

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL
BASE TEOS-GPTMS SOBRE LA ALEACIÓN TI-6AL-4V COMO BARRERA
CONTRA LA CORROSIÓN EN MEDIOS FISIOLÓGICOS SIMULADOS**

**LINDA ELIANA NAVARRO PORTILLA
CARLOS ALFONSO QUINCHE LÓPEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL
BASE TEOS-GPTMS SOBRE LA ALEACIÓN TI-6AL-4V COMO BARRERA
CONTRA LA CORROSIÓN EN MEDIOS FISIOLÓGICOS SIMULADOS**

**LINDA ELIANA NAVARRO PORTILLA
CARLOS ALFONSO QUINCHE LÓPEZ**

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

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

Co-directores:

**Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE
Escuela de Ingeniería Química**

**Ing. YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ
Escuela de Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a *Dios*, por acompañarnos en cada paso dado a lo largo de nuestra vida universitaria, colmándonos de paciencia y sabiduría.

Al *Dr. Fernando Viejo Abrante* y a la *Dra. Ana Emilse Poy Echeverría* por la colaboración, esfuerzo, dedicación y confianza brindada, quienes con sus conocimientos, experiencias, paciencia y motivación han sido una excelente guía a lo largo del proyecto y en nuestra formación como investigadores. Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de nuevos Materiales (GIMAT), y a la Ingeniera Yuliesi Tatiana Caballero Hernández por toda su colaboración y apoyo.

A la *Universidad Industrial de Santander*, especialmente a la escuela de Ingeniería Química por la formación brindada. Al Ing. Guillermo, los técnico del laboratorio de procesos de Ingeniería Química, y al técnico del laboratorio de metalografía de Ingeniería Metalúrgica 'Domingo', por su disponibilidad, colaboración y paciencia. A todas la personas que de alguna u otra forma nos apoyaron a lo largo de la carrera y a quienes colaboraron en la realización del presente proyecto.

Dedicado a:

A Dios que me ha dado la fortaleza de continuar cuando he estado por desfallecer y bendecirme con mi familia.

A mis padres José Navarro y Blanca Tortilla por su amor, comprensión y esfuerzo. Por ser el motor de mi vida y enseñarme cada día a ser mejor persona.

A mis hermanos por su apoyo y amor incondicional.

A mis tíos y primos por compartir conmigo cada alegría y tristeza.

A mi compañero de proyecto de grado Carlos por su amistad sincera y por apoyarme en todo momento. A sus padres Luis Carlos y Elvira por acogerme en su hogar.

A mis amigos, compañeros y futuros colegas por brindarme su amistad Alejo, Darwin, Diana y Ramón.

A todas las personas que han estado en mi vida y me han permitido ser parte de las suyas.

Linda Eliana Navarro Tortilla

Dedicado a:

Al compañero fiel de batallas que jamás me abandono en las noches oscuras y que siempre está en las mañanas soleadas. Dios; mi rey, mi roca, mi guía, mi maestro.

A mis padres Elvira López y Luis Quinche, junto con mi hermano Julián Quinche, por ser los tres pilares sobre los que radica toda mi fuerza y por creer en mí aun cuando me abandonaba la determinación.

A mi compañera de proyecto y amiga: Linda, por superarse cada día y obligarme a ser mejor con cada paso andado.

A mis tres grandes amigos: Luis Carlos, José y Jeferson. Por haber comenzado este camino juntos y apoyarme siempre sin importar la distancia. Y aunque hayamos tomado caminos diferentes siempre estaremos unidos por la hermandad.

A todas aquellas personas que ofrecieron su hombro como almohada sin esperar nada a cambio, que fueron muro contra los embistes de la decepción y el sacrificio, pero que ahora por diversas razones no se encuentran en mi vida.

A todos los que de una u otra manera contribuyeron a mi formación personal y me permitieron dejar huella en sus vidas, durante este arduo proceso que hoy culmino con éxito.

A todos los que nunca creyeron en que lo pudiera lograr, por hacerme cuestionarme día a día y empeñarme en demostrarles que se equivocaron.

Carlos A. Quinche R.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	22
1.1 CARATERIZACIÓN DE MATERIAL BASE.....	23
1.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS.....	23
1.2.1 Síntesis de los soles.....	23
1.2.2 Caracterización de los soles.....	24
1.3 DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS.....	24
1.3.1 Deposición de los recubrimientos.....	24
1.3.2 Caracterización de los recubrimientos.	25
1.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS	25
1.4.1 Polarización anódica potenciodinámica	26
1.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	26
2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	27
2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DEL MATERIAL BASE.....	27
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS.....	29
2.2.1 Caracterización reológica y evolución del pH.....	29
2.2.2 Análisis infrarrojo.....	32
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS	34
2.3.1 Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	34
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	35

2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS HIBRIDOS	37
2.4.1 Polarización anódica potenciodinámica	37
2.4.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)	38
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido.....	41
3 CONCLUSIONES.....	43
4 RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS.....	50

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Diagrama del proceso experimental.....	22
Figura 2. Micrografías electrónicas de barrido de la aleación Ti-6Al-4V ELI: a) Vista general b) Detalle, Análisis EDX de: c) fase β y d) fase α	27
Figura 3. a) Ensayo de polarización anódica potenciodinámica (1 hora), b,c) Diagramas de Bode, d) Diagrama de Nyquist, e) Detalle del diagrama de Nyquist y f) Micrografía electrónica superficial de la aleación Ti-6Al-4V después de 72 horas de inmersión en solución Hank.	28
Figura 4. Evolución de: a) Viscosidad y b) pH, para los diferentes tiempos de envejecimientos de los soles híbridos barrera.	30
Figura 5. Mecanismo de reacción en el proceso sol-gel.	31
Figura 6. Espectros IR de los soles híbridos para diferentes tiempos de envejecimiento: a) General y b-d) Análisis de la región: $1250-950\text{cm}^{-1}$	33
Figura 7. Espectros IR de los recubrimientos híbridos y Análisis en la región 1250 a 950cm^{-1} para diferentes tiempos de envejecimiento: a,c) Monocapa y b,d) Bicapa.	34
Figura 8. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos híbridos mono y bicapa para diferentes tiempos de envejecimiento.	36
Figura 9. Micrografías electrónicas transversales (BSE) de los recubrimientos híbridos.	36
Figura 10. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos híbridos después de 1 hora de inmersión en solución Hank: a) Monocapa, b) Bicapa, c) icor vs tiempo de envejecimiento y d) Ecorr vs tiempo de envejecimiento.	38
Figura 11. Diagramas de Bode para el recubrimiento bicapa con 7 días de envejecimiento bajo diferentes tiempos de inmersión en solución Hank.	39

Figura 12. Diagramas de Bode para los recubrimientos: a,b) monocapa 14 días; c,d) monocapa 21 días bajo diferentes tiempos de inmersión en solución Hank...40

Figura 13. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos híbridos evaluados por EIE después de 72 horas de inmersión en solución Hank: a) Bicapa 7 días, b,e) Monocapa 14 días y detalle c) Monocapa 21 días, d) repetición Monocapa 14 días, f) Material base sin recubrimiento después del ensayo EIE.41

Figura 14.Diagrama de Nyquist obtenido del ensayo EIE con diferentes tiempos de inmersión en solución Hank para los diferentes recubrimientos evaluados: a) Bicapa 7 días, b) Monocapa 14 días y c) Monocapa 21 días.51

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición (% en peso) nominal de la aleación Ti-6Al-4V ELI.....	23
Tabla 4. Composición de la solución Hank.....	50

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Composición de la solución Hank empleada para el desarrollo del presente proyecto.	50
Anexo B. Diagramas de Nyquist obtenidos para los recubrimientos estudiados mediante el ensayo EIE después de 72 horas de inmersión en solución Hank a 36°C.	51

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS SOBRE LA ALEACIÓN TI-6AL-4V COMO BARRERA CONTRA LA CORROSIÓN EN MEDIOS FISIOLÓGICOS SIMULADOS*

AUTORES: LINDA ELINA NAVARRO PORTILLA**

CARLOS ALFONSO QUINCHE LÓPEZ**

PALABRAS CLAVE: Biomateriales, Corrosión, Ti-6Al-4V, Sol-gel, implantes permanentes, Recubrimientos híbridos barrera.

CONTENIDO:

En el presente estudio se realizó la síntesis de recubrimientos híbridos multicapa barrera por el método sol-gel sobre la aleación Ti-6Al-4V ELI usada para la fabricación de implantes ortopédicos y dentales permanentes. La síntesis se realizó a partir de una mezcla del precursor inorgánico, TEOS, y orgánico, GPTMS, empleando etanol como solvente y ácido acético como medio catalizador. En primer lugar, se caracterizó microestructural y electroquímicamente la aleación Ti-6Al-4V ELI. Se prepararon soles para el diseño de recubrimientos barrera frente al proceso de corrosión, posteriormente estos soles se depositaron sobre el material base como recubrimientos híbridos barrera, a los cuales se les determinaron sus características químicas y morfológicas, teniendo como variables el número de capas y el tiempo de envejecimiento. Los resultados del presente trabajo confirmaron que los recubrimientos barrera incrementaron la resistencia a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V ELI, reduciendo la densidad de corriente en alrededor de tres órdenes de magnitud y aumentando el potencial significativamente. Por otro lado, fueron evaluados los recubrimientos por medio de un ensayo EIE en donde se corroboró que mantienen su carácter protector después de 72 horas de inmersión en solución Hank a 36°C y mejoran las propiedades de la aleación frente a la corrosión, sin embargo las micrografías tomadas después del ensayo muestran que los recubrimientos tienen problemas de adhesión a causa de las condiciones y el tiempo de almacenamiento posterior al ensayo.

*Proyecto de grado. Modalidad de investigación.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría. Codirectores: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Ing. Yuleisi Tatiana Caballero Hernández.

ABSTRAC

TITLE: DEVELOPMENT AND EVALUATION OF HYBRID SOL- GEL COATINGS BASE TEOS-GPTMS ON TI-6Al-4V ALLOY AS A BARRIER AGAINST CORROSION IN PHYSIOLOGICAL MEDIA SIMULATED*

AUTHORS: LINDA ELINA NAVARRO PORTILLA**

CARLOS ALFONSO QUINCHE LÓPEZ**

KEYWORDS: Biomaterials, Corrosion, Ti-6Al-4V, Sol-gel, permanent implants, Hybrid barrier coatings.

CONTENTS:

In the present study, hybrid multilayer barrier coatings were synthesized by the sol-gel method on Ti-6Al-4V ELI alloy, used for dental and orthopedic permanent implants manufacture. The synthesis was performed from a mixture of inorganic precursor, TEOS, and organic GPTMS employing ethanol as solvent and acetic acid as catalyst means. First, microstructural and electrochemically characterized alloy Ti-6Al-4V ELI. Sols were prepared to design hybrid barrier coatings against corrosion process, subsequently these sols were deposited on the base material as hybrid barrier coatings. The influence of number of layers and sol aging time were examined as well as the chemical and morphological characteristics of each Sols. The results indicated that hybrid barrier coatings on Ti-6Al-V ELI alloy exhibit an excellent corrosion resistance, reducing the corrosion current density about three orders of magnitude and increasing the corrosion potential. On the other hand, coatings were evaluated by a EIE test where it was corroborated that maintain their protective function after 72 hours immersion at 36 ° C in Hank solution and improve the properties of the alloy against corrosion, however the micrographs taken after the test show that the coatings have adhesion problems because of the conditions and subsequent storage time to test.

*Degree Project. Researching modality.

**Physical and Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Advisors: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría. Codirector: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Ing. Yuleisi Tatiana Caballero Hernández.

INTRODUCCIÓN

En el ámbito de la medicina moderna los biomateriales se han consolidado como una opción prometedora para el desarrollo de nuevas alternativas como implantes óseos que presenten mejores propiedades al estar en contacto con el cuerpo humano. Dentro de la gama de biomateriales empleados para este fin se encuentran los aceros inoxidables, las aleaciones de Co-Cr, Ni-Ti, titanio y magnesio [1, 2].

Contextualizando a los biomateriales en el mercado nacional colombiano, se encuentra específicamente una gran oferta y demanda de las aleaciones de titanio como materia prima líder en la fabricación de prótesis debido a su excelente biocompatibilidad [3, 4, 5]. Por lo general, se ha encontrado en pruebas de sensibilidad metálica con pacientes, que los tejidos del organismo toleran la presencia del titanio sin que se hayan observado reacciones alérgicas por parte del sistema inmunitario [6].

Particularmente, dentro de las aleaciones de titanio se destaca la aleación Ti-6Al-4V debido a su buen comportamiento estructural en el interior del cuerpo humano, que la convierte en un biomaterial adecuado para implantes totales de cadera y dentales permanentes [7, 8]. Sin embargo, haciendo una revisión general sobre las investigaciones que se desarrollan en la actualidad sobre dichas aleaciones, se identifican varios problemas que éstas poseen, como es la liberación de iones metálicos debido a la corrosión en medio sanguíneo que, dependiendo de su naturaleza y concentración, pueden generar diferentes grados de toxicidad [9, 10]. Esta toxicidad ocasiona una disregulación tisular local que puede expresarse por un cuadro clínico de afectación local o general y se conoce bajo el nombre de “metalosis” [11]. En este sentido, la liberación de iones Al^{3+} en el cuerpo genera graves daños en el sistema nervioso central que se traducen en demencia, temblores severos o Alzheimer [12]. Por su parte, la presencia de vanadio en el cuerpo puede ocasionar dolor de cabeza, mareos, cambios de comportamiento,

temblores severos, parálisis, daño cardiovascular y sangrado del hígado y riñones [13].

Por otra parte, la diferencia entre el módulo de Young de las aleaciones de titanio empleadas en la fabricación de implantes (60–80 GPa) y el hueso (10-40 GPa) puede llegar a causar una disminución en la densidad de los huesos, provocando una falla en el tejido óseo conocida como "stress shielding" [14]. Las principales soluciones que se han planteado se basan en emplear la pulvimetalurgia como proceso de fabricación de las aleaciones, ya que permite incrementar la porosidad del material con el fin de asemejar su módulo de elasticidad al del hueso. Los resultados obtenidos han sido notables, pero se hace evidente que la porosidad del material incide directamente en su comportamiento frente a la corrosión ya que, a medida que se aumenta la porosidad del material, desciende su rigidez mecánica, pero también su resistencia a la corrosión [15]. Es por ello que en la actualidad se están estudiando nuevas aleaciones como Ti-Nb-Zr y Ti-Mo, que presentan un módulo de Young similar al del hueso, permitiendo alcanzar una mayor porosidad sin comprometer en gran medida la resistencia a la corrosión del material. Sin embargo, su elevado costo de fabricación y el hecho que aún se encuentre en fase de investigación sigue impidiendo su accesibilidad hacia la mayoría de pacientes con bajos recursos económicos [16].

Otro factor crítico que influye directamente en el desempeño de los biomateriales como el titanio en el interior del cuerpo humano es la bioactividad. Un material bioactivo se define como aquel que promueve una respuesta específica en la superficie del material implantado y resulta en una interacción biológica-química con el tejido [17]. Son muchos los estudios enfocados a mejorar la bioactividad en los implantes óseos con el fin de conseguir una óptima osteointegración entre implante-hueso [18]. Para ello, la alternativa más recurrida es la deposición de recubrimientos de hidroxiapatita (HA) por medio de diferentes procesos químicos o físicos, dado a que es el mismo material del cual está constituido el hueso humano. En general, los recubrimientos de hidroxiapatita tienen muchas limitaciones dentro de las que se

destacan la alta porosidad, poca uniformidad y baja adhesión a la superficie (aprox. 12 MPa) con respecto a los estándares óptimos (30 MPa), indiscriminadamente del proceso empleado para su fabricación. Este hecho conduce a que los recubrimientos sean susceptibles a la fatiga y no sean adecuados para la carga que deben soportar. Por otro lado, la separación del recubrimiento del implante durante su servicio en el cuerpo humano resulta en diferentes efectos nocivos en los tejidos circundantes, tales como reacciones inflamatorias alrededor de los implantes como resultado de la creación de tejidos fibrosos que los encapsulan debido al desprendimiento del recubrimiento [19].

Actualmente, se están comenzando a buscar soluciones combinadas que permitan mejorar el comportamiento frente a la corrosión y simultáneamente aumentar la bioactividad de los materiales utilizados para implantes. Entre las diferentes soluciones aparece el diseño de recubrimientos híbridos sintetizados por sol-gel [20], ya que pueden ser empleados tanto para la obtención de recubrimientos barrera contra la corrosión como para el diseño de películas con características bioactivas.

El proceso sol-gel es un método empleado para la síntesis de materiales cerámicos, que evoluciona gradualmente formando un sistema bifásico partiendo de una suspensión coloidal de partículas sólidas (sol) que, por medio de reacciones de hidrólisis y condensación, generan una red de estructuras poliméricas de mayor viscosidad (gel) [21, 22].

Existen dos tipos de recubrimientos sol-gel: inorgánicos y orgánicos, que se diferencian de acuerdo al tipo de precursor empleado en su preparación. Los precursores más utilizados para la síntesis de películas inorgánicas son los alcóxidos metálicos, de fórmula química $M(OR)_n$, donde M es el metal o metaloide, O es un átomo de oxígeno, R es un grupo alquilo y n es la valencia del átomo del metal. Estos generan recubrimientos con alta resistencia a la corrosión y buen grado de adhesión sobre la superficie del sustrato metálico. Entre los alcóxidos metálicos más conocidos se encuentran los alcóxidos de silicio (alcoxisilanos); principalmente

el tetraetoxisilano, TEOS, empleado convencionalmente para la síntesis de películas, membranas o cápsulas de sílice [23], debido a que posee una cinética más controlada en el proceso de hidrólisis, además de ser estable y fácil de obtener. Sin embargo, los recubrimientos sintetizados con este tipo de precursores presentan elevada fragilidad y tendencia al agrietamiento, impidiendo obtener películas de elevado espesor [24].

Por otra parte, se encuentran los precursores de películas orgánicas, los organoalcoxisilanos, dando lugar a compuestos de fórmula es $R'Si(OR)_{n-1}$. Las películas conformadas por estos precursores se producen por el intercambio de un grupo alcóxido (OR) con un grupo funcional orgánico (R'), que pueden ser del tipo amino (APTES), vinilo (VTMS), metacrilato (MPS) y epoxi (GPTMS) [25]. La interacción de estos grupos funcionales incrementa la estabilidad y flexibilidad de la red polimérica [26], lo que se traduce en una disminución del agrietamiento, la temperatura y tiempo de curado, obteniendo mayores espesores de recubrimiento y el diseño de películas multicapa. El precursor GPTMS es el más utilizado debido a que aumenta el grado de entrecruzamiento y el carácter hidrofóbico de la red dando lugar a películas con excelentes propiedades barrera. Sin embargo, disminuye el grado de adhesión sobre la superficie [27].

Observando las limitaciones que presentan los recubrimientos fabricados individualmente a partir de cada uno de estos precursores, se ha impulsado el estudio y desarrollo de películas híbridas (TEOS-GPTMS), con el propósito de combinar la gran adhesión de los precursores inorgánicos con la baja tendencia al agrietamiento de los orgánicos, obteniendo así películas barrera con mejor resistencia a la corrosión y características mecánicas [21]. De manera adicional, estudios previos han mostrado que los recubrimientos sintetizados a partir de sistemas TEOS-GPTMS presentan cierto grado de bioactividad que puede ser incrementado mediante su dopaje con sales de calcio [28].

Resumiendo, para poder implementar las aleaciones Ti-6Al-4V de forma satisfactoria como implante ortopédico permanente, es necesario abordar de forma

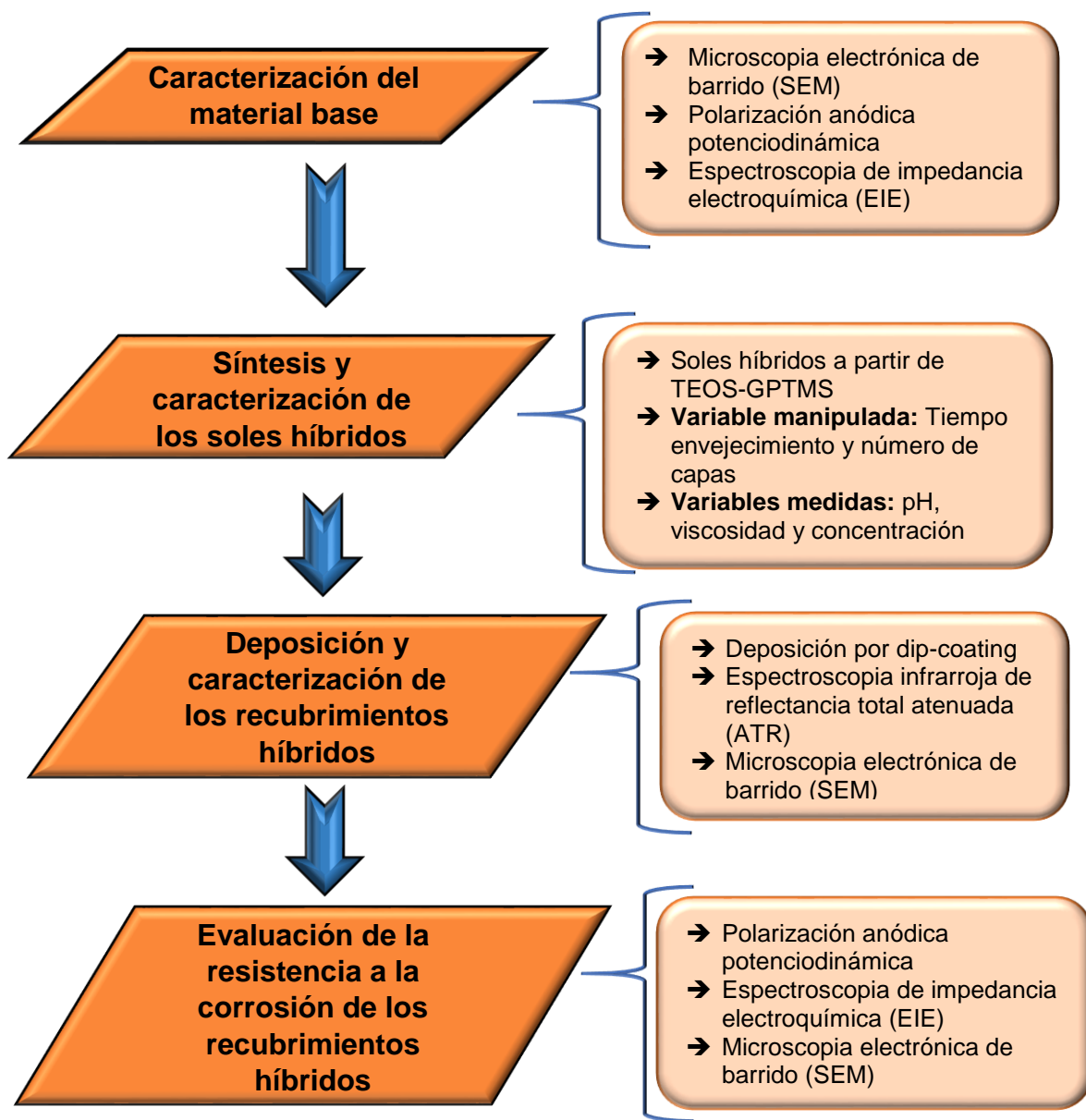
simultánea dos aspectos: la resistencia frente a la corrosión y la bioactividad en el interior del cuerpo humano. El empleo de los sistemas híbridos TEOS-GPTMS puede permitir desarrollar recubrimientos multicapa bifuncionales barrera-bioactivo que podrían mejorar de forma simultánea ambos aspectos.

En este sentido, el presente proyecto hace parte de un estudio de mayor envergadura que tiene como fin mejorar secuencialmente las propiedades que juegan un papel fundamental en el desempeño de aleaciones Ti-6Al-4V empleadas en la fabricación de implantes permanentes; y aborda como objetivo la primera etapa del estudio, que es el desarrollo de recubrimientos barrera TEOS-GPTMS que permitan mejorar la resistencia frente a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V, y que en un futuro servirán como anclaje para la deposición de un recubrimiento bioactivo creado a partir de los mismos precursores y dopado con calcio, con objeto de incrementar la interacción de los tejidos circundantes con el implante.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En la Figura 1 se muestra el esquema de la metodología utilizada para la realización del proyecto:

Figura 1. Diagrama del proceso experimental.



1.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

Para el desarrollo del presente proyecto fue empleado como material base una aleación de titanio Ti-4Al-6V ELI fabricada por la empresa DYNAMET (Washington, USA). Este material fue seleccionado debido a su excelente biocompatibilidad con el cuerpo humano [29]. La composición nominal de la aleación en porcentaje en peso se presenta en la Tabla 1 [30].

Tabla 1. Composición (% en peso) nominal de la aleación Ti-6Al-4V ELI.

Al	V	C	Fe	O	N	Y	Ot E	TOE	Ti
6,11	4,06	0,036	0,19	0,12	0,007	<0,0004	<0,10	<0,30	Bal.

Fuente: Ficha técnica suministrada por DYNAMET.

La caracterización microestructural se realizó mediante microscopía electrónica de barrido empleando el microscopio Quanta 650 FEG ambiental, que se encuentra equipado con detectores para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE) y análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX), y permite el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes microconstituyentes de la aleación.

1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS

1.2.1. Síntesis de los soles

La síntesis de los soles barrera se realizó a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y del precursor de películas orgánicas 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS). Las proporciones manejadas provienen de resultados previos obtenidos por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales, GIMAT, en el cual se estableció la relación TEOS/GPTMS 3:1, utilizando como solvente etanol y ácido acético como catalizador de las reacciones de hidrólisis y condensación [31]. Las variables de estudio fueron

el tiempo de envejecimiento por hasta 28 días y el número de capas depositadas sobre la superficie del material (monocapa o bicapa).

1.2.2. Caracterización de los soles

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de las reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo durante el proceso de gelificación de los soles barrera, se realizó una caracterización reológica en función del tiempo de envejecimiento de los soles utilizando el reómetro digital BROOFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 y, paralelamente, se determinó el pH de los mismos. Además, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopia infrarroja de los soles sintetizados. Para ello se empleó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005. Todas las mediciones se realizaron previamente a la deposición de los recubrimientos.

1.3. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS

1.3.1. Deposición de los recubrimientos

Previo a la deposición de los recubrimientos híbridos, se hizo necesario la preparación superficial del material base. Para ello las muestras del sustrato metálico fueron desbastadas gradualmente con el papel abrasivo hasta una granulometría P1200 y, posteriormente, limpiadas con etanol y secadas con aire caliente.

Para efectuar la deposición de los recubrimientos se empleó la técnica dip-coating, sumergiendo las muestras de forma vertical en los soles a una velocidad de inmersión-extracción de 2 mm/s, y dejando la muestra inmersa durante 120 segundos para garantizar la adhesión de la película. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 60°C por 24 horas, buscando la

evaporación completa del solvente y agua, junto con el curado del recubrimiento [32].

1.3.2. Caracterización de los recubrimientos.

Para determinar el grado de condensación de la red y la composición química, los recubrimientos barrera fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) con el equipo NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Scientific; mientras que la caracterización morfológica y microestructural se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) empleando el mismo equipo usado en la caracterización del material base (Numeral 2.1).

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

Para evaluar el grado de protección que presenta el recubrimiento barrera frente al fenómeno de corrosión se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica y de espectroscopia de impedancia electroquímica. Para ello se utilizó el potencióstato galvanostato AUTOLAB conectado a una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar de platino, y el electrodo de trabajo fue la muestra a valorar, que contaba con un área de exposición de aproximadamente 1 cm² para cada ensayo. La solución empleada como medio electrolítico fue la solución Hank's, a 36 ± 3°C, que simula los fluidos fisiológicos y cuya composición se presenta en el Anexo A.

1.4.1. Polarización anódica potenciodinámica

Para el ensayo de polarización potenciodinámica se llevó a cabo un barrido anódico de 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, para un tiempo de estabilización del sistema de una hora. En este proceso se obtuvieron los parámetros característicos de un proceso de corrosión: potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), que se determinó por medio del método de las pendientes de Tafel.

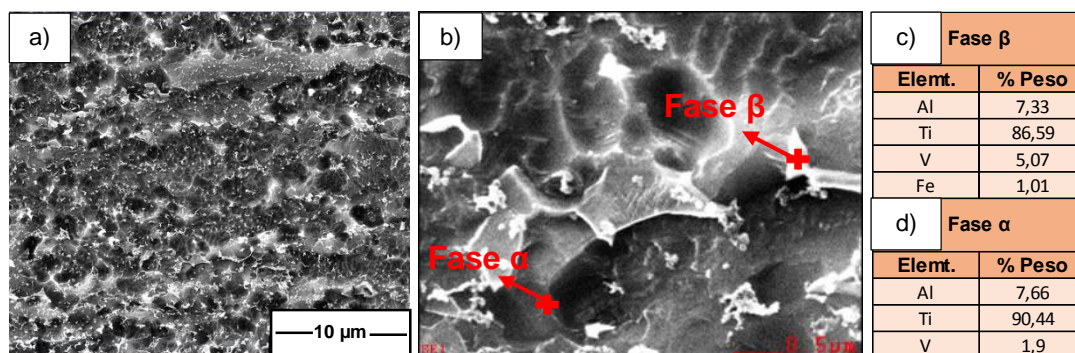
1.4.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

La evaluación de la resistencia a la corrosión por EIE brinda información sobre el transporte de masa y velocidades de reacción electroquímica. Se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre 0,01 Hz y 300 kHz con una amplitud de 10 mV, midiendo el OCP de manera previa en cada ensayo. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo con una duración máxima de 72 horas.

2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DEL MATERIAL BASE

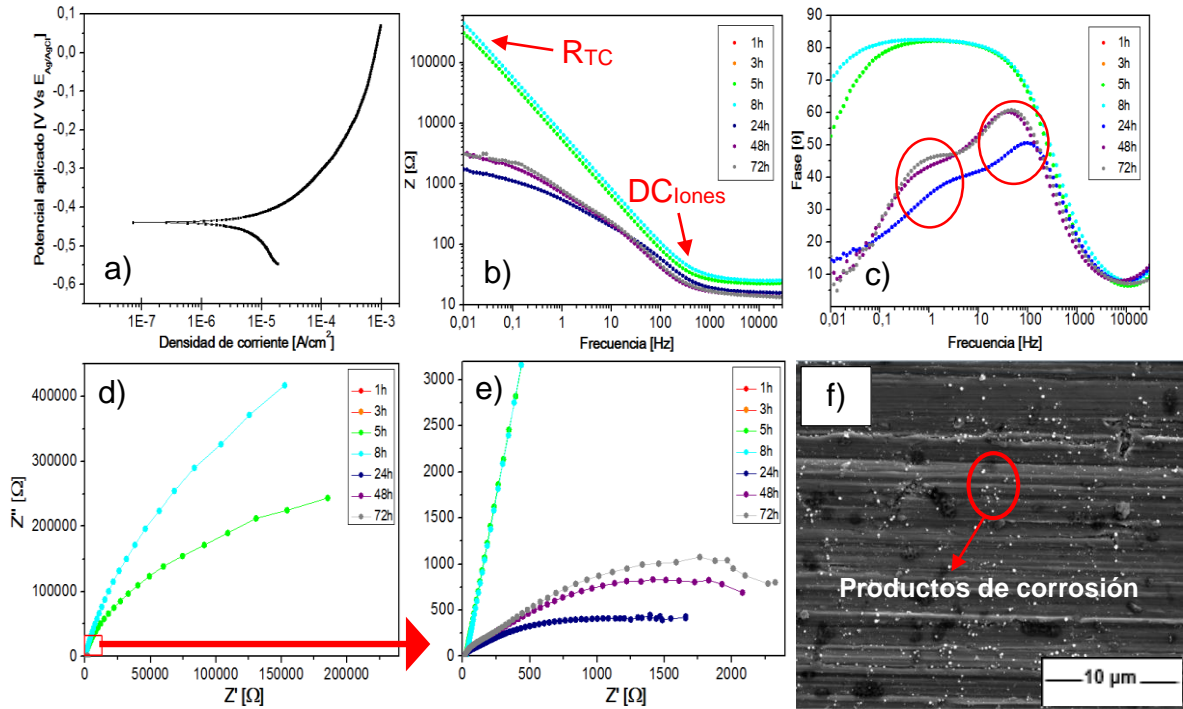
Figura 2. Micrografías electrónicas de barrido de la aleación Ti-6Al-4V ELI: a) Vista general b) Detalle, Análisis EDX de: c) fase β y d) fase α



En las Figuras 2.a) y 2.b) se muestran las micrografías electrónicas de la aleación Ti-6Al-4V ELI, en las que se aprecia una microestructura homogénea, donde se pudieron identificar, por análisis EDX, dos fases bien diferenciadas: la fase β que posee una mayor concentración de vanadio (aprox. 5% en peso) y contenido en Fe; y la fase α , con una menor cantidad de este elemento (aprox. 1,9% en peso). La coexistencia de estas dos fases revela que la aleación presenta una microestructura de tipo α/β .

Por otro lado, en la Figura 3.a) se muestra la curva de polarización anódica potenciodinámica de la aleación después de su inmersión en solución Hank a 36°C por una hora. La respuesta electroquímica del material indica la existencia de un proceso de corrosión uniforme sobre la superficie de la aleación posiblemente de carácter microgalvanico asociado a la diferencia de potencial entre las dos fases (α y β) existentes en la microestructura del material, debido a su diferente contenido en vanadio. Se determinó un potencial de corrosión de -0,48[V] y una densidad de corriente de corrosión para la aleación en ese medio de 7×10^{-6} [A/cm²].

Figura 3. a) Ensayo de polarización anódica potenciodinámica (1 hora), b,c) Diagramas de Bode, d) Diagrama de Nyquist, e) Detalle del diagrama de Nyquist y f) Micrografía electrónica superficial de la aleación Ti-6Al-4V después de 72 horas de inmersión en solución Hank.



Por otro lado, en las Figura 3.b) y 3.c) se muestran los diagramas de Bode de la aleación Ti-6Al-4V ELI después de una inmersión en solución Hank durante 72 horas. Se observan dos constantes de tiempo que están dadas por el cambio de pendiente en el diagrama de “Z vs Frecuencia”, Figura 3.b): la primera constante corresponde a la resistencia de la transferencia de carga (R_{TC}) que está asociada a la doble capa eléctrica formada por la presencia de una película pasiva de TiO_2 en la interfase metal-solución, pero que registra una disminución en su valor de $350000\Omega\cdot cm^2$ a $2000\Omega\cdot cm^2$ a lo largo del ensayo; y la segunda constante que está asociada a la difusión de los iones presentes en el electrolito, a través de esta doble capa eléctrica (DC_{iones}). Por su parte, en el diagrama de Bode para el ángulo de fase, Figura 3.c), se hace evidente la formación de una doble campana solapada durante las primeras 8 horas de ensayo; transcurrido dicho tiempo se hace notoria

la posible formación de productos de corrosión sobre la superficie del material, manifestados en cambios de pendiente que aparecen en frecuencias de 0.3 a 100 Hz.

El diagrama de Nyquist, Figura 3.d,e), muestra que la aleación Ti-6Al-4V ELI presenta una elevada resistencia a la corrosión durante las primeras 8 horas de ensayo evidenciada en curvas solapadas con alta resistencia a la polarización; transcurrido dicho tiempo las propiedades del material frente a la corrosión decaen significativamente como muestra la tendencia de las curvas a formar un semicírculo cada vez más cerrado, sinónimo de la propensión que tiene el material a crear un circuito que favorece la corrosión. Por otro lado, en la Figura 3.f), se aprecia la superficie del material base después de ser expuesto al ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica con un tiempo de inmersión de 72 horas en solución Hank. Se observan los productos de corrosión formados, junto con la aparición de daños en la superficie como consecuencia del proceso de corrosión sufrido por la aleación durante el tiempo de la prueba.

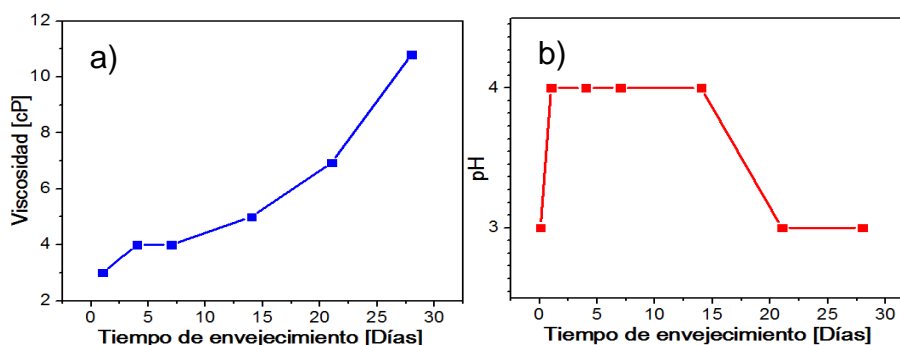
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS

2.2.1. Caracterización reológica y evolución del pH

En la figura 4.a) se presenta la curva de viscosidad obtenida para los diferentes tiempos de envejecimiento de los soles preparados. Se aprecia un aumento gradual de la viscosidad conforme avanza el tiempo de envejecimiento, con un rango de valores que inicia en 3 Cp y alcanza 10.8 Cp para los soles de 1 y 28 días, respectivamente. Este incremento en la viscosidad a través del tiempo sigue la tendencia descrita por el polinomio de tercer grado (1), con un valor de R^2 de 0,997:

$$V = 0,0006T^3 - 0,0168T^2 + 0,2715T + 2,8634 \quad (1)$$

Figura 4. Evolución de: a) Viscosidad y b) pH, para los diferentes tiempos de envejecimientos de los soles híbridos barrera.

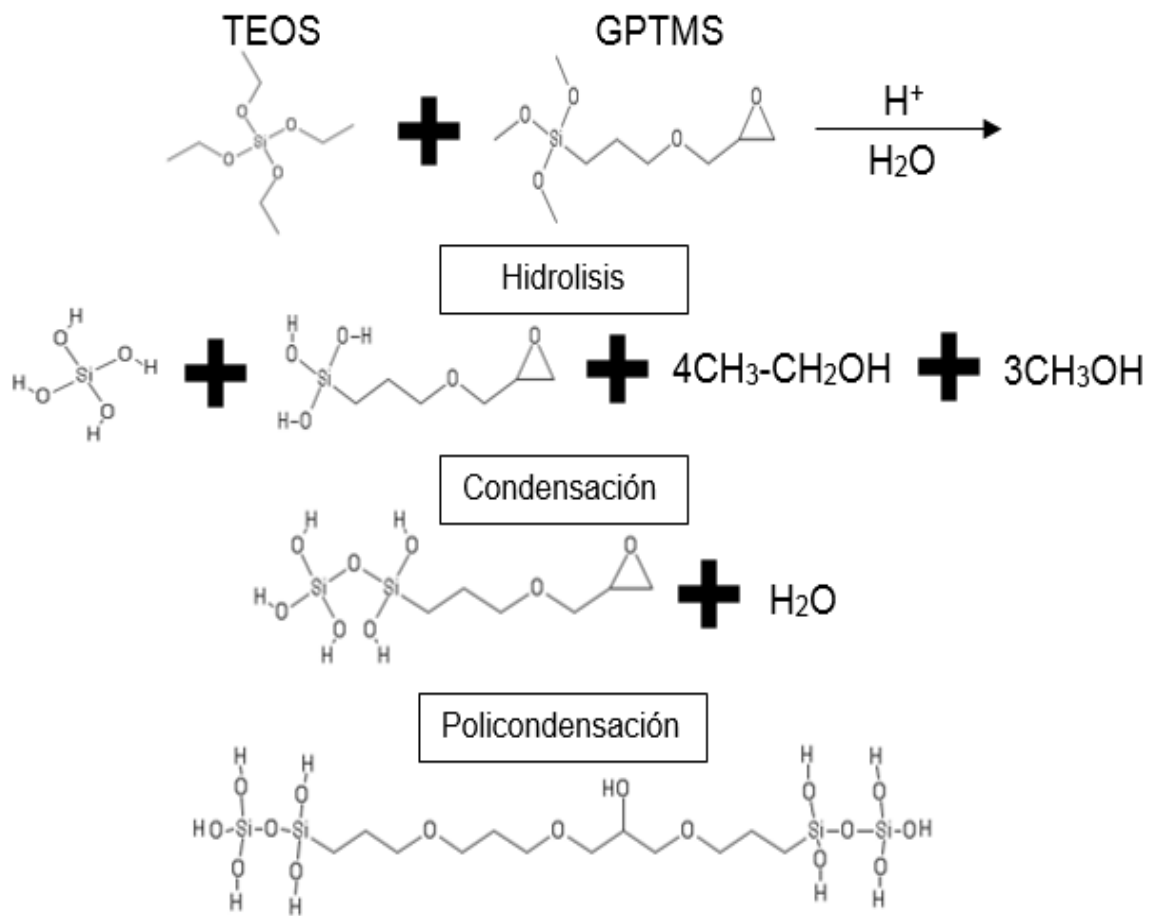


Por otro lado, en la Figura 4.b), se muestra la evolución del pH a través del tiempo. Se presenta un incremento en el valor del pH desde tiempo inicial (pH=3,0) hasta 24 horas (pH=4,0). Después de transcurrido dicho tiempo hay un comportamiento estable para los días subsiguientes. A partir del día 14 se presenta una disminución en pH hasta su valor original y se mantiene constante hasta el final del estudio.

Los comportamientos anteriormente descritos para la viscosidad y el pH, están asociados a las reacciones de hidrólisis y condensación que tienen lugar entre los precursores empleados en el proceso sol-gel. En el primer día de envejecimiento se evidencia un incremento en el valor del pH; que sucede debido a que se da inicio a la reacción de hidrólisis en donde son consumidos iones hidronio del catalizador (ácido acético) para la activación de los precursores TEOS y GPTMS, que forman moléculas parcialmente hidrolizadas llamadas “silanoles” que poseen enlaces Si-O-H [33]. Posteriormente, dos silanoles reaccionan entre sí (o un silanol y un grupo etoxi (OC₂H₅)), dando como resultado un puente de oxígeno o un siloxano (Si-O-Si) y liberando una molécula de agua (o de alcohol) [34]. De forma paralela durante estos 14 primeros días y en menor proporción, silanoles y siloxanos siguen reaccionando para formar monómeros, dímeros, trímeros, trímeros cíclicos y tetraedros de SiO₂ de bajo peso molecular; alcanzando un equilibrio entre la hidrólisis y condensación, razón por la cual aumenta de forma gradual la viscosidad aunque el pH se mantiene estable. Al finalizar el día 14, el valor del pH desciende

como consecuencia de la disminución en la tasa de moléculas hidrolizadas y la liberación de iones hidronio; de igual manera se da inicio a la reacción de policondensación en donde se forman cadenas entrecruzadas de alto peso molecular propiciado la formación de una red densa que le otorga al sol un incremento exponencial en su viscosidad, hasta el día 28 de envejecimiento [35]. El mecanismo de la reacción del proceso sol gel se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Mecanismo de reacción en el proceso sol-gel.



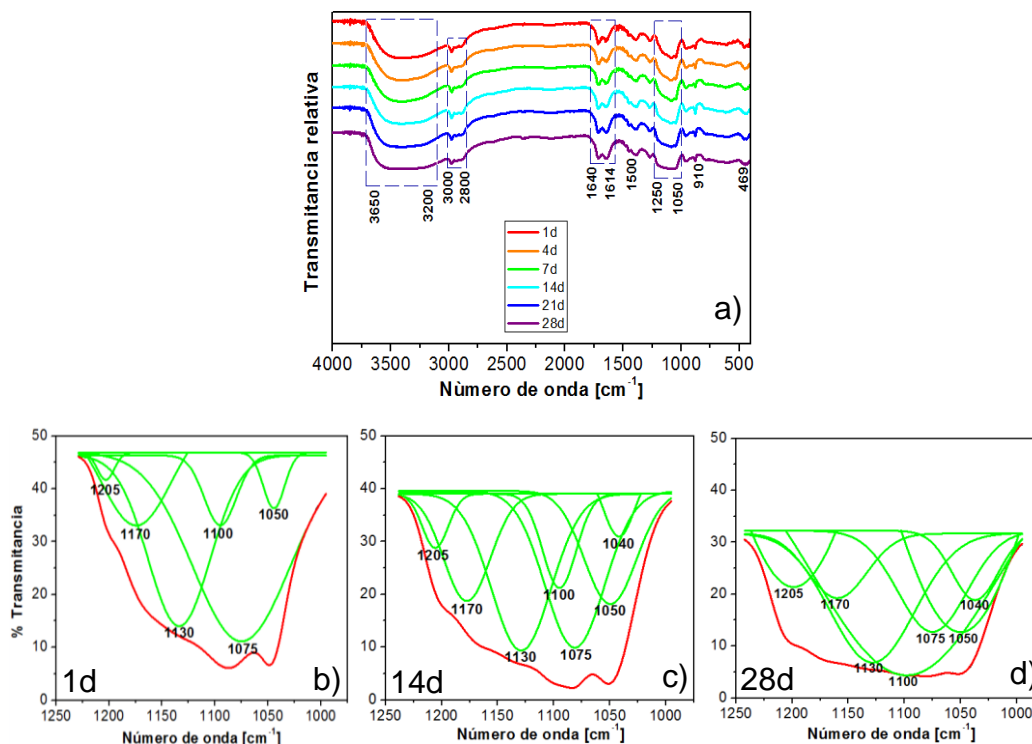
2.2.2. Análisis infrarrojo

En la Figura 6 se presenta el análisis IR de los soles híbridos para diferentes tiempos de envejecimiento. En primer lugar, se identifica una banda asociada a las vibraciones del estiramiento de los enlaces de hidrogeno O-H entre 3650 y 3200 cm^{-1} , asociadas a la presencia del solvente empleado (etanol) y/o agua. La banda perteneciente al enlace H-O-H del agua se encuentra a 1640 cm^{-1} [36].

También se observan dos bandas, una en el intervalo 3000-2800 cm^{-1} y otra en 1500-1300 cm^{-1} características de la tensión y flexión que ocurre en los enlaces C-H de grupos metilo (-CH₃-) y metileno (-CH₂-) respectivamente, presentes en los precursores empleados para el proceso sol-gel (TEOS y GPTMS) [37, 38]. Por otra parte, los enlaces del grupo epoxi que identifican al GPTMS se hacen presentes en la banda centrada en 910 cm^{-1} como consecuencia de la vibración del enlace C-O-C [39].

Con objeto de analizar la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación presentes en los soles, se realizó un análisis de deconvolución en la región de 1250 a 950 cm^{-1} , donde se encuentran bandas del espectro relacionadas con los enlaces que forma el átomo de silicio. Como se observa en la Figura 6(b-d), son apreciables bandas a 1200 y 1170 cm^{-1} que son generadas por las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces Si-OH; también se identifican bandas asociadas a los enlaces Si-O-C del precursor que se encuentran en 1100 y 1080 cm^{-1} . A medida que aumenta el tiempo de envejecimiento se observa como la intensidad de las bandas relacionadas con los enlaces Si-O-C disminuye relativamente con respecto a las bandas asociadas al enlace Si-O-H. Este hecho refleja la hidrólisis de los enlaces presentes en los precursores y la posterior formación de silanoles.

Figura 6. Espectros IR de los soles híbridos para diferentes tiempos de envejecimiento: a) General y b-d) Análisis de la región: 1250-950 cm^{-1}



Para analizar el proceso de condensación se identifica la banda de 1040 cm^{-1} característica de la formación de enlaces Si-O-Si, que están presentes en los siloxanos implicados en la formación de monómeros, dímeros, trímeros, trímeros cíclicos y tetraedros de SiO_2 de bajo peso molecular y al proceso alterno de policondensación que sucede a lo largo de los diferentes tiempos de envejecimiento. Así pues, el aumento en la intensidad de esta banda muestra el grado de entrecruzamiento en la red [40].

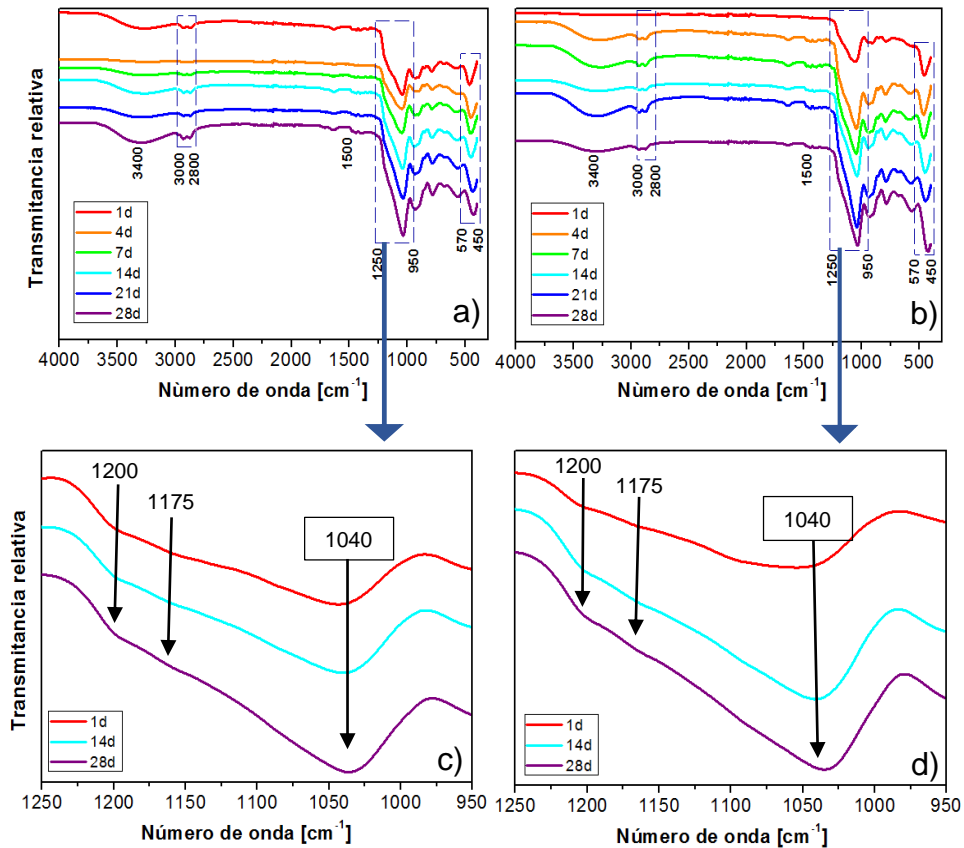
Adicionalmente, la banda de 1050 cm^{-1} es propia de la vibración de los enlaces O-C-C y C-O + C-C asociadas al grupo alcóxido de los precursores y del solvente (etanol) [41].

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS

2.3.1. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

En la Figura 7.a) y 7.b) se muestran los espectros IR superficiales de los recubrimientos híbridos monocapa y bicapa depositados sobre el material base para diferentes tiempos de envejecimiento, respectivamente. Se aprecia una banda a 3400cm^{-1} con baja intensidad, indicando la presencia de enlaces O-H pertenecientes a los grupos silanol que no condensaron [42]. Además, se observan bandas residuales a 3000 a 2800cm^{-1} y 1500 a 1300cm^{-1} , características en los grupos metilo ($-\text{CH}_3-$) y metileno ($-\text{CH}_2-$) presentes en los precursores empleados (TEOS y GPTMS), indicando la presencia de los precursores no hidrolizados.

Figura 7. Espectros IR de los recubrimientos híbridos y Análisis en la región 1250 a 950cm^{-1} para diferentes tiempos de envejecimiento: a,c) Monocapa y b,d) Bicapa.



Por medio de un análisis de la región de 1250 a 950 cm^{-1} se identificaron de nuevo las bandas de 1200 y 1170 cm^{-1} que están relacionadas con los enlaces Si-OH; sin embargo, la banda de absorción que presenta intensidad predominante es la de 1040 cm^{-1} que hace referencia a la presencia de enlaces Si-O-Si. Se observa que su intensidad incrementa con el tiempo de envejecimiento y el número de capas depositadas sobre el material base, indicando un mayor grado de condensación y riqueza en SiO_2 en los recubrimientos híbridos al variar ambos parámetros [43]. Así mismo se observan las bandas relacionadas con la vibración de la estructura SiO_4 a 570 y 450 cm^{-1} [44].

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 8 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos híbridos monocapa y bicapa depositados sobre la aleación Ti-6Al-4V ELI con diferentes tiempos de envejecimiento. Se observa que el grado de homogeneidad y continuidad del recubrimiento es directamente proporcional al tiempo de envejecimiento, de tal forma que para el recubrimiento de un día son todavía apreciables, tanto en monocapa como en bicapa, las líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial previa presentes en el material base; y, conforme avanza el tiempo de envejecimiento dichas líneas desaparecen al quedar completamente cubiertas como se observa en los recubrimientos de 28 días. Los resultados anteriormente descritos ocurren debido al avance de las reacciones de hidrólisis y condensación, que ocasionan un aumento gradual en la viscosidad, permitiendo que el recubrimiento tenga un carácter más continuo y uniforme.

Por otro lado, los recubrimientos bicapa demuestran una mayor homogeneidad para el mismo tiempo de envejecimiento, en comparación con los recubrimientos monocapa. Este resultado se confirma en el análisis de la sección transversal mostrado en la Figura 9. Se observa que los dos tipos de recubrimientos (mono y bicapa) son uniformes, continuos y no hay formación de grietas, donde el espesor

está directamente relacionado con el envejecimiento, teniendo así mayores espesores con tiempos más largos, También se encuentra que los recubrimientos bicapa presentan un mayor espesor que los monocapa.

Figura 8. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos híbridos mono y bicapa para diferentes tiempos de envejecimiento.

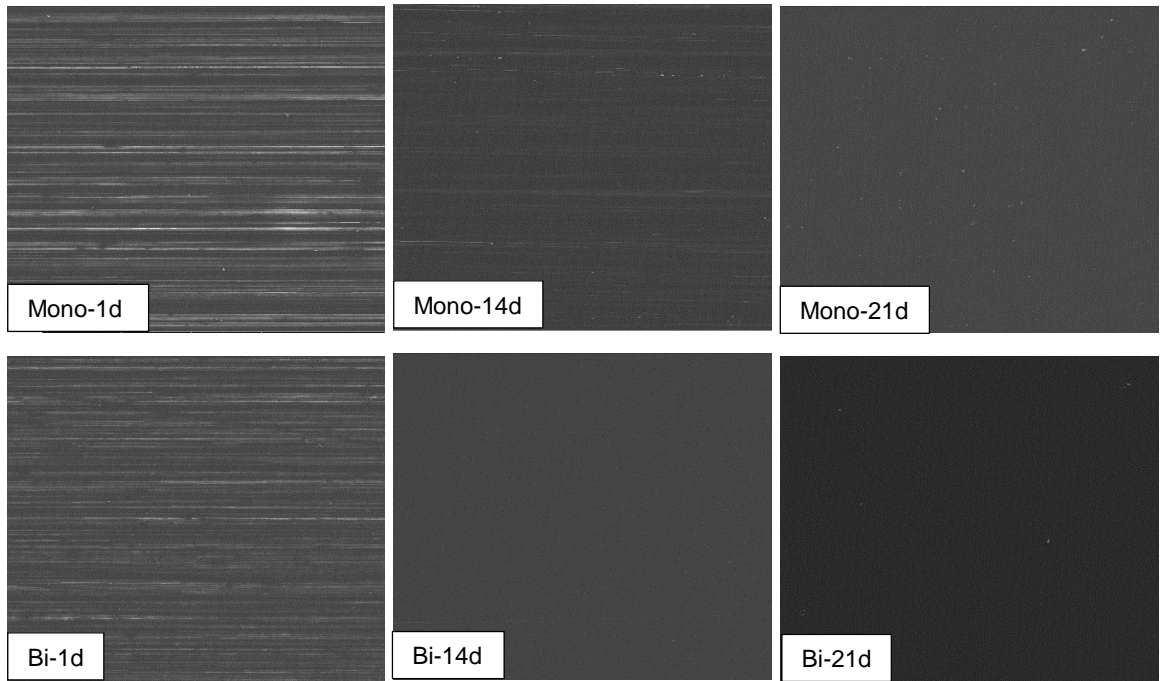
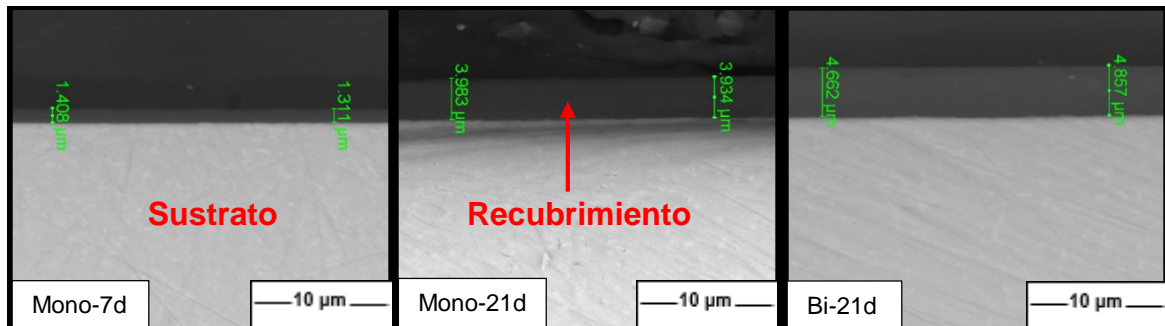


Figura 9. Micrografías electrónicas transversales (BSE) de los recubrimientos híbridos.



2.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS

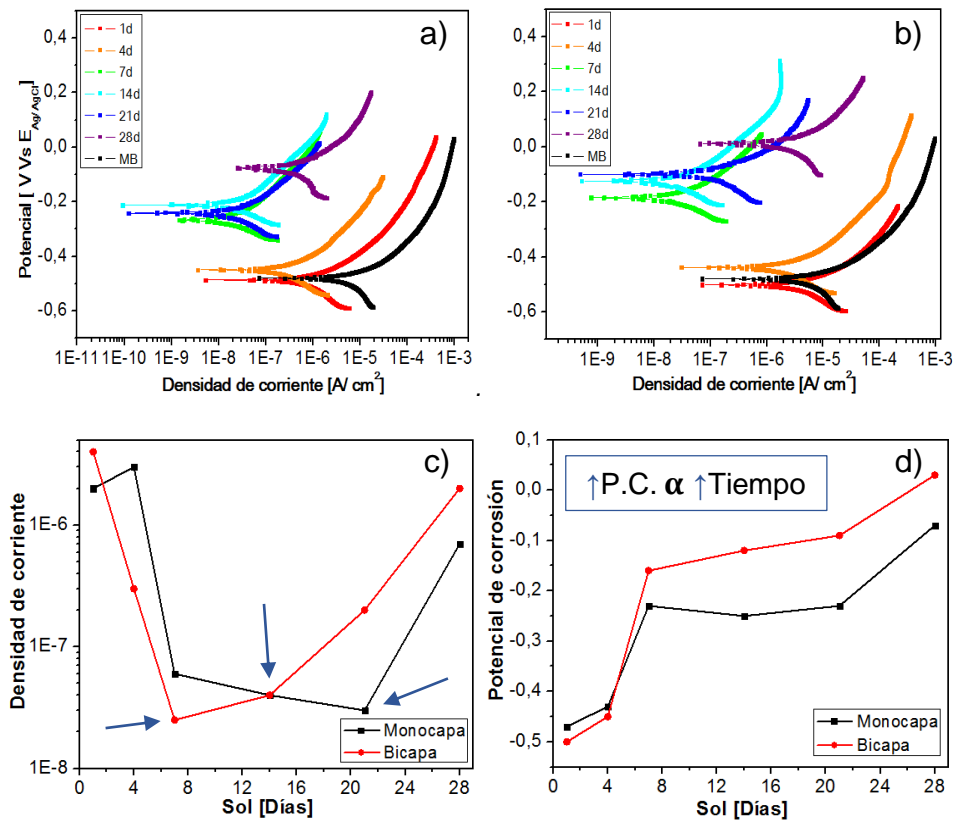
2.4.1. Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 10.a) y 10.b) se muestran las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa respectivamente, con respecto al material base para diferentes tiempos de envejecimiento después de una hora de inmersión en solución Hank. Se aprecia que tanto los recubrimientos monocapa como bicapa preparados con tiempos de envejecimiento iguales a 1 y 4 días, no mejoran apreciablemente el comportamiento electroquímico de la aleación Ti-6Al-4V ELI frente a la corrosión, presentando una curva de polarización similar al material desnudo. Sin embargo, para tiempos de envejecimiento por encima de 7 días y hasta 21 días se muestra una mejoría notable del comportamiento electroquímico de la aleación, disminuyendo las densidades de corriente de hasta 3 órdenes de magnitud en comparación a las del material base, Figura 10.c). Por encima de 21 días se observó que la densidad de corriente aumenta indicando que el recubrimiento sufre algún tipo de deterioro durante el ensayo electroquímico.

También es resaltar el aumento del potencial de corrosión hacia valores más nobles; tanto con el tiempo de envejecimiento como con el número de capas depositadas, Figura 10.d). Este hecho está asociado a un cambio químico en la superficie, debido a la presencia de una barrera rica en sílice de carácter más noble que la aleación desnuda, debido al progreso de las reacciones de hidrólisis y condensación del sol. En este sentido, el potencial de corrosión más noble es observado para el recubrimiento sintetizado con soles híbridos con 28 días de envejecimiento cuyo grado de condensación incrementa de forma acusada el contenido en sílice del sol y, por tanto, aumenta la viscosidad del mismo a la vez que se induce el agrietamiento de las películas depositadas.

Teniendo en cuenta el análisis realizado mediante el ensayo de polarización anódica se encuentran 4 recubrimientos que poseen la menor densidad de corriente registrada, estos son: bicapa de 7 días, monocapa y bicapa (con similares propiedades) de 14 días y monocapa 21 días. Por esta razón son seleccionados para un posterior estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Figura 10. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos híbridos después de 1 hora de inmersión en solución Hank: a) Monocapa, b) Bicapa, c) i_{corr} vs tiempo de envejecimiento y d) E_{corr} vs tiempo de envejecimiento.



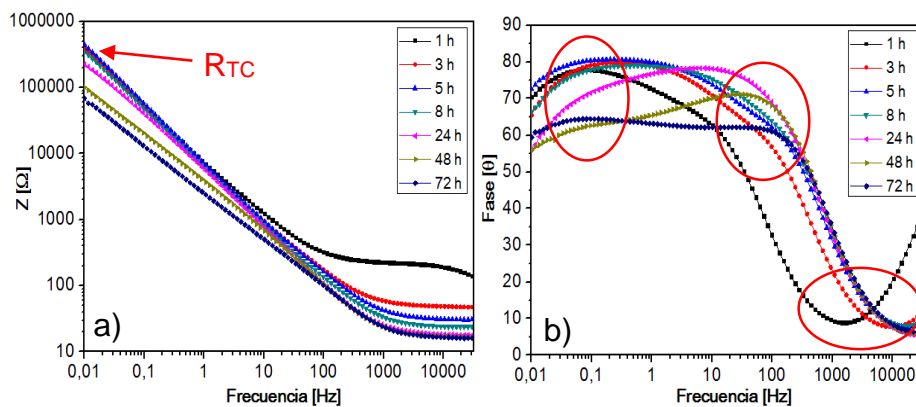
Nota: Los parámetros electroquímicos para el material base son: $i_{corr}=7,5E-5$ y $E_{corr}=-0,53$.

2.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

En la Figuras 11.a) y 11.b) se muestran los diagrama de Bode obtenidos mediante EIE para el recubrimiento bicapa con 7 días de envejecimiento inmerso durante 72 horas en solución Hank a 36°C. La resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) se sitúa inicialmente en valores alrededor de $300000\Omega\cdot cm^2$, Figura 11.a), cercano a

los obtenidos para las primeras horas del material base. Sin embargo, la resistencia del recubrimiento decae conforme avanza el tiempo de inmersión hasta un valor cercano a $60000\Omega\cdot\text{cm}^2$ al final del ensayo. No obstante, se resalta que la resistencia registrada sigue siendo notablemente superior a la del material base para el mismo tiempo de inmersión ($2000\Omega\cdot\text{cm}^2$), mostrando así que después del ensayo el recubrimiento mantiene un notable carácter protector. Por su parte, en el diagrama de Bode para el ángulo de fase, Figura 11.b), se hace evidente la formación de una doble campana solapada durante la primera hora de ensayo, sin embargo, se encontró que a medida que avanza el tiempo de inmersión se presenta un desplazamiento gradual del diagrama hacia frecuencias mayores y ángulos de fase menores, causado por la disminución progresiva de las propiedades frente a la corrosión; sin embargo, después de 72 horas de ensayo hasta ahora se evidencia la leve aparición de nuevas constantes de tiempo, lo cual indica que no hubo formación de productos de corrosión sobre la superficie. En el anexo B se encuentran los diagramas de Nyquist para el recubrimiento bicapa con 7 días de envejecimiento.

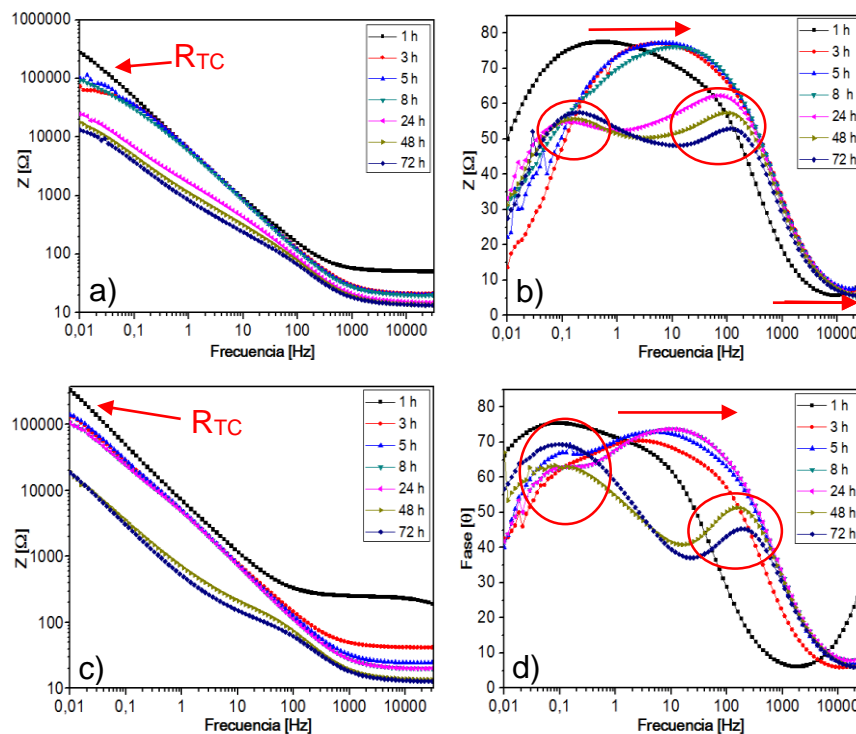
Figura 11. Diagramas de Bode para el recubrimiento bicapa con 7 días de envejecimiento bajo diferentes tiempos de inmersión en solución Hank.



En la Figura 12.a) y 12.c) se presentan los diagrama de Bode “Z vs frecuencia” del recubrimiento monocapa con 14 y 21 días de envejecimiento respectivamente. Se observa que la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) para ambos recubrimientos, está inicialmente en valores cercanos a $200000\Omega\cdot\text{cm}^2$ para la

primera hora. De forma similar a lo observado con el recubrimiento bicapa obtenido para 7 días de envejecimiento el valor de la R_{TC} decae conforme avanza el tiempo de inmersión, hasta un valor cercano a los $11000\Omega\cdot\text{cm}^2$. Por otra parte en los diagramas de “Fase vs frecuencia”, Figura 12.b) y 12.d), se aprecia la presencia de una doble campana solapada durante las primeras 8 horas del ensayo, y después de este tiempo de inmersión, aparecen nuevas constantes y se observa una variación en las presentes, como consecuencia de que se está registrando la respuesta de la doble capa eléctrica (TiO_2 -Material base) y la de la aleación Ti-6Al-4V ELI durante el ensayo; evidenciando que los recubrimientos monocapa de 14 y 21 días de envejecimiento fallan y no mantienen sus propiedades protectoras. Los diagramas de Niquist para los recubrimientos de monocapa de 14 y 21 días se encuentran en el anexo B.

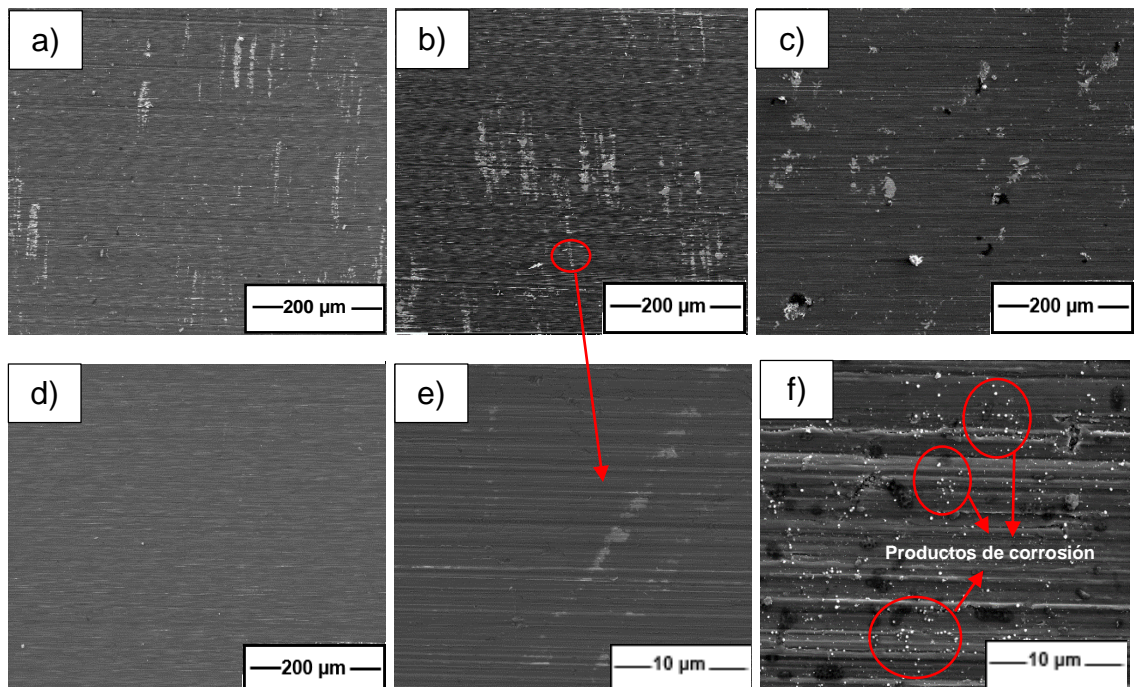
Figura 12. Diagramas de Bode para los recubrimientos: a,b) monocapa 14 días; c,d) monocapa 21 días bajo diferentes tiempos de inmersión en solución Hank.



2.4.3. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 17 se presentan las imágenes correspondientes a las micrografías electrónicas de los recubrimientos híbridos para 7,14 y 21 días de envejecimiento después del ensayo EIE con 3 días de inmersión en solución Hank a 37°C, donde se puede apreciar el estado superficial de los recubrimientos evaluados al terminar el ensayo. Las micrografías presentadas fueron tomadas de un área significativa de la muestra, en donde se refleja el estado de la mayor parte de la superficie.

Figura 13. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos híbridos evaluados por EIE después de 72 horas de inmersión en solución Hank: a) Bicapa 7 días, b,e) Monocapa 14 días y detalle c) Monocapa 21 días, d) repetición Monocapa 14 días, f) Material base sin recubrimiento después del ensayo EIE.



Se observa que los recubrimientos evaluados, Figura 15.a-c), presentan pequeños daños superficiales después del ensayo EIE realizado, sin embargo no se constata la presencia de productos de corrosión en ninguna de las micrografías anteriormente mencionadas a diferencia de lo que se registra para el material base desnudo después de este ensayo, Figura 15.f).

En vista de que las imágenes obtenidas en las micrografías no presentan coherencia con los datos mostrados en la sección 3.4.2, se repitió el ensayo EIE para el recubrimiento monocapa con 14 días de envejecimiento, con el fin de corroborar los resultados obtenidos. En la Figura 15.d), se observa que el recubrimiento monocapa con 14 días de envejecimiento (repetido) permanece inalterado después del ensayo EIE, mostrando que la superficie no sufre ninguna clase de deterioro. Por lo tanto, se establece que los daños superficiales sufridos en los recubrimientos están asociados al tiempo (Aprox. 2 meses) y la forma del almacenamiento de las muestras antes de que se les realizara la microscopia electrónica de barrido. Puesto que el ensayo EIE es agresivo y contribuye al deterioro en las propiedades del recubrimiento, es posible que se presente una pérdida de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato que se puede ver agudizada por la manipulación y el contacto con cualquier superficie antes de ser revisado bajo el microscopio.

3. CONCLUSIONES

- La aleación Ti-6Al-4V ELI sufre corrosión uniforme después de 8 horas de inmersión en medios fisiológicos simulados. Dicha corrosión está asociada a la rotura de la película pasiva de TiO_2 y posiblemente sea de carácter microgalvánico debido a la existencia de una microestructura.
- La síntesis sol-gel con los precursores TEOS-GPTMS permite obtener recubrimientos multicapa homogéneos, continuos y ricos en SiO_2 , los cuales modifican químicamente la superficie recubierta, mejorando su comportamiento electroquímico frente a la corrosión.
- El tiempo de envejecimiento del sol híbrido se presentó como un factor determinante en las características morfológicas del recubrimiento obtenido, de tal forma que a medida que se incrementa dicho parámetro, mayores son el grado de viscosidad del sol y el contenido en sílice de la red lo que permite obtener recubrimientos cada vez más homogéneos, de mayor espesor y protectores. Sin embargo, para tiempos prolongados de envejecimientos este hecho puede originar la pérdida de adhesión y el agrietamiento del recubrimiento sobre el sustrato.
- Se determinó que existe un rango de operación entre 7 y 21 días de envejecimiento, en los que se pueden obtener soles estables y recubrimientos híbridos multicapa uniformes, continuos y sin aparentes signos de agrietamiento. No obstante, el recubrimiento que mejor comportamiento frente a la corrosión mostró fue el sintetizado con dos capas y 7 días de envejecimiento, mostrando que mantiene su carácter protector después de 72 horas de inmersión en el medio de ensayo, sin presentar signos de corrosión en su superficie.

4. RECOMENDACIONES

- Llevar a cabo estudio electroquímico en soluciones fisiológicas simuladas diferentes a la Hank (solución SBF).
- Estudiar el efecto del empleo de pretratamientos superficiales alcalinos (soluciones NaOH) sobre las características morfológicas y electroquímicas de los recubrimientos sintetizados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GIL F. J., GINEBRA M. y PLANELL J. A. Metales y aleaciones para substitutos de tejidos duros. Biomedical VII 1999; 13:73-78.
- [2] CASTRO Y. Tesis doctoral: Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética a partir de suspensiones sol-gel. Universidad Autónoma de Madrid. 2008.
- [3] RODRIGUEZ J., CASTRO L. y del REAL ROMERO J. Los materiales en la ingeniería. Editorial vision net. Madrid. p. 31.
- [4] CLARK A. E. y HENCH L. The influence of superface chemistry on implant interface histology. A theoretical basis for implant materials selection. Journal of Biomedical Materials Research 1976;10:161.
- [5] MATEUS GAVIRIA E. Biometales, Mercado Potencial. Revista Metalactual 2013;26:22-27.
- [6] LUKER H. A. y KUBLI F. Titanium Alloys in Surgical Implants. American Society of Testing and Materials 1983.
- [7] BLACK J. y HASTINGS G. Handbok of Biomaterials Properties. Chapman&Hall. London 1998; 179.
- [8] BOYER R., WELSH G. y COLLINS. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. ASM international. Ohio 1994;165
- [9] ANDRADE M. J., ESTUPIÑAN H. A., PEÑA D. Y. y VÁSQUEZ C. Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH₂PO₄.2H₂O. Scientia et Technica Año XIII 2007;36:215-220.
- [10] TALAVERA JAUME I. D. Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V. Universidad Central De Venezuela. Caracas 2007.
- [11] CARVAJAL y PALACIOS. Implantes oseos y articulares; bases biomecánicas y metalurgicas de los implantes utilizados en cirugia ortopedica y traumatologia. Madrid 1980.

- [12] DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU. Resumen de Salud Pública Aluminio. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Atlanta 2008.
- [13] U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Toxicological profile for vanadium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta 2012.
- [14] HUANG H. H., WU C. P., SUN Y. S., HUANG H. M. y LEE T. H. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of B-type Ti-25Nb-25Zr alloy by electrochemical anodization. *Thin solid films* 2013. Vol. 549:87-92.
- [15] FOJT J., JOSKA L. K. y MÁLEK J. Corrosion behaviour of porous Ti-39Nb alloy for biomedical applications. *Corrosion Science* 2013. Vol. 71:78-83.
- [16] FANGXIA X., XINBO H., SHUNLI C., MIN M. y XUANHUI Q. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti-Mo alloys for biomedical applications. *Electrochimica Acta* 2013. Vol. 105:121-129.
- [17] REAL ACADEMIA DE LA LENGUA ESPAÑOLA. [En línea]. <<http://www.rae.es>> [Citado en 2 de Febrero de 2015].
- [18] YONG L., YILAI J., XIAOKANG L. y ZHENG G. Improving the osteointegration of Ti6Al4V by zeolite MFI coating. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 2015. p. 1-6.
- [19] MOHSENI E., ZALNEZHAD E. y BUSHROA A. R. Comparative investigation of the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V: A review. *International Journal of Adhesion & adhesives* 2014;48:238-257.
- [20] WANG D. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Organic Coatings* 2009;64:327-338.
- [21] ZHENG. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal sol-gel technology* 2010;54:174-8.

- [22] BRINKER J. y SCHERER G. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic press limited. London 1990.
- [23] GARCÍA M. Tesis doctoral: Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales. Instituto Universitario mixto de Tecnología Química. Valencia 2012.
- [24] REYES J. Tesis de postgrado: Aplicación de la técnica Sol-Gel. Universidad de Colima. Mexico 2003.
- [25] HERNANDEZ C., REMOLINA E., CONTRERAS G., PARADA N., COY A. E. y VIEJO F. 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;2(34):251-261.
- [26] VOEVODIN N. Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors. Surface & Coating Technology 2001;140:24-28.
- [27] CONTRERAS G., NIEVES BARRERA C., REMOLINA E., HERNÁNDEZ BARRIOS C., LIU Z., COY A. y VIEJO ABRANTE F. Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS:GPTMS:APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto AA2124-T4/25%SiCp. Rev. LatinAm. Metal, Mat 2015;35(2): 222-236.
- [28] CABALLERO HERNÁNDEZ Y. T. y RONDÓN RINCÓN E. A. Evaluación de la resistencia a la corrosión y la bioactividad de recubrimientos híbridos sol-gel multipaca depositados sobre el acero inoxidable AISI 316L. Universidad Industrial De Santander. Bucaramanga 2014.
- [29] RODRÍGUEZ MONTES J., CASTRO MARTÍNEZ L. y del REAL ROMERO J. Procesos industriales para materiales metálicos. VisionNet. Madrid 2006.
- [30] DYNAMET A CARPENTER COMPANY. Product certification. Washington 2011.
- [31] HENCH L. L. y WEST J. K. The Sol-Gel Process. Chemical Review 1990;90:33-72.

- [32] VARELA CASELIS J. L., REYES CERVANTES E. y RUBIA ROSAS E. Crecimiento en fluido fisiológico simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA sílice-CaO. *Superficies y vacío* 2011;3:92-95.
- [33] GÓMEZ GUZMÁN O., TOSCANO GILES J. A. y RODRÍGUEZ MORALES E. Proceso Sol-Gel. *Cronica naranja. Instituto tecnológico de Querétaro* 2012; 7(27):20-23.
- [34] HENRIQUE FUMES B., RIBEIRO SILVA M., NASCIMENTO ANDRADO F., DOMINGUES NAZAIRO C. E. y MAURO LANÇAS F. Recent advances and future trends in new materials for sample preparation. *Trends in Analytical Chemistry* 2015;71:9-25.
- [35] GUO R., HU C., PAN F., WU H. y JIANG Z. PVA-GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution. *Journal of Membrane Science* 2006;281:454-462.
- [36] AGUILAR H., SERRA J. y GONZÁLEZ P. Structural Study of Sol-gel Silicate Glasses by IR and Raman Spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2009;355:475-480.
- [37] MARTÍNEZ J. R. Mapeo estructural de Sílica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja. *Revista Mexicana de física* 2002;48(2):142-149.
- [38] MAREK N., STANISŁAW S., EDWARD L. y JERZY J. Structural studies of TEOS-tetraethoxytitanate based hybrids. *Optical Materials* 2005;7:1523-1528.
- [39] MOVRE SAPIĆ I., BISTRICIC L., VOLOVSEK V., DANANIC V. y FURIC K. DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2009;72:833-840.
- [40] SILVERSTEIN R. M. y WEBSTER F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley. New York 1996.
- [41] STUART B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Wiley. Sidney 2004.

- [42] REMONILA E. Síntesis, Caracterización y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel dopados con sales de Cerio para la protección contra la corrosión de la aleación Al-Cu-Li AA2050-T8. Tesis de trabajo de investigación. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 2014.
- [43] BELLAMY L. J. The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Chapman and Hall. London 1975.
- [44] HERNANDEZ BARRIOS C. A., REMOLINA E., CONTRERAS G., PARADA N., COY A. y VIEJO F. 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;32(2).

ANEXOS

ANEXO A

Composición de la solución Hank empleada para el desarrollo del presente proyecto.

Tabla 2. Composición de la solución Hank.

Componente	Cantidad [g/L]
NaCl	8
KCl	0,4
CaCl ₂ •2H ₂ O	0,185
Na ₂ HPO ₄ •7H ₂ O	0,032
NaHCO ₃	0,35
C ₆ H ₆ O ₆	1
MgSO ₄ •7H ₂ O	0,2
KH ₂ PO ₄ •H ₂ O	0,088

ANEXO B

Diagramas de Nyquist obtenidos para los recubrimientos estudiados mediante el ensayo EIE después de 72 horas de inmersión en solución Hank a 36°C.

Figura 14. Diagrama de Nyquist obtenido del ensayo EIE con diferentes tiempos de inmersión en solución Hank para los diferentes recubrimientos evaluados: a) Bicapa 7 días, b) Monocapa 14 días y c) Monocapa 21 días.

