERIAL BASE

El material utilizado para el desarrollo del presente proyecto fue el acero AISI 316L suministrado por la empresa WESCO S.A, ubicada en la ciudad de Bogotá, cuya composición química en porcentaje en peso se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 .Composición (% en peso) del acero inoxidable AISI 316L.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,026	0,48	1,70	0,034	0,002	16,9	10,1	2,04	0,040	Balance

1.2. SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA

Para la síntesis de los soles híbridos se partió de precursores de películas inorgánicas y orgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS), respectivamente. La proporción molar usada de TEOS/GPTMS fue 3:1. Se utilizó etanol como solvente con una relación con respecto a los precursores de 1:1 en volumen. Seguidamente, se adicionó gota a gota una solución acuosa ácido acético/ácido nítrico (7% vol.). La preparación del sol fue llevada a cabo a temperatura ambiente (25°C) y agitación constante a 250 rpm. Luego de añadir el último reactivo la solución se dejó en agitación por un tiempo adicional de 15 min. El tiempo de envejecimiento final fue 7 días. Todas las condiciones de síntesis de los soles se seleccionaron con base en resultados de estudios previos realizados por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT-UIS) [21].

1.3. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA

1.3.1. Deposición de los recubrimientos barrera. Previo a la deposición de los recubrimientos fue necesario preparar el material base por medio de desbaste, que se realizó con papel abrasivo desde una granulometría P120 hasta P1200. Posteriormente, se procedió a limpiar el material con etanol y se secó con aire caliente. La deposición se realizó mediante la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión y extracción de 2 mm/s. El material base fue sumergido verticalmente durante 2 min con el fin de garantizar la adhesión adecuada del recubrimiento sobre la superficie. Para la obtención de los recubrimientos se tomó como variable de estudio el número de capas depositadas (1, 2, 3, 4, 6 y 8) sobre la superficie del sustrato metálico. El tiempo entre inmersión e inmersión fue 1 min. Finalmente, las muestras recubiertas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 2 h a 60 °C, seguido de 120 °C por el mismo tiempo. Este tratamiento fue establecido a partir de estudios previos realizados en el grupo de investigación GIMAT [24].

1.3.2. Caracterización de los recubrimientos barrera. Se analizó la morfología y el estado superficial de los recubrimientos barrera teniendo en cuenta la variación del número de capas depositadas sobre el material base, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), usando el microscopio Quanta 650 FEG ambiental. El cual se encuentra equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y la obtención de imágenes por electrones secundarios y retro-dispersados.

1.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA

La evaluación del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos obtenidos se llevó a cabo mediante ensayos de polarización anódica

potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Para ello se usó el potenciostato galvanostato AUTOLAB. Se conectó una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata – cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar fue de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar. Para cada ensayo el área de exposición de las muestras fue de 1 cm². Se usó como medio electrolítico la solución SBF (Simulate Body Fluid) a 36±2°C, que simula los fluidos fisiológicos, cuya composición y procedimiento de preparación se presentan en el Anexo A [25]. A efectos de comparación, se analizó también el comportamiento electroquímico del material base desnudo.

1.4.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica. Este ensayo se llevó a cabo mediante un barrido anódico potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm². Realizado el montaje, cada muestra se dejó sumergida durante 1 h, con objeto de permitir la estabilización del sistema. A través de las curvas obtenidas por esta técnica se pudieron determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión: potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de picadura (E_{pic}) e intervalo de pasivación o protección ($E_{pic} - E_{corr}$).

1.4.2. Ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Para los ensayos de EIE se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre 30 kHz y 0,01 Hz con una amplitud de 10 mV, monitoreando el OCP de manera previa a cada ensayo. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo por un periodo máximo de 8 h. Posteriormente, se analizó el estado superficial de las muestras luego de haber sido sometidas a los ensayos de corrosión, por medio de SEM-EDX (ver sección 1.3.2).

1.5. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

1.5.1. Caracterización química. Con objeto de corroborar la información dada anteriormente por la empresa WESCO S.A (ver sección 1.1), se procedió a determinar la composición química del acero inoxidable AISI 316L mediante espectrometría de emisión óptica (OES) empleando el equipo Q4 Tasman Bruker elemental GmbH D-47546 Kalkar, utilizando el método de hierro global con un electrodo de hierro y atmosfera de argón.

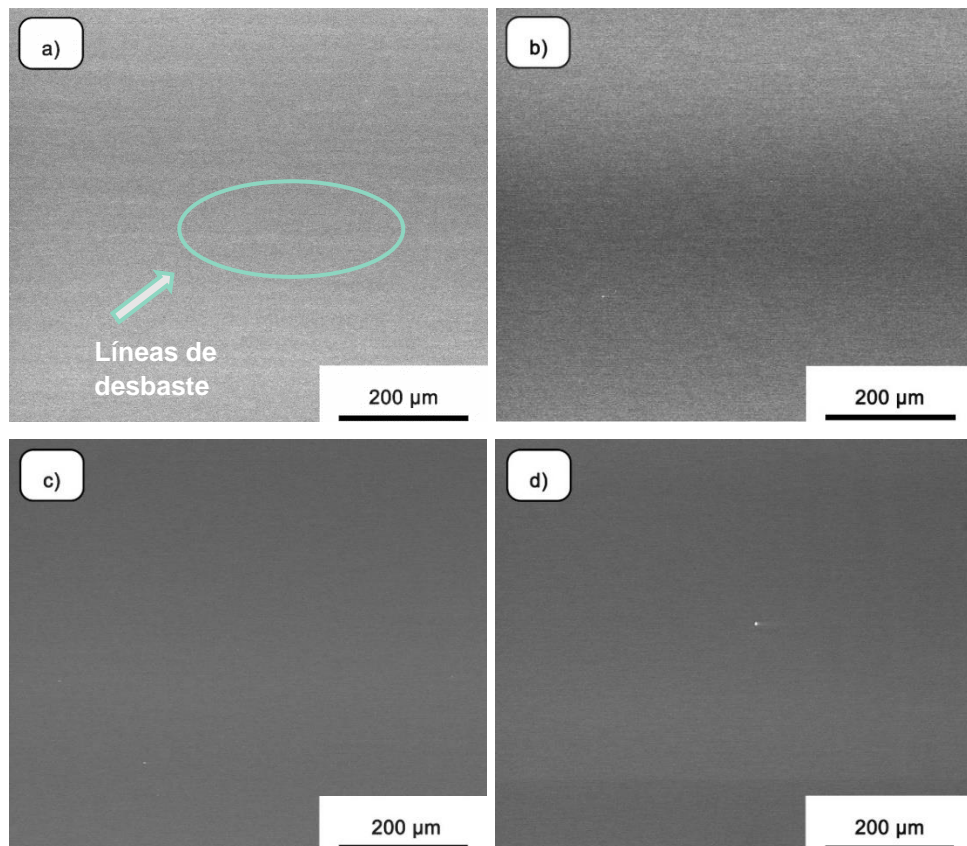
1.5.2. Caracterización microestructural. Para la caracterización microestructural de la aleación base se preparó la muestra superficialmente mediante desbaste gradual con papel de carburo de silicio con granulometría desde P120 hasta P1200 y, posteriormente, se pulió con pasta de diamante de 3 μm hasta lograr una superficie especular. Con el fin de revelar la microestructura, la muestra fue atacada con ácido oxálico durante 4 min, con un voltaje de 2,5 V y 100 A de intensidad de corriente eléctrica (norma ASTM E407). El análisis microestructural se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX). Así mismo se hizo necesario realizar el análisis microestructural del material base sin ser atacado con un medio electrolítico, mediante microscopía óptica, utilizando el microscopio óptico GX71.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA

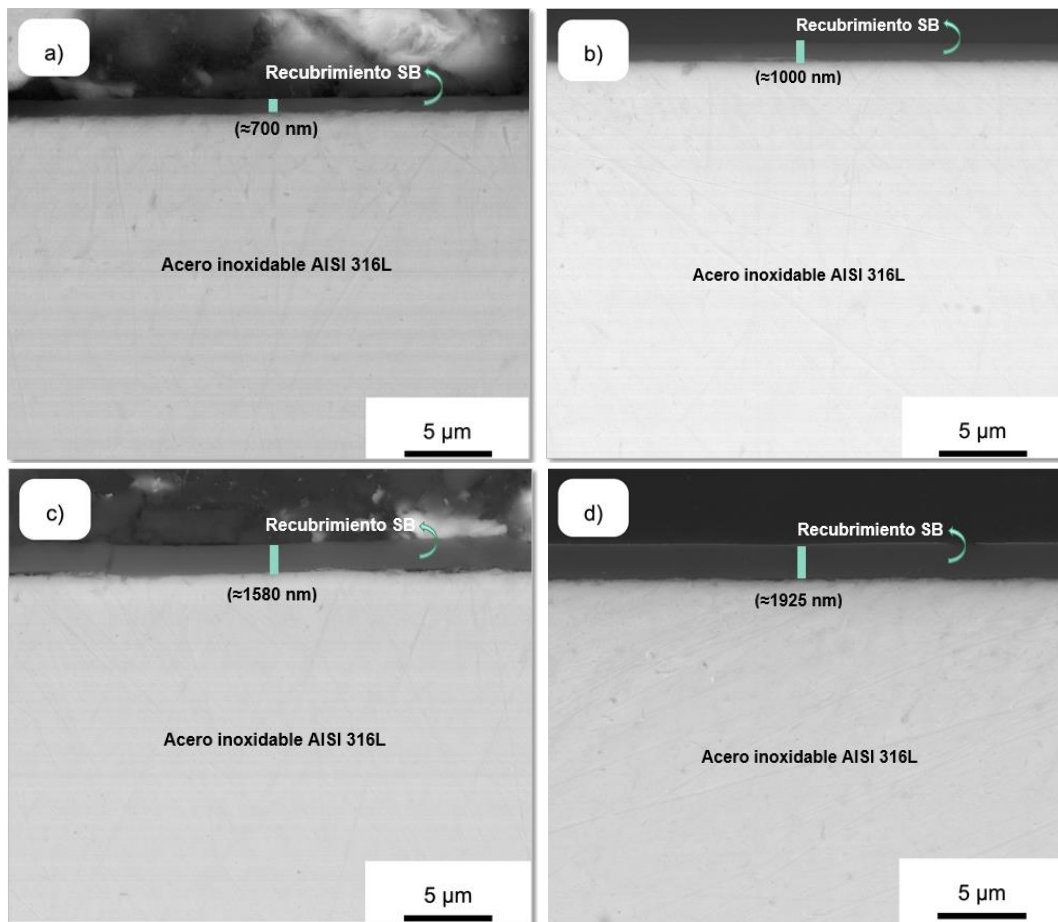
En la Figura 2 se presentan las micrografías electrónicas obtenidas de los recubrimientos barrera depositados sobre acero inoxidable AISI 316L con diferente número de capas. Se puede observar que los recubrimientos son uniformes, sin presencia de grietas y a medida que aumenta el número de capas del recubrimiento, éste se hace más homogéneo. En este sentido, se evidencia que, a partir de 2-3 capas depositadas, se empiezan a ocultar las líneas de desbaste y prácticamente se logran ocultar en su totalidad cuando la muestra se recubre con un número de capas mayor a 6.

Figura 2. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos barrera depositados con diferentes números de capas: a) 1, b) 3, c) 6 y d) 8.



Por otra parte, en las micrografías electrónicas de la sección transversal (Figura 3) se confirma que el recubrimiento cubre de forma continua y uniforme la superficie del acero inoxidable, sin signos aparentes de agrietamiento. Además, el espesor del recubrimiento incrementa a medida que aumenta el número de capas depositadas, pasando de tener espesores de alrededor de 700 nm para el recubrimiento monocapa, a espesores de aproximadamente 1900 nm que corresponde a la muestra recubierta con 8 capas.

Figura 3. Micrografías electrónicas transversales de los recubrimientos barrera depositados en función del número de capas: a) 1, b) 3, c) 6 y d) 8.

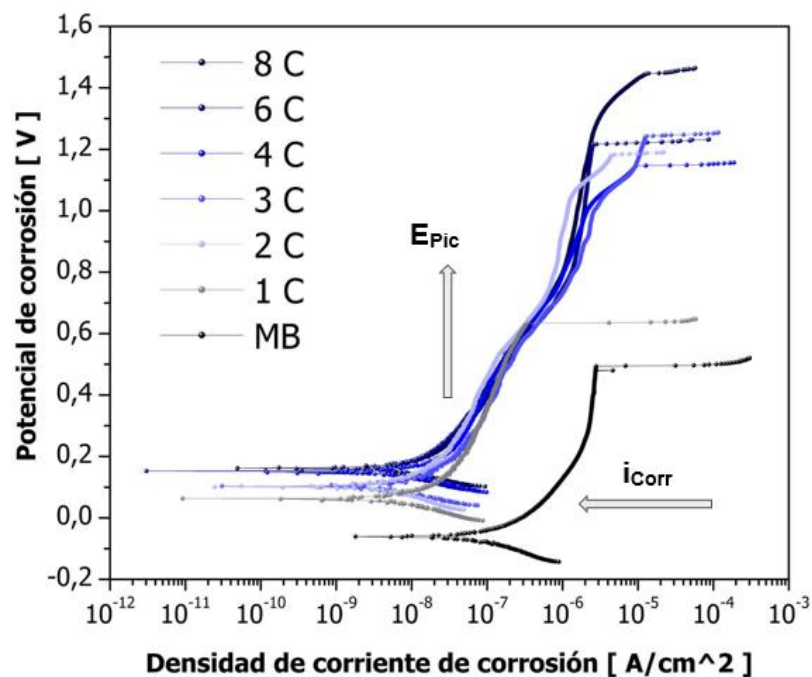


2.2.EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS BARRERA

2.2.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica

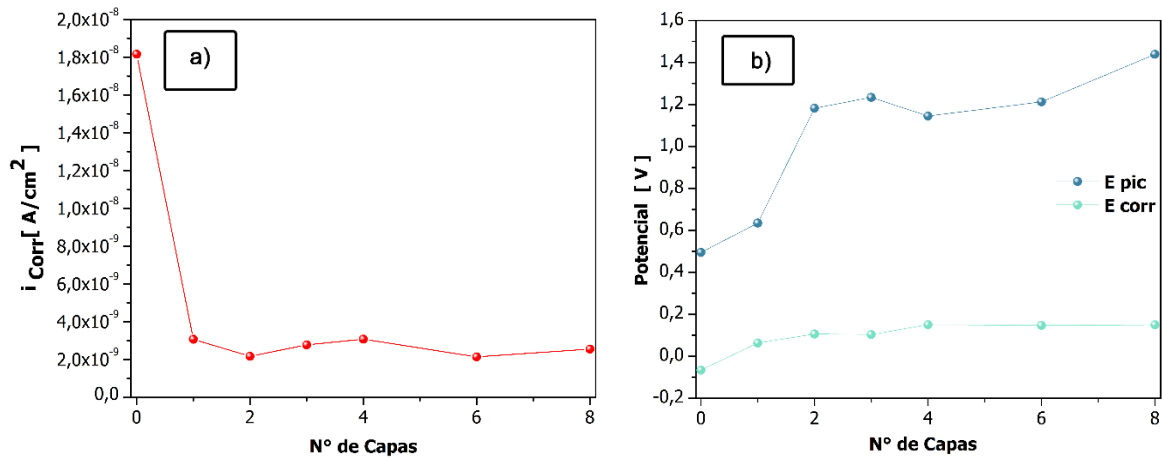
En la Figura 4 se presentan las curvas de polarización anódica para el material base y las muestras recubiertas usando diferente número de capas depositadas, después de 1 h de inmersión en solución SBF.

Figura 4 Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos después de inmersión en SBF durante 1 h.



En este sentido, la densidad de corriente de corrosión disminuye alrededor de un orden de magnitud, mientras que el potencial de picadura se hace más noble, por lo que el rango de pasivación aumenta.

Figura 5. Variación de a) i_{corr} y b) E_{pic} y E_{corr} vs el número de capas de recubrimiento barrera depositadas.



En la Figura 5 se muestran los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de picadura (E_{pic}) y potencial de corrosión (E_{corr}) en función del número de capas de recubrimiento depositadas, donde se puede apreciar que el material base tiene un valor de i_{corr} de 1,18E-08 A/cm², mientras que las muestras recubiertas alcanzan un valor de i_{corr} entre 2,0E-09 y 3,0E-09 A/cm² evidenciando una mejora significativa en la resistencia a la corrosión. Por otro lado, es posible observar que el material base, por ser un acero inoxidable presenta una buena resistencia a la corrosión, lo cual se evidencia en el valor del rango de pasivación ($E_{pic} - E_{corr}$) de alrededor de 560 mV. Asimismo, con relación a los recubrimientos barrera depositados, se observa que el recubrimiento monocapa presenta un rango de pasivación superior, aunque cercano al del material base, por lo que es posible considerar que no hay una mejora sustancial de la resistencia a la corrosión. Sin embargo, a partir de dos capas depositadas el rango de pasivación presenta valores muy superiores al material base, alcanzando a duplicarse para la muestra recubierta con 8 capas (1288 mV).

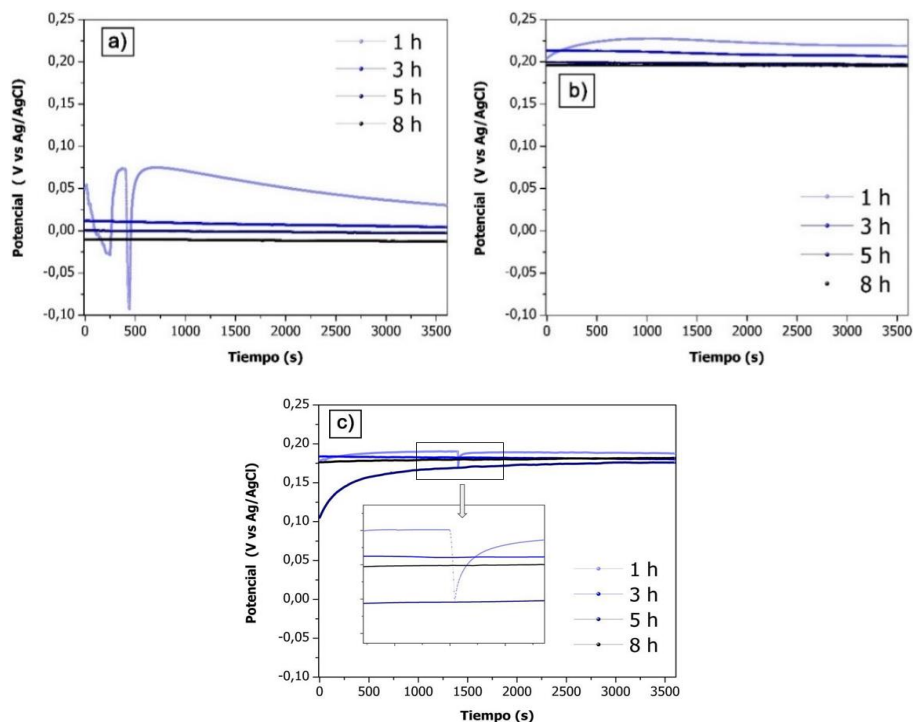
Por lo tanto, en líneas generales se observa que todas las muestras recubiertas presentan una mejoría en la resistencia a la corrosión en comparación con el material base y con ello el carácter protector de los recubrimientos. Según los

trabajos publicados por Tan (2005) y Rahimi (2013), a medida que se incrementa el número de capas depositadas, éstas van cubriendo los defectos de la capa inferior, de manera que disminuye la probabilidad de que los defectos producidos en capas individuales estén conectados entre sí. De esta forma, se evita que la capa que se encuentra directamente en contacto con el sustrato metálico tenga una exposición directa al electrolito corrosivo [26,27]. Basado en lo anterior, se concluye que, inicialmente, a medida que se incrementa el número de películas depositadas y el espesor del recubrimiento, éste se convierte en una barrera física más eficaz contra el ataque corrosivo.

2.2.2. Potencial de circuito abierto (OCP)

En las Figuras 6 se muestra la variación del potencial de circuito abierto (OCP) del material base y los recubrimientos depositados con diferentes números de capas para varios tiempos de inmersión en solución SBF.

Figura 6. Potencial de circuito para diferentes tiempos de inmersión en solución SBF de: a) material base; recubrimientos híbridos barrera depositados con diferentes números de capas: b) 1 y c) 4.



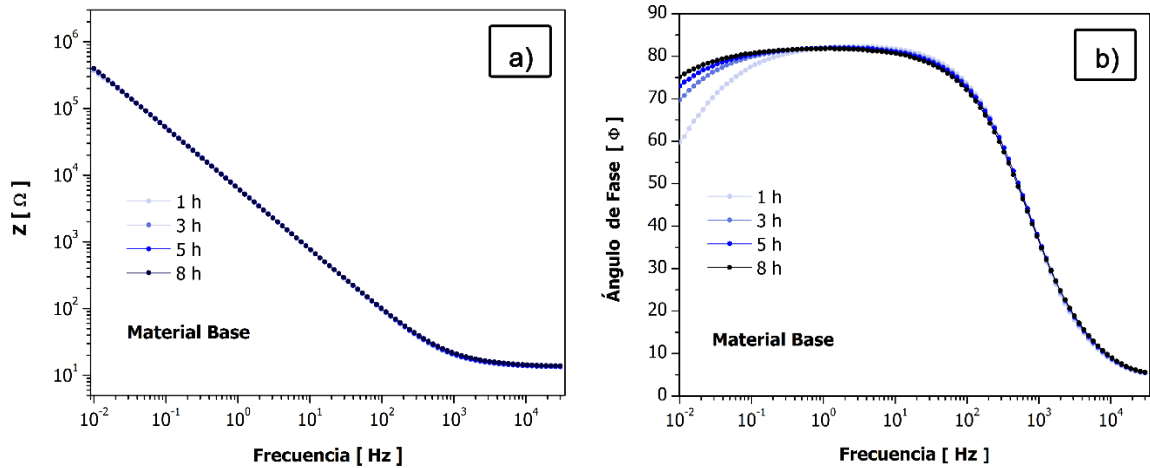
Como se puede observar, para el caso del acero inoxidable AISI 316L, desde la primera hora de ensayo existe una desestabilización del potencial (pico invertido), el cual decae dos veces, la primera en torno a 245 s de registro donde toma un valor de -0,02 V, posteriormente al alcanzar 430 s se observa una nueva caída de potencial esta vez más notable, donde se alcanza un valor de -0,09 V, este comportamiento parece indicar la presencia de fases anódicas en el material que, al entrar en contacto con el medio evaluado, se disuelven dando lugar a la corrosión localizada. Una vez disueltas estas fases, el material se estabiliza presentando un comportamiento pasivo, característico de este tipo de aceros [28].

Por otro lado, en el caso del acero recubierto con una capa, Figura 6(b), se puede observar que el OCP es notablemente más noble que el observado para el material desnudo y no presenta variaciones acusadas de potencial. Éste finalmente se estabiliza en torno a un valor 0,20 V. Este comportamiento parece indicar que el recubrimiento es homogéneo y uniforme, sin presencia de defectos ejerciendo de esta forma su efecto barrera. Sin embargo, para los recubrimientos con mayor número de capas comienzan a observarse de nuevo variaciones de potencial significativas (en torno a 1400 s para el recubrimiento de cuatro capas, Figura 6(c)), posiblemente debido a la presencia de defectos en la superficie del recubrimiento.

2.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

En la Figura 7 se muestran los diagramas de Bode del acero inoxidable AISI 316L luego de inmersión en solución SBF hasta un periodo máximo de 8 h. Se puede observar que la impedancia total para los diferentes tiempos de inmersión alcanza un rango de $3,64E5 - 3,99E5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ evidenciando así, que el material base por ser un acero inoxidable presenta una buena resistencia a la corrosión en el medio evaluado.

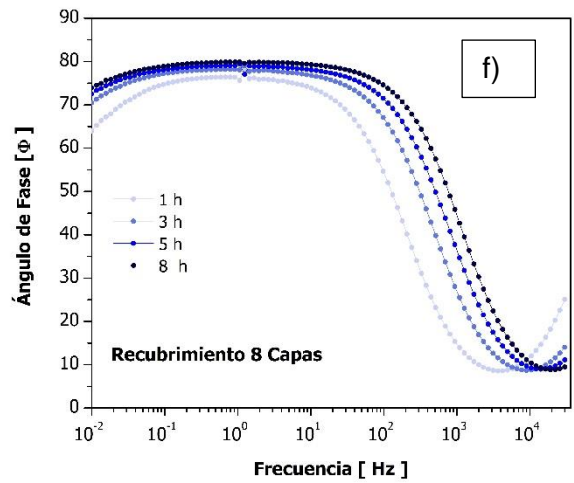
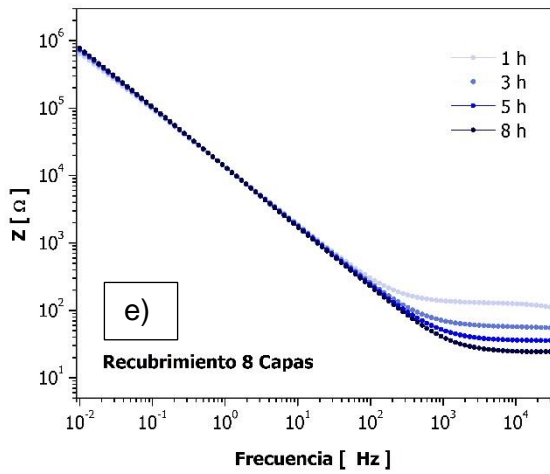
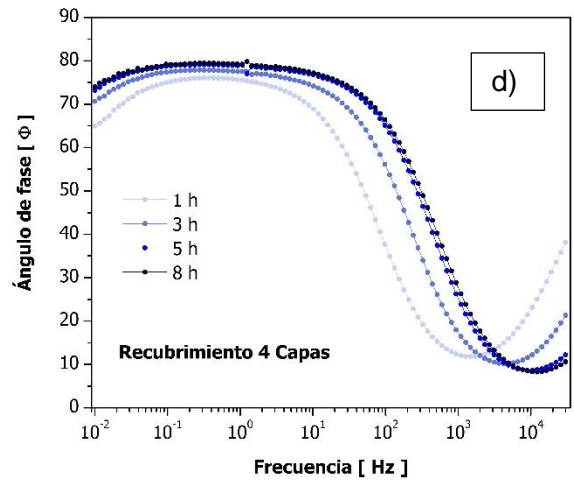
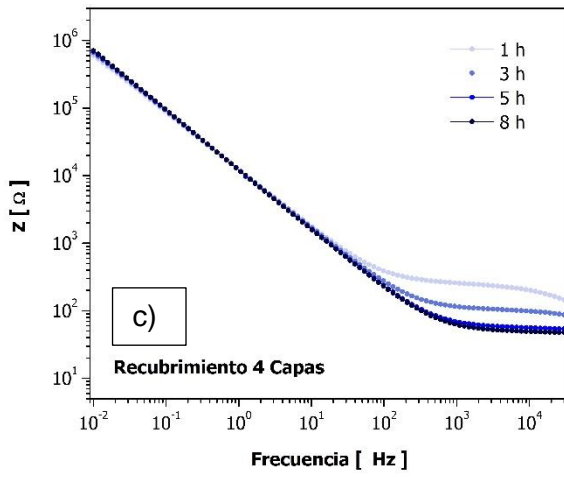
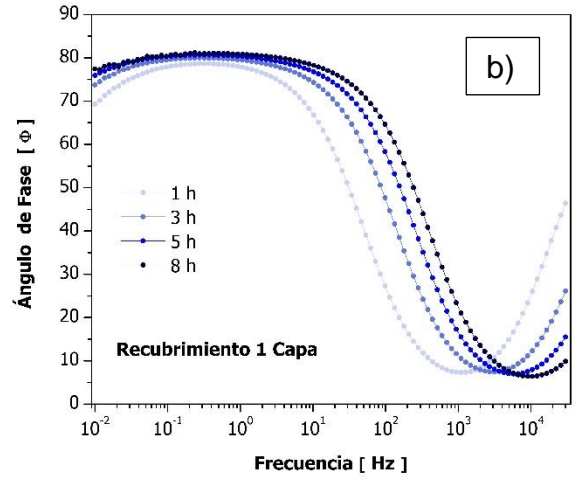
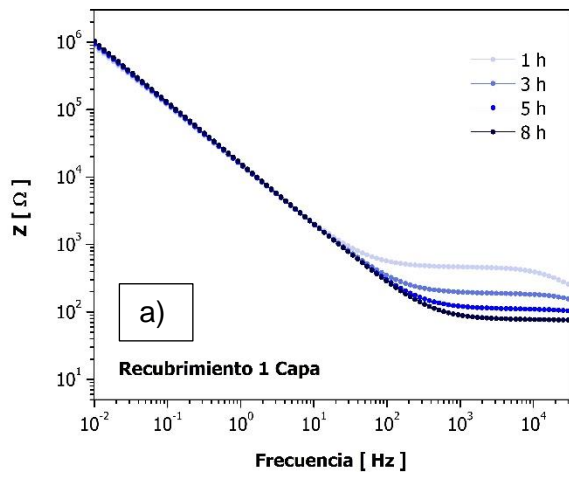
Figura 7. Diagramas de Bode del material base para diferentes tiempos de inmersión en SBF.



Por otro lado, en el diagrama de Bode para el ángulo de fase, Figura 7(b), se puede apreciar dos constantes de tiempo debido a la formación de una doble campana solapada entre frecuencias de 0,01 y 1000 Hz. La primera constante, a frecuencias intermedias, representa la resistencia a la transferencia de carga asociada a la doble capa eléctrica formada por la presencia de una película pasiva característica de los aceros inoxidable en la interfaz metal-solución; y la segunda constante asociada a la difusión de los iones presentes en electrolito que atraviesan la doble capa eléctrica [29,30].

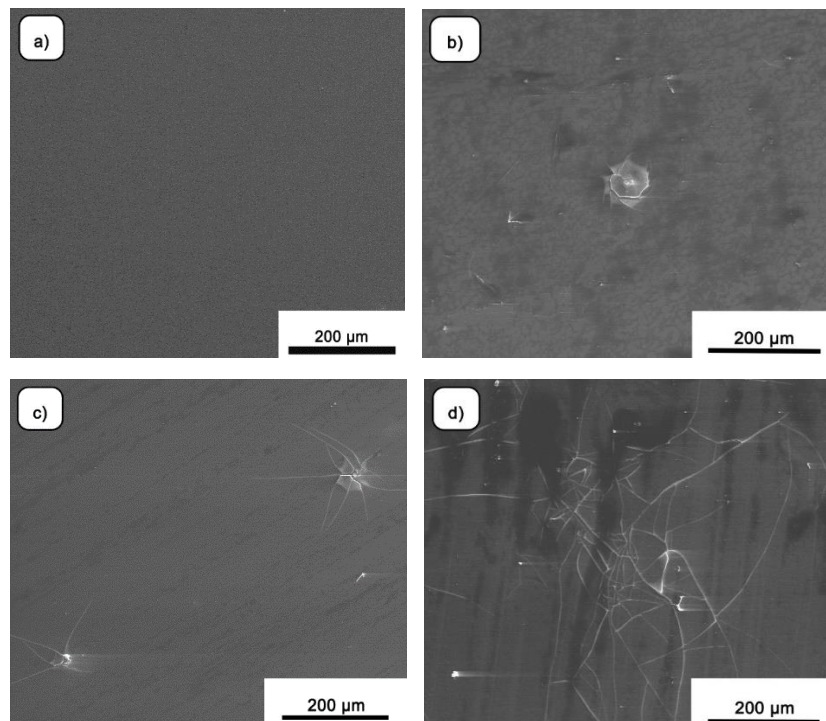
Con respecto a los recubrimientos barrera, en la Figura 8 se muestran los diagramas de Bode de recubrimientos con diferentes números de capas depositadas, en los cuales es posible observar en líneas generales que la impedancia total de los recubrimientos alcanza valores superiores ($6,02E5 - 1,04E6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) a los alcanzados con el material base, dando como resultado una mejora en la resistencia a la corrosión del material en el medio evaluado.

Figura 8. Diagramas de Bode de los recubrimientos barrera depositados para diferentes tiempos de inmersión en SBF: a-b) 1 capa, c-d) 4 capas, e-f) 8 capas.



Adicionalmente, en los diagramas de ángulo de fase se evidencian tres constantes de tiempo para todos los tiempos de inmersión: se identifica la formación de una doble campana solapada entre el rango de frecuencias de 0,01-1000 Hz aproximadamente, característico del comportamiento del material base descrito anteriormente; sin embargo, a diferencia de éste, a partir de 1000 Hz se observa la presencia de una nueva constante de tiempo que corresponde a la presencia del recubrimiento barrera. Por otro lado, se encontró que a medida que aumenta el número de películas depositadas, se presenta un desplazamiento gradual hacia valores mayores de frecuencia que conlleva a valores menores de ángulo de fase, lo que indica la disminución del efecto barrera del recubrimiento. Asimismo, a medida que avanza el tiempo de inmersión, los recubrimientos presentan una pérdida progresiva de sus propiedades protectoras, posiblemente debido a la presencia de defectos estructurales que conducen a la pérdida de sus características hidrofóbicas.

Figura 9. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos barrera depositados en función del número de capas: a) 1, b) 2, c) 4 y d) 8, evaluados mediante EIE después de 8 h de inmersión en SBF.



De forma complementaria, en la Figura 9 se muestran las imágenes correspondientes a las micrografías electrónicas de los recubrimientos barreras después de 8 h de inmersión en solución SBF, donde se puede identificar claramente la diferencia del estado superficial de los recubrimientos evaluados.

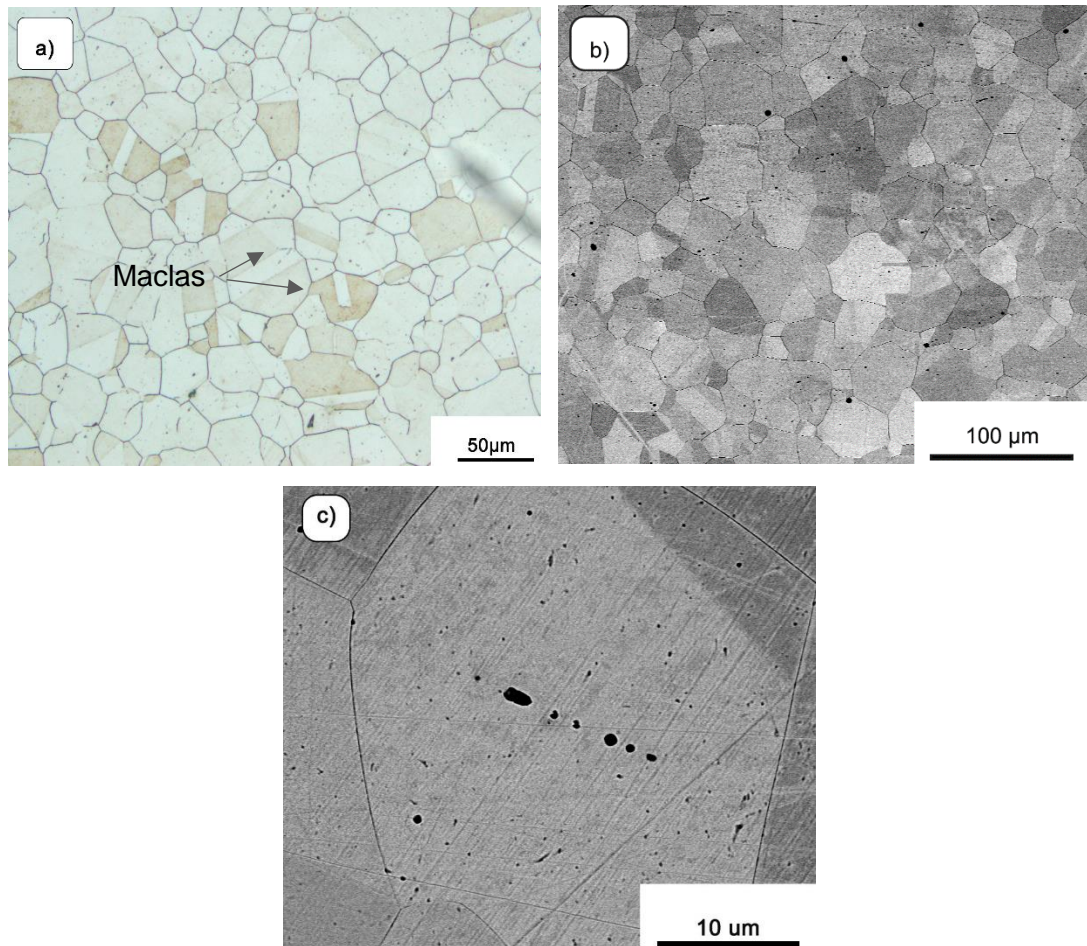
En concordancia con lo observado en el OCP y los espectros de impedancia, el recubrimiento monocapa no presenta ningún signo de deterioro, lo cual se evidencia en su superficie totalmente homogénea y sin presencia de grietas (Figura 9(a)), no obstante, a medida que aumenta el número de películas depositadas aparecen signos más evidentes de agrietamiento, los cuales parecen originarse por defectos superficiales puntuales, para luego extenderse por toda la superficie del material. Con base a los anteriores resultados y con objeto de conocer el mecanismo de fallo de los recubrimientos, se realizó una caracterización microestructural del material base.

2.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

2.3.1. Caracterización microestructural

La Figura 10 muestra las micrografías ópticas y electrónicas del acero empleado para la investigación después de ser atacado con ácido oxálico, en las que se puede observar que el acero inoxidable AISI 316L presenta una microestructura constituida principalmente por granos austeníticos, con granos equiaxiales y presencia de maclas características de este tipo de aleaciones; además se puede observar la presencia de inclusiones no metálicas sobre la superficie del material.

Figura 10. Micrografías del acero inoxidable AISI 316L: a) Óptica, b) y c) Electrónica de Barrido.



Posteriormente, se procedió a realizar un análisis EDX de dichas inclusiones; sin embargo, no fue posible determinar su composición ya que, al analizar la muestra no se observó contenido de compuestos asociados a la formación de inclusiones no metálicas. Esto se debe probablemente a que el ataque con ácido oxálico favoreció la disolución de las fases anódicas, dejando defectos en el material. En consecuencia, se planteó un análisis químico mediante espectroscopía de emisión óptica (OES), con el fin de corroborar la información suministrada por el fabricante.

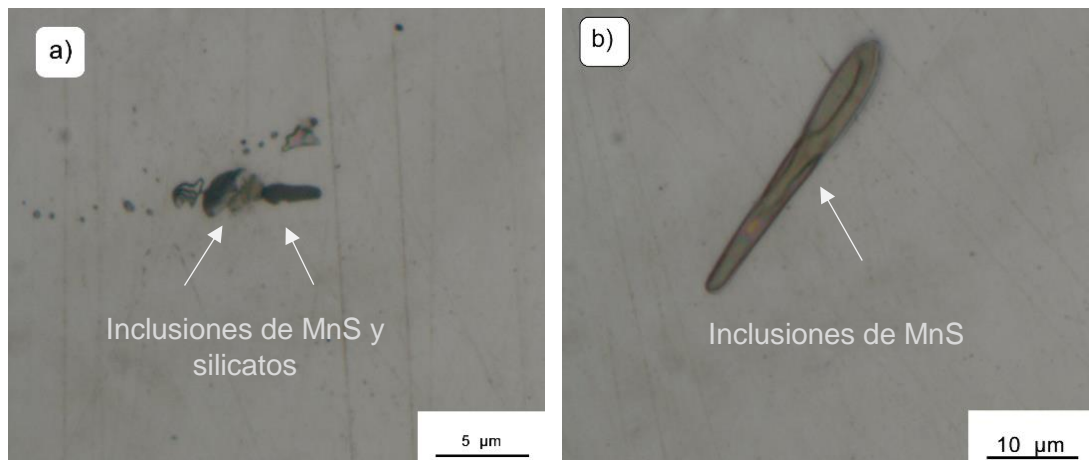
En la Tabla 2 se muestra la composición química elemental, en porcentaje en peso, del acero inoxidable AISI 316L determinada mediante OES, donde se puede contrastar la información suministrada por la empresa WESCO S.A.

Tabla 2. Composición química (%en peso) del acero AISI 316L obtenida mediante OES.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Otros
0,026	0,425	1,646	0,024	<0,15	16,65	9,902	2,093	0,065	Balance

De acuerdo al resultado anterior, es posible evidenciar una variación en la composición nominal del contenido de manganeso, azufre y silicio con respecto a la composición química suministrada por el fabricante. Por tanto, fue necesario el estudio del material base mediante microscopía óptica, con la muestra desbastada y pulida previamente, en el cual fue posible observar la presencia de inclusiones no metálicas de sulfuros de manganeso y silicatos, mostradas en la Figura 11.

Figura 11. Micrografía óptica del acero inoxidable AISI 316L.



Este hecho encuentra explicación debido al alto contenido de dichos elementos procedentes del proceso de fabricación, que es evidenciado en el análisis OES. Particularmente, la concentración de manganeso se encuentra cerca del límite superior para este tipo de acero (1,7% aprox.) [31]. El alto contenido de este elemento aleante en presencia de azufre da origen a la formación de sulfuros de manganeso sobre la superficie del acero inoxidable AISI 316L, que son conocidas por su fuerte carácter anódico y alta reactividad [32], dando como resultado una mayor tendencia al ataque localizado de dichas inclusiones y afectando, por tanto,

de manera negativa la interacción de la superficie del material con el carácter ácido de los soles sintetizados durante la deposición de los recubrimientos que, como consecuencia, genera la disolución de las fases anódicas presentes en el material.

3. CONCLUSIONES

- Los soles obtenidos por medio de la síntesis sol-gel con precursores TEOS/GPTMS, permitieron obtener recubrimientos barrera multicapa homogéneos químicamente y uniformes sobre la superficie del sustrato, cuyo espesor aumentó a medida que incrementó el número de películas depositadas del mismo.
- La deposición de recubrimientos multicapa homogéneos y continuos sobre la superficie del acero inoxidable AISI 316L, mejoró sus propiedades electroquímicas para tiempos cortos de inmersión en medio fisiológico simulado, disminuyendo su densidad de corriente en un orden de magnitud y ampliando, el rango de pasivación a mayor número de películas depositadas. Sin embargo, con un tiempo de inmersión superior el recubrimiento comienza a perder sus propiedades, presentando signos de agrietamiento con relación al número de películas depositadas, lo cual conlleva a una consecuente reducción en la resistencia a la corrosión en el medio fisiológico.
- La interacción de la superficie del material con el medio ácido del sol durante el proceso de deposición, origina la disolución de inclusiones anódicas que generan defectos superficiales y que, posteriormente, podrían ser puntos de inicio de agrietamiento del recubrimiento durante su exposición en el medio fisiológico.

4. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio del comportamiento de la deposición de películas bioactivas sobre los recubrimientos barrera a diferentes números de capas, con el fin de observar y analizar la interacción entre ambas películas (barrera-bioactiva).
- Evaluar un pretratamiento al material buscando reducir el ataque a las fases anódicas presentes en el acero, y así poder evitar, en estas zonas, la aparición de defectos en los recubrimientos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHEN, Fa-Ming & LIU, Xiaohua. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering. *Progress in Polymer Science*. 2016, Vol. 53. p. 86-168. ISSN 0079-6700.
- [2] ZAVAGLIA, C. & PRADO DA SILVA, M. Feature article: Biomaterials. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2016, Vol. 10. p. 1-2. ISBN 9780128035818.
- [3] NAVARRETE, Luis Miguel. Materiales para prótesis internas. Trabajo de grado Maestría en Diseño Mecánico. Ambato, Ecuador. Universidad Técnica de Ambato. Facultad de ingeniería Civil y Mecánica, 1-2 p.
- [4] CHEN, Qizhi & THOUAS, George. Metallic implant biomaterials. *Science and Engineering*. 2015, Vol. 87. p. 1-57. ISSN 0927-796X.
- [5] DUFFO, G, Materiales y materias primas. En: DUFFO, G., ed. Biomateriales. Buenos aires: Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET), 2011, p. 7-41.
- [6] MULEY, Sachin, et al. An assessment of ultrafine grained 316L stainless steel for implant applications. *Acta Biomaterialia*. 2016, Vol. 30. p. 408-419. ISSN 1742-7061.
- [7] SIERRA, Jhon, et al. Evaluación electroquímica de recubrimientos de biovidrio/ Al_2O_3 soportados sobre acero inoxidable AISI 316L y su relación con el carácter bioactivo de las películas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2015, Vol. 35. p. 151-154. ISSN 0255-6952.
- [8] CIESLAK, Wendy, et al. Highly sensitive measurement of whole blood chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Clinical Biochemistry*. 2013, Vol. 46. p. 266-270. ISSN 0009-9120.

[9] CHRISTENSEN, Jytte. Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results. *The Science of the Total Environment*.1995, Vol.166. P.89-135. ISSN 0048-9697.

[10] BURGUERA, J.L & BURGUERA, M. Molybdenum in human whole blood of adult residents of the Merida State (Venezuela). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2007, Vol.21. P.178-183. ISSN 0946-672X.

[11] PAREJA, Andrés, et al. Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos. *Revista médica Universidad de Antioquia*.2007, Vol.20. P.12-20. ISSN 0121-0793.

[12] MARTÍN, Ana. Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol-gel con contenido constante en CaO. Trabajo de doctorado Química Inorgánica y Biorgánica. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Farmacia.p.12. Disponible en catálogo en línea de la biblioteca de la Universidad Complutense Madrid: <http://eprints.ucm.es/7159/>.

[13] SHIRTLIFF, V.J & HENCH, L.L. Bioactive materials for tissue engineering, regeneration and repair. *Journal of Materials Science*.2003, Vol.38. P.4697-4707.

[14] POURHASHEM, S & AFSHAR, A. Double layer Bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol-gel method. *Ceramics International*.2013, Vol.40. p. p 93-1000. ISSN 0272-8842.

[15] QUIROGA, Sadae. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO₂ en sus características bioactivas. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. 2011, p.1. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

- [16] ROJAS CERVANTES, María Luisa. Diseño y síntesis de materiales “A medida” mediante el método sol-gel. Madrid. Editorial: UNED, 2012. 47P. ISBN 8436264967
- [17] HERNÁNDEZ, Carlos, et al. Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol-gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54-AE. *Iteckne*. 2013, Vol.10, nro.2. P.249-258. ISSN 1692-1798.
- [18] HERNÁNDEZ, Carlos, et al. Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2014, Vol. 34. p. 251-261. ISSN 0255-6952.
- [19] SHAJESH, P. Synthesis, structure and properties of cross-linked R (SiO_{1.5})/SiO₂ (R = 3-glycidoxypropyl) porous organic inorganic hybrid networks dried at ambient pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, Vol.336. P.691-697. ISSN 0021-9797.
- [20] GALIO, A.F et al. Inhibitor-doped sol-gel coating for corrosion protection of Magnesium alloy AZ31. *Surface & Coating Technology*. 2010, Vol. 204.p.1479-148.
- [21] RUEDA, Laura. Evaluación de recubrimientos sol-gel dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio. Trabajo de grado Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2013, p.24-28,37-38. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.
- [22] CABALLERO, Tatiana & RONDON, Andrés. Evaluación de la Resistencia a la corrosión y la bioactividad de recubrimientos híbridos sol-gel multicapa depositados sobre el acero 316L. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. 2014, p.23. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

[23] FORERO, Luis & RIVERA, Nicole. Desarrollo y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel barrera-bioactivo con sales de calcio sobre el acero inoxidable AISI 316L. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería Química. 2015, p.37. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

[24] DURÁN, Keith & HERNÁNDEZ, Natali. Evaluación de la bioactividad de recubrimientos híbridos base TEOS-GPTMS modificados con sales de calcio y magnesio sobre la aleación de magnesio elektron 21. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería Química. 2017, p.23. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

[25] KOKUBO, Tadashi & TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone activity? *Biomaterials*. 2016, Vol.27. p. 2907-2915. ISSN 0142-9612.

[26]. RAHIMI, Hamed; MOZAFFARINIA, Akbar & NAJAFABADI, Hojjati. Corrosion and wear resistance characterization of environmentally friendly Sol-gel hybrid nanocomposite coating on AA5083. *Journal of Materials Science and Technology*. 2013, Vol. 29. p. 603-608. ISSN 1005-0302.

[27] TAN, A, et al. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surface and Coatings Technology*. 2005, Vol. 198. p. 478-482. ISSN 0257-8972.

[28] CUEVAS, C. Cinéticas de Corrosión Del Acero Inoxidable SS-304 expuesto en una solución acuosa de bromuro de litio a bajas temperaturas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2006. Vol.5, nro. 1. p.27-45. ISSN 1665-2738.

[29] CHEN, Junji, et al. Characterization of interfacial reactions and oxide films on 316L stainless steel in various simulated PWR primary water environments. *Journal of Nuclear Materials*. 2016, Vol.489. P.137-149. ISSN 0022-3115.

[30] GALVÁN, J.C, et al. In vitro corrosion behaviour of surgical 316LVM Stainless steel modified by Si⁺ ion implantation - An electrochemical impedance spectroscopy study. *Journal of alloys and compounds*. 2016, Vol.676. P.414-427. ISSN 0925-8388.

[31] COY, Ana Emilse. Evaluación de la modificación de elementos (Mo, Mn, Ti) en el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos. Memoria para otorgar el grado de Doctor. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. 2006, p.84.

[32] PARDO, A, at al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*.2008, Vol.50. p. 1796-1806. ISSN 1796-1806.

BIBLIOGRAFÍA

BURGUERA, J.L & BURGUERA, M. Molybdenum in human whole blood of adult residents of the Merida State (Venezuela). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2007, Vol.21. P.178-183. ISSN 0946-672X.

CABALLERO, Tatiana & RONDON, Andrés. Evaluación de la Resistencia a la corrosión y la bioactividad de recubrimientos híbridos sol-gel multicapa depositados sobre el acero 316L. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. 2014, p.23. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

CÁRDENAS, Diana C; ACEVEDO, Próspero; CÓRDOBA, Elcy. Síntesis y caracterización de compuestos de hidroxiapatita/TiO₂ para aplicaciones biomédicas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*.2012, Vol.33. p. 214-224. ISSN 2244-7113.

CHEN, Fa-Ming & LIU, Xiaohua. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering. *Progress in Polymer Science*. 2016, Vol. 53. p. 86-168. ISSN 0079-6700.

CHEN, Junji, et al. Characterization of interfacial reactions and oxide films on 316L stainless steel in various simulated PWR primary water environments. *Journal of Nuclear Materials*. 2016, Vol.489. P.137-149. ISSN 0022-3115.

CHEN, Qizhi & THOUAS, George. Metallic implant biomaterials. *Science and Engineering*. 2015, Vol. 87. p. 1-57. ISSN 0927-796X.

CHRISTENSEN, Jytte. Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results. *The Science of the Total Environment*.1995, Vol.166. P.89-135. ISSN 0048-9697.

CIESLAK, Wendy, et al. Highly sensitive measurement of whole blood chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Clinical Biochemistry*. 2013, Vol. 46. p. 266-270. ISSN 0009-9120.

COY, Ana Emilse. Evaluación de la modificación de elementos (Mo, Mn, Ti) en el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos. Memoria para otorgar el grado de Doctor. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. 2006, p.84.

CUEVAS, C. Cinéticas de Corrosión Del Acero Inoxidable SS-304 expuesto en una solución acuosa de bromuro de litio a bajas temperaturas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2006. Vol.5, nro. 1. p.27-45. ISSN 1665-2738.

DUFFO, G, Materiales y materias primas. En: DUFFO, G., ed. *Biomateriales*. Buenos aires: Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET), 2011, p. 7-41.

DURÁN, Keith & HERNÁNDEZ, Natali._Evaluación de la bioactividad de recubrimientos híbridos base TEOS-GPTMS modificados con sales de calcio y magnesio sobre la aleación de magnesio elektron 21. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería Química. 2017, p.23. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

FORERO, Luis & RIVERA, Nicole_ Desarrollo y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel barrera-bioactivo con sales de calcio sobre el acero inoxidable AISI 316L. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería Química. 2015, p.37. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

GALVÁN, J.C, et al. In vitro corrosion behaviour of surgical 316LVM Stainless steel modified by Si⁺ ion implantation - An electrochemical impedance spectroscopy study. *Journal of alloys and compounds*. 2016, Vol.676. P.414-427. ISSN 0925-8388.

HERNÁNDEZ, Carlos, et al. Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2014, Vol. 34. p. 251-261. ISSN 0255-6952.

HERNÁNDEZ, Carlos, et al. Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol-gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54-AE. *Iteckne*. 2013, Vol.10, nro.2. P.249-258. ISSN 1692-1798.

HOSSEINALIPOUR, S.M, et al. Characterization of sol-gel coated 316L stainless steel for biomedical applications. *Progress in Organic Coatings*.2010, Vol.67. P.371-374.ISSN 0300-9440.

KOKUBO, Tadashi & TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone activity? *Biomaterials*. 2016, Vol.27. p. 2907-2915. ISSN 0142-9612.

LÓPEZ, D, et al. Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L: Electrochemical evaluation. *Surface and Coatings Technology*.2008, Vol.202. P.2194-22012.ISSN 2194-2201.

M.J, Juan-Diaz. Characterization of sol-gel coated 316L stainless steel for biomedical applications. *Progress in Organic Coatings*.2014, Vol.77. p. 1799-1806. ISSN 0300-9440.

Magnesium alloy AZ31. *Surface & Coating Technology*. 2010, Vol. 204.p.1479-148.

MARTÍN, Ana. Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol-gel con contenido constante en CaO. Trabajo de doctorado Química Inorgánica y Biorgánica. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Farmacia.p.12. Disponible en catálogo en línea de la biblioteca de la Universidad Complutense Madrid: <http://eprints.ucm.es/7159/>.

MULEY, Sachin, et al. An assessment of ultrafine grained 316L stainless steel for implant applications. *Acta Biomaterialia*. 2016, Vol. 30. p. 408-419. ISSN 1742-7061.

NAVARRETE, Luis Miguel. Materiales para prótesis internas. Trabajo de grado Maestría en Diseño Mecánico. Ambato, Ecuador. Universidad Técnica de Ambato. Facultad de ingeniería Civil y Mecánica, 1-2 p.

PARDO, A, et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*.2008, Vol.50. p. 1796-1806. ISSN 1796-1806.

PAREJA, Andrés, et al. Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos. *Revista médica Universidad de Antioquia*.2007, Vol.20. P.12-20. ISSN 0121-0793.

POURHASHEM, S & AFSHAR, A. Double layer Bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol-gel method. *Ceramics International*.2013, Vol.40. p. p 93-1000. ISSN 0272-8842.

QUIROGA, Sadae. Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO₂ en sus características bioactivas. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. 2011, p.1. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

RAHIMI, Hamed; MOZAFFARINIA, Akbar & NAJAFABADI, Hojjati. Corrosion and wear resistance characterization of environmentally friendly Sol-gel hybrid nanocomposite coating on AA5083. *Journal of Materials Science and Technology*. 2013, Vol. 29. p. 603-608. ISSN 1005-0302.

ROJAS CERVANTES, María Luisa. Diseño y síntesis de materiales “A medida” mediante el método sol-gel. Madrid. Editorial: UNED, 2012. 47P. ISBN 8436264967

RUEDA, Laura. Evaluación de recubrimientos sol-gel dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio. Trabajo de grado

Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2013, p.24-28,37-38. Disponible en el catálogo en línea de la Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

SARMENTO, V.H.V, et al. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. *Surface & Coatings Technology*.2010, Vol.204. P. 2689-2701.ISSN 0257-8972.

SHAJESH, P. Synthesis, structure and properties of cross-linked R (SiO_{1.5})/SiO₂ (R = 3-glycidoxypropyl) porous organic inorganic hybrid networks dried at ambient pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*.2009, Vol.336. P.691-697. ISSN 0021-9797.

SHEILA, Omar, et al. Sol gel hybrid coatings with strontium-doped 45S5 glass particles enhancing the performance of stainless steel implants: Electrochemical bioactive and in vivo response. *Journal of Non-Crystalline Solids*.2015, Vol. 425.p.p 1-10. ISSN 0022-3093.

SHIRTLIFF, V.J & HENCH, L.L. Bioactive materials for tissue engineering, regeneration and repair. *Journal of Materials Science*.2003, Vol.38. P.4697-4707.

SIERRA, Jhon, et al. Evaluación electroquímica de recubrimientos de biovidrio/Al₂O₃ soportados sobre acero inoxidable AISI 316L y su relación con el carácter bioactivo de las películas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2015, Vol. 35. p. 151-154. ISSN 0255-6952.

TAN, A, et al. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surface and Coatings Technology*. 2005, Vol. 198. p. 478-482. ISSN 0257-8972.

ZAVAGLIA, C. & PRADO DA SILVA, M. Feature article: Biomaterials. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2016, Vol. 10. p. 1-2. ISBN 9780128035818.

ANEXOS

ANEXO A

La solución SBF (Simulated Body Fluid) empleada para el desarrollo de este proyecto se preparó con las siguientes cantidades y productos químicos, a partir de los expuesto por Kokubo y colaboradores en el 2006 [23].

Tabla 3. Composición de la SBF (Simulate Body Fluid).

Componente	Cantidad (g/l)
NaCl	8,035
NaHCO ₃	0,355
KCl	0,255
K ₂ HPO ₄ *3H ₂ O	0,231
MgCl ₂ *6H ₂ O	0,311
1,0M HCl	39 ml
CaCl ₂	0,292
Na ₂ SO ₄	0,072
Tris	6,118

El procedimiento para la preparación de la SBF es el siguiente:

Para preparar 1000 ml de la solución inicialmente se ponen en agitación 700 ml de agua destilada en un vaso de precipitado de plástico, la cual se debe calentar hasta alcanzar 36 ± 2 °C. Posteriormente se procede a añadir los reactivos del 1 al 8 en el orden que se presentaron en la tabla anterior. Insertar el electrodo medidor de pH en la solución, justo antes de disolver el Tris, el pH de la solución debe ser $2,0 \pm 1,0$.

Como la temperatura de la solución se debe mantener entre 35 y 38 ° C, preferiblemente a 36 ± 2 °C, disolver el Tris en la solución poco a poco tomando buena nota del cambio de pH. Después de la adición de una pequeña cantidad de Tris, dejar de añadir y esperar hasta que el reactivo introducido se disuelva completamente y el pH se vuelva constante; a continuación, añadir más Tris para elevar el pH de forma gradual. Cuando el pH se convierta en $7,30 \pm 0,05$, asegúrese de que la temperatura de la solución se mantenga a 36 ± 2 °C. Con la solución a 36 ± 2 °C, añadir más Tris elevar el pH a menos de 7,45.

Nota 1: No añadir una gran cantidad de Tris en la solución a la vez, ya que el aumento radical en el pH local de la solución puede dar lugar a la precipitación de fosfato de calcio. Si la temperatura de la solución no está dentro de 36 ± 2 °C, añadir Tris para elevar el pH a $7,30 \pm 0,05$, dejar de añadir y esperar a que la temperatura de la solución llegue a 36 ± 2 °C.

Nota 2: el pH no debe aumentar más de 7,45 a 36 ± 2 °C, teniendo en cuenta la disminución del pH y el aumento en la solución.

Cuando el pH ha aumentado a $7,45 \pm 0,01$, detener la disolución de Tris, a continuación, colocar 1M-Hcl mediante una jeringa para bajar el pH a $7,42 \pm 0,01$, teniendo cuidado de que el pH no disminuya por debajo de 7,40. Después que el pH ha decaído a $7,42 \pm 0,01$, disolver el pequeño tris restante poco a poco hasta que el pH se eleve a $<7,45$. Si cualquier Tris queda, añadir el 1M-Hcl y Tris alternativamente en la solución. Repetir este proceso hasta que se disuelva toda la cantidad de Tris manteniendo el pH dentro del intervalo de 7,42- 7,45. Después disolver toda la cantidad de Tris, ajustar la temperatura de la solución a 36 ± 2 °C. Ajustar el pH de la solución dejando caer 1M-Hcl poco a poco a un pH de $7,42 \pm 0,01$ a $36,5 \pm 0,2$ °C y finalmente, ajustarlo a 7,40 exactamente en 36 °C con la condición de que la tasa de aumento de la temperatura de la solución o disminución es menos de 0,1 °C/min.

Verter la solución de pH ajustado del vaso de precipitado en un matraz aforado de 1000 ml. Después de mezclar la solución en el matraz, se debe preservar en una botella de plástico sellada herméticamente y se mantiene a 5-10°C en un refrigerador. La SBF se utiliza dentro de 30 días después de la preparación.