

**DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS  
PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE  
BIODUR 108 DE POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE  
IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

**JUAN ALEJANDRO RODRÍGUEZ LÓPEZ**

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

**2016**

**DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS  
PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE  
BIODUR 108 DE POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE  
IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

**JUAN ALEJANDRO RODRÍGUEZ LÓPEZ**

**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director:**

**ANA EMILSE COY ECHEVERRIA**

**Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**Co-director:**

**FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales**

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

**2016**

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a **DIOS**, por guiarme y acompañarme en cada paso dado a lo largo de mi vida universitaria, colmándome de paciencia, sabiduría y fortaleza, bendiciéndome con mis padres **LUZ MARÍA LÓPEZ JAIMES** y **JOSE TOBIAS RODRIGUEZ LEAL** a los cuales les agradezco enormemente su apoyo, fe, fortaleza, confianza y manutención, sin los cuales no hubiera sido posible.

Al Dr. **FERNANDO VIEJO ABRANTE** y a la Dra. **ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA** por la colaboración, paciencia, esfuerzo, dedicación y confianza brindada, quienes con sus conocimientos, experiencias, motivación y mucha paciencia han sido una excelente guía a lo largo del proyecto y en mi formación como investigador. Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de nuevos Materiales (GIMAT), y en especial a las Ingenieras **Laura Marcela Rueda Reyes** y **Claudia Nieves Barrera** mis 'codirectoras' por toda su colaboración y apoyo.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la escuela de Ingeniería Química por la formación brindada. A los técnicos 'Profesores' del laboratorio de procesos de Ingeniería Química, al laboratorio de electroquímica 304 del PTG, al técnico del laboratorio de metalografía de Ingeniería Metalúrgica 'Domingo', a los posgrados de Ingeniería Química, a mis 'Jefes' *Ayleen Acuña* y *Martha Grande*, mis compañeros de trabajo. Todos estos por su disponibilidad, colaboración, constantes visitas y demasiada paciencia. A todas las personas, que de alguna u otra forma me apoyaron y acompañaron 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 LUZ MARÍA LOPEZ Y JOSÉ TOBIAS RODRÍGUEZ por su ESFUERZO, APOYO, PACIENCIA y AMOR. Por ser el motor de mi vida y enseñarme cada día a ser mejor persona.*

*A mis hermanos Y ABUELAS por su apoyo, SAM VA POR TI.*

*A mis "HERMANOS", compañeros, COLEGAS DE VIDA, su amistad sincera y por apoyarme en todo momento.*

*Gracias!!! (Kelly, Luci, Adry, Lau, Silvia, Ana, Jorge, Sahira, Everth, Antonio, Lizz, Pao, Linda, Carito, Javier...)*

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

# TABLA DE CONTENIDO

	PÁG.
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>15</b>
<b>1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE.....</b>	<b>20</b>
1.1.1 Caracterización química.....	21
1.1.2 Caracterización microestructural .....	21
1.1.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión .....	21
<b>1.2 SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA .....</b>	<b>22</b>
<b>1.3 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA .....</b>	<b>23</b>
<b>1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA .</b>	<b>23</b>
1.4.1 Caracterización microestructural .....	23
1.4.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos híbridos barrera .....	24
<b>2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE.....</b>	<b>25</b>
2.1.1 Caracterización química.....	25
2.1.2 Caracterización microestructural .....	25
2.1.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión .....	27
<b>2.2 SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA .....</b>	<b>33</b>

<b>2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA</b>	<b>34</b>
2.3.1 Caracterización microestructural .....	34
2.3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos híbridos barrera .....	37
<b>3. CONCLUSIONES</b> .....	<b>47</b>
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>48</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>49</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>54</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

	PÁG.
<b>Figura 1.</b> Diagrama de la metodología seguida en el proyecto. ....	20
<b>Figura 2.</b> Micrografías de los aceros inoxidable: a y b) Ópticas a 100X, c y d) Electrónicas de Barrido.....	26
<b>Figura 3.</b> Curvas de polarización anódica y parámetros electroquímicos de los aceros inoxidable BioDur 108 y AISI 316L.....	27
<b>Figura 4.</b> Micrografías electrónicas de barrido de las muestras después del ensayo de polarización anódica potenciodinámica. a) BioDur 108 y b) AISI 316L. ....	28
<b>Figura 5.</b> Potencial de circuito abierto de los aceros a) BioDur 108 y b) AISI 316L. ....	29
<b>Figura 6.</b> Diagramas de Bode de a y b) BioDur 108 y c y d) AISI 316L para diferentes tiempos de inmersión. ....	31
<b>Figura 7.</b> Circuitos equivalentes de aceros inoxidable empleados para el ajuste de los diagramas de impedancia del proceso de corrosión. ....	32
<b>Figura 8.</b> Superficies de los aceros después del ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica: a) BioDur 108 y b) AISI 316L. ....	33
<b>Figura 9.</b> Comportamiento del pH para los diferentes tiempos de envejecimientos de los soles híbridos barrera. ....	34

<b>Figura 10.</b> Micrografías electrónicas de barrido de recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa. ....	<b>35</b>
<b>Figura 11.</b> Micrografías electrónicas de barrido de sección transversal de los recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa. ....	<b>36</b>
<b>Figura 12.</b> Curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base y de los recubrimientos a) Monocapa y b) Bicapa a diferentes tiempos de envejecimiento. ....	<b>37</b>
<b>Figura 14.</b> a) $i_{corr}$ vs tiempo de envejecimiento; b) Región de pasivación vs tiempo de envejecimiento.....	<b>38</b>
<b>Figura 15.</b> Potencial de circuito abierto de los recubrimientos híbridos barrera.....	<b>40</b>
<b>Figura 16.</b> Circuitos equivalentes de los recubrimientos híbridos barrera empleados para el ajuste de los diagramas de impedancia del proceso de corrosión. ....	<b>44</b>
<b>Figura 17.</b> Diagramas de Bode de los recubrimientos híbridos barrera de diferentes tiempos de envejecimiento y para diferentes tiempos de inmersión. ....	<b>42</b>
<b>Figura 18.</b> Micrografías electrónicas de barrido de recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa con un tiempo de inmersión de hasta 8 horas en solución Hank´s.....	<b>45</b>
<b>Figura 19.</b> Micrografías electrónicas de barrido detalles de recubrimientos híbridos barrera con un tiempo de inmersión de hasta 8 horas en solución Hank´s a) monocapa 1 día, b) bicapa 28 días.....	<b>46</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>PÁG.</b>
<b>Tabla 2.</b> Composición química elemental (% peso) de los aceros inoxidable. .....	<b>25</b>
<b>Tabla 4.</b> Espesores de los recubrimientos híbridos barrera en función del tiempo de envejecimiento.....	<b>36</b>

## LISTA DE ANEXOS

	<b>PÁG.</b>
<b>Anexo A.</b> Tabla 1. Composición de la solución Hank's empleada en para el desarrollo de la investigación. ....	<b>57</b>
<b>Anexo B.</b> Tabla 3. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para los aceros inoxidables BioDur 108 y AISI 316L a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank's. ....	<b>58</b>
<b>Anexo C.</b> Figura 13. Curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base y de los recubrimientos a diferentes tiempos de envejecimiento. ....	<b>59</b>
<b>Anexo D.</b> Tabla 5. Parámetros electroquímicos $E_{corr}$ , $i_{corr}$ , $E_{pic}$ y región de pasivación de los recubrimientos híbridos barrera. ....	<b>60</b>
<b>Anexo E.</b> Tabla 6. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para los recubrimientos híbridos barrera en función del tiempo de envejecimiento a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank's. ....	<b>61</b>
<b>Anexo F.</b> Figura 20. Curvas de OCP y EIS de los recubrimientos híbridos barrera de 7 días de envejecimiento. ....	<b>63</b>

## RESUMEN

**TÍTULO:** DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE BIODUR 108 DE POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS\*

**AUTOR:** JUAN ALEJANDRO RODRÍGUEZ LÓPEZ

**PALABRAS CLAVE:** Biomateriales, Corrosión, BioDur 108, aceros inoxidable con bajo contenido en Ni, Sol-gel, implantes permanentes, Recubrimientos híbridos, TEOS/GPTMS.

### CONTENIDO:

En el presente estudio se realizó la síntesis de recubrimientos híbridos multicapa barrera por el método sol-gel sobre el acero inoxidable BioDur 108 de potencial uso como biomaterial para la fabricación de implantes ortopédicos. 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 química, microestructural y electroquímicamente el acero inoxidable BioDur 108 y se comparó con el acero inoxidable AISI 316L. Se prepararon soles para el diseño de recubrimientos barrera frente al proceso de corrosión en medios fisiológicos simulados, posteriormente estos soles se depositaron sobre el material base como recubrimientos híbridos barrera, a los cuales se les determinaron sus características morfológicas y electroquímicas, teniendo como variables el número de capas y el tiempo de envejecimiento. Los resultados del presente trabajo confirmaron respecto a la polarización potenciodinámica, que los recubrimientos barrera incrementaron la resistencia a la corrosión del acero BioDur 108, reduciendo la densidad de corriente y aumentando el rango de pasivación significativamente. Por otro lado, fueron evaluados los recubrimientos por medio de ensayos EIE en donde se observó que mantienen su carácter protector después de 8 horas de inmersión en solución Hank's 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 y agrietamiento a causa del sustrato y de los soles híbridos.

---

\*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.

## ABSTRACT

**TITLE:** DESIGN OF HYBRID SOL-GEL COATINGS TEOS-GPTMS BASE FOR PROTECTION AGAINST CORROSION OF STAINLESS BIODUR 108 POTENTIAL APPLICATION IN THE MANUFACTURE OF ORTHOPEDIC IMPLANTS \*

**AUTHORS:** JUAN ALEJANDRO RODRÍGUEZ LÓPEZ

**KEYWORDS:** Biomaterials, Corrosion, BioDur 108, Stainless steels with low Ni content, Sol-gel, permanent implants, hybrid coatings, TEOS / GPTMS.

### CONTENTS:

In the present study the synthesis of hybrid multilayer barrier coatings by the sol-gel on 108 stainless steel BioDur potential use as biomaterial for the manufacture of orthopedic implants method was performed. The synthesis was performed from a mixture of inorganic precursor, TEOS, and organic GPTMS, using ethanol as solvent and acetic acid as catalyst means. First, chemical, microstructural and electrochemically BioDur 108 stainless steel was characterized and compared with stainless steel AISI 316L. Soles for designing barrier coatings against corrosion process in simulated physiological media were prepared, then these sols were deposited on the base material as hybrid barrier coatings, to which were determined morphological and electrochemical characteristics, having as variables the number layer and the aging time. The results of this study confirmed the potentiodynamic polarization respect to which barrier coatings increased the corrosion resistance of steel BioDur 108, reducing the current density and significantly increasing the range of passivation. Furthermore, the coatings were evaluated by tests EIE where noted that maintain their protective function after 8 hours immersion in 36 ° C solution Hank'sa and improve the properties of the alloy against corrosion, however the micrographs taken after the test show that the coatings have adhesion and cracking problems because the substrate and hybrid sols.

---

\*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.

## INTRODUCCIÓN

Los implantes ortopédicos metálicos son dispositivos que se diseñan para sustituir, reparar y/o estabilizar el tejido óseo en el cuerpo humano. Estos se pueden clasificar, según el periodo de tiempo que deben mantener su funcionalidad, en permanentes (10–15 años) como implantes de cadera, o temporales (aproximadamente 1 año) como instrumentos de fijación ósea (clavos, placas, tornillos) [1–3].

Como principales características mecánicas, los implantes ortopédicos de cadera deben tener alta resistencia a la tensión y a la fatiga para resistir los esfuerzos de carga a los que van a estar sometidos. Adicional a esto, el material implantado debe poseer una alta resistencia a la corrosión debido a que la agresividad del medio biológico puede generar la liberación de iones metálicos del implante, ocasionando reacciones adversas en el organismo que lo contiene [3].

Entre los biomateriales metálicos más empleados para la fabricación de este tipo de implantes se encuentran el titanio y sus aleaciones, las aleaciones de Co-Cr y los aceros inoxidable austeníticos. Dentro de estos últimos, el acero AISI 316L es el implante metálico más empleado en países como Colombia ya que, además de poseer buenas propiedades mecánicas y aceptable biocompatibilidad, su costo es relativamente bajo comparado con las demás aleaciones, lo que permite mayor asequibilidad para pacientes de escasos recursos económicos [4]. Adicionalmente, presenta alta resistencia a la corrosión generalizada en la mayoría de medios a los que se encuentra expuesto [5]. Sin embargo, en los medios fisiológicos es susceptible de sufrir corrosión localizada, lo que genera liberación de iones metálicos como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , y  $\text{Fe}^{2+}$ , que pueden afectar la salud del paciente. En este sentido, es sabido que el níquel, además de ser un metal muy costoso, es considerado un agente altamente nocivo para la salud, ya que produce citotoxicidad

en las células adyacentes, lo que conlleva desde la generación de graves alergias en la piel hasta la formación de diferentes tipos de cáncer [5,6].

Por este motivo, se están evaluando nuevos aceros inoxidable austeníticos con bajo contenido de níquel, o incluso sin la presencia de este elemento, para ser usado como biomaterial. Estos nuevos aceros inoxidable presentan buenas propiedades mecánicas, mejor biocompatibilidad y una reducción en costo de alrededor de un 25% [7]. Sin embargo, no es claro el impacto y las implicaciones que pueda llegar a tener el cambio de composición del acero en su resistencia a la corrosión. Por esta razón, surge la necesidad de diseñar un recubrimiento que no sólo proteja a la aleación contra la corrosión, sino que logre que sea inerte ante el entorno fisiológico.

En este sentido, uno de los métodos más promisorios, es el diseño de recubrimientos protectores por la técnica sol-gel. En su método de síntesis se parte de precursores moleculares disueltos en un solvente de bajo peso molecular que genera una suspensión coloidal (sol), que mediante reacciones de hidrólisis y condensación da lugar a una red de estructuras poliméricas de mayor viscosidad (gel) [8,9].

Dependiendo del tipo de precursor utilizado en la síntesis del recubrimiento, estos pueden ser de tipo inorgánico y orgánico. 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 [9]. Entre los alcóxidos metálicos más conocidos se encuentran los alcóxidos de silicio (alcoxisilanos), principalmente el tetraetoxisilano (TEOS). Este precursor, empleado convencionalmente para la síntesis de películas, membranas o cápsulas de sílice [10], tiene baja toxicidad, alto

grado de pureza a un precio relativamente bajo y una velocidad de reacción comparativamente lenta y controlable en relación con otros precursores [11,12]. Los recubrimientos obtenidos a partir de este tipo de precursores inorgánicos poseen alta resistencia a la corrosión y buen grado de adhesión al sustrato metálico. Sin embargo, presentan elevada fragilidad y tendencia al agrietamiento, impidiendo obtener películas de elevado espesor [13]. Además, para alcanzar sus propiedades características necesitan elevadas temperaturas de curado (500-600°C) [14].

Por otro lado, se encuentran los precursores de películas orgánicas principalmente los organoalcoxisilanos, que dan lugar a compuestos de fórmula es  $R'Si(OR)_n-1$ . Estos precursores presentan un intercambio de un grupo alcóxido (OR) con un grupo funcional orgánico (R'), que pueden ser del tipo amino, vinilo, metacrilato y epoxi [15]. Dentro de éstos, uno de los más utilizados es el glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS), ya que la polimerización del grupo funcional (epoxi) permite aumentar el grado de entrecruzamiento de la red, dando lugar a películas con mayor densidad y flexibilidad, disminuyendo en gran medida el agrietamiento, y favoreciendo la obtención de recubrimientos de mayor espesor e incluso el diseño de recubrimientos multicapa. Otra de las grandes ventajas es que su presencia reduce la temperatura de curado de los recubrimientos por debajo de 150°C. Sin embargo, su mayor desventaja es su bajo grado de adhesión al sustrato metálico [15,16].

Atendiendo las ventajas y limitaciones que presentan los recubrimientos obtenidos a partir de cada precursor, se han desarrollado recubrimientos híbridos que se sintetizan a partir de precursores inorgánicos y orgánicos, que combinan la gran resistencia a la corrosión y adhesión que favorecen los precursores inorgánicos, con la flexibilidad de los precursores orgánicos; de esta forma, se pueden obtener

recubrimientos libres de agrietamiento que posean un excelente desempeño como película barrera [17].

Son varias las investigaciones que se han realizado en torno a los recubrimientos híbridos, no sólo para mejorar la resistencia a la corrosión [19-21], sino para aumentar la bioactividad [22,23], el desgaste [3], generar superficies autolimpiables [8], etc. En el primer caso, dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), se ha venido investigando recubrimientos híbridos con base en el sistema TEOS-GPTMS que mejoren la resistencia a la corrosión de diferentes tipos de materiales metálicos [24-28]. Dentro de las conclusiones a las que se ha llegado, y que están en concordancia con las deducidas por otros investigadores se encuentran las siguientes: i) los recubrimientos híbridos sol-gel pueden presentar excelente adhesión al sustrato metálico debido a la formación de una unión química covalente con el metal [24]; ii) el tipo de sustrato y su reactividad superficial, así como su microestructura afectan, no sólo el grado de adhesión, sino la homogeneidad del recubrimiento, por lo que, es importante conocer el tipo de material a recubrir [25,26]; iii) características tales como flexibilidad, densidad y grado de hidrofobicidad del recubrimiento dependen del tipo de precursor y la relación molar (inorgánico/orgánico) empleados en el sol [24], iv) el tiempo de envejecimiento en el que tienen lugar las reacciones de hidrólisis y condensación, es una variable importante a tener en cuenta, ya que su selección óptima permitirá obtener recubrimientos homogéneos, adherentes y libres de agrietamiento [24-26].

Con base en las anteriores premisas, el presente trabajo plantea estudiar las consecuencias de la reducción de Ni en los aceros inoxidables austeníticos con respecto a la resistencia a la corrosión en medios fisiológicos simulados y el desarrollo de recubrimientos híbridos barrera TEOS-GPTMS por la técnica sol-gel,

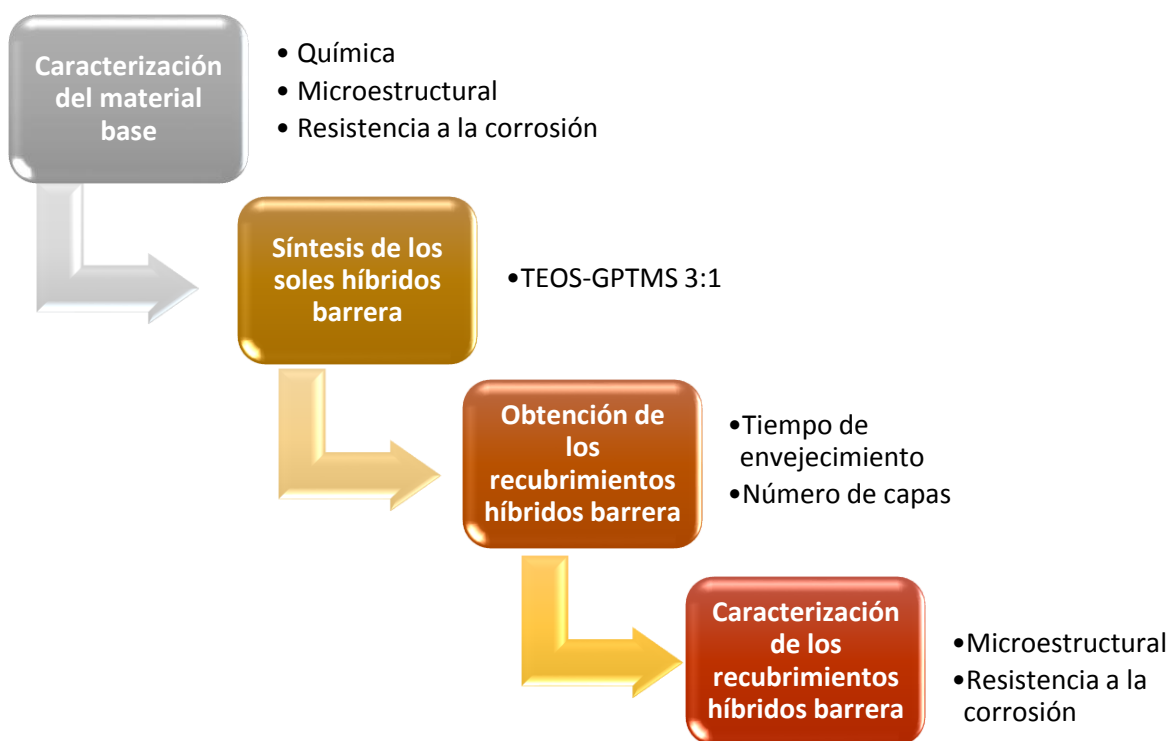
sobre sustratos de acero inoxidable austeníticos con bajo contenido de Ni. Se espera obtener un recubrimiento libre de agrietamiento y con buenas propiedades contra la corrosión en medios fisiológicos simulados.

Es de aclarar que el presente trabajo es la primera etapa de un proyecto de mayor envergadura en el cual el recubrimiento barrera servirá 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, hecho indispensable para promover y facilitar el crecimiento de tejido óseo en la superficie del material del implante [14,18, 28].

## 1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

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

**Figura 1.** Diagrama de la metodología seguida en el proyecto.



### 1.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

El material objeto de estudio para esta investigación fue el acero inoxidable BioDur 108 proporcionado por la empresa Carpenter Technology Corporation, (U.S.A.).

**1.1.1 Caracterización química.** La composición química elemental del acero, en porcentaje en peso, fue determinada mediante espectrometría de emisión óptica (OES) empleando el equipo Q4 TasmanBruker elemental GmbH D-47546 Kalkar, utilizando el método de hierro global con un electrodo de hierro y atmósfera de argón.

**1.1.2 Caracterización microestructural.** Para la caracterización microestructural se preparó previamente una muestra de acero por medio de un desbaste gradual con papel de carburo de silicio con granulometría desde P80 hasta P1500 y, posteriormente, se pulió con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  hasta lograr una superficie especular. Con el objeto de revelar la microestructura de la aleación, la muestra fue atacada electrolíticamente con una solución de ácido oxálico. El análisis microestructural se realizó mediante microscopía óptica (OM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), usando el microscopio óptico GX71 y el Quanta FEG650 ambiental, respectivamente. Este último cuenta con dos detectores, uno de dispersión de energía de rayos X (EDX) que permite un análisis elemental semicuantitativo y cualitativo a nivel microestructural, y un detector de electrones retrodispersados (BSE) que permite el análisis de superficies mediante contraste de número atómico promedio de las fases presentes.

**1.1.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión.** Se evaluó la resistencia a la corrosión del acero utilizando las técnicas de polarización anódica potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). 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 evaluar, que contaba con un área de exposición de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$  para cada ensayo.

La solución empleada como medio electrolítico fue la solución Hank's, a  $37\pm 3^{\circ}\text{C}$  que simula los fluidos fisiológicos y cuya composición se presenta en el Anexo A.

Para las mediciones de los dos tipos de ensayos se dejó evolucionar el sistema por un tiempo de una hora, con objeto de alcanzar su estabilización, tiempo durante el cual fue monitoreado el potencial de circuito abierto (OCP). Para el ensayo de polarización potenciodinámica se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde  $-100\text{ mV}$  hasta  $2000\text{ mV}$  con respecto al OCP, con una velocidad de barrido de  $0,3\text{ mV/s}$  y una densidad de corriente límite de  $1\text{ mA/cm}^2$ . A partir de este ensayo se obtuvieron los parámetros electroquímicos característicos de un proceso de corrosión: potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), potencial de ruptura o picadura ( $E_{pic}$ ) y densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). Para el ensayo de EIS se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre  $0,01\text{ Hz}$  y  $300\text{ kHz}$  con una amplitud de  $10\text{ mV}$  respecto al OCP. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo de inmersión con una duración máxima de 8 horas. Adicionalmente, se analizó el estado superficial de las muestras después de haber sido sometido a los ensayos de corrosión, por medio de SEM- EDX (ver sección 1.1.2), con objeto de comprender su mecanismo de corrosión.

Para efectos comparativos y de referencia se realizó el estudio del acero inoxidable AISI 316L suministrado por la empresa Imporinox S.A. (Cali).

## **1.2 SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA**

La síntesis de los soles híbridos barrera se realizó a partir de la mezcla de los precursores inorgánico y orgánico tetraetoxisilano (TEOS) y 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS), respectivamente. La relación molar manejada

entre estos dos precursores fue TEOS/GPTMS 3:1, utilizando como solvente etanol y ácido acético como catalizador de las reacciones de hidrólisis y condensación [29].

### **1.3 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA**

Previo a la deposición de los recubrimientos híbridos se realizó la preparación superficial de las muestras del material base. Para ello las muestras del acero fueron desbastadas gradualmente con papel de carburo de silicio con una granulometría desde P80 hasta P1200, posteriormente limpiadas con etanol y secadas con aire caliente. Las variables de estudio para la deposición de los recubrimientos híbridos fueron el tiempo de envejecimiento de los soles híbridos (hasta por 28 días) y el número de capas depositadas sobre la superficie del material (monocapa y bicapa).

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, dejando las muestras inmersas en el sol durante 120 segundos tanto para los recubrimientos monocapa como bicapa. El tiempo de deposición entre capas fue de 60 segundos; posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 60°C por 24 horas, buscando el curado del recubrimiento [30].

### **1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA**

**1.4.1 Caracterización microestructural.** La caracterización morfológica y microestructural de los recubrimientos se realizó mediante SEM-EDX (ver sección 1.1.2).

**1.4.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos híbridos barrera.** Para evaluar el grado de protección frente al fenómeno de corrosión que presentaron los recubrimientos barrera, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica y de espectroscopia de impedancia electroquímica, empleando el mismo sistema con el que se evaluó el material base en su caracterización (ver sección 1.1.3).

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

**2.1.1 Caracterización química.** En la Tabla 2 se muestra la composición química elemental, en porcentaje en peso, del acero inoxidable BioDur 108, empleado en la investigación, y el acero inoxidable AISI 316L de referencia para efecto de comparación, determinados mediante espectrometría de emisión óptica. Se puede observar que existen diferencias significativas en algunos elementos de aleación principalmente Ni, Mn, N, Mo y en menor proporción en Cr. En cuanto al Ni, considerado elemento nocivo para la salud [1], el acero inoxidable BioDur 108 está virtualmente libre de éste (0,01% en peso), pero para mantener su estructura austenítica contiene mayor porcentaje en peso de Mn (22,46%) y N (0,89%) [31]; por otro lado se aprecia una reducción importante en el contenido de Mo (0,75% en peso).

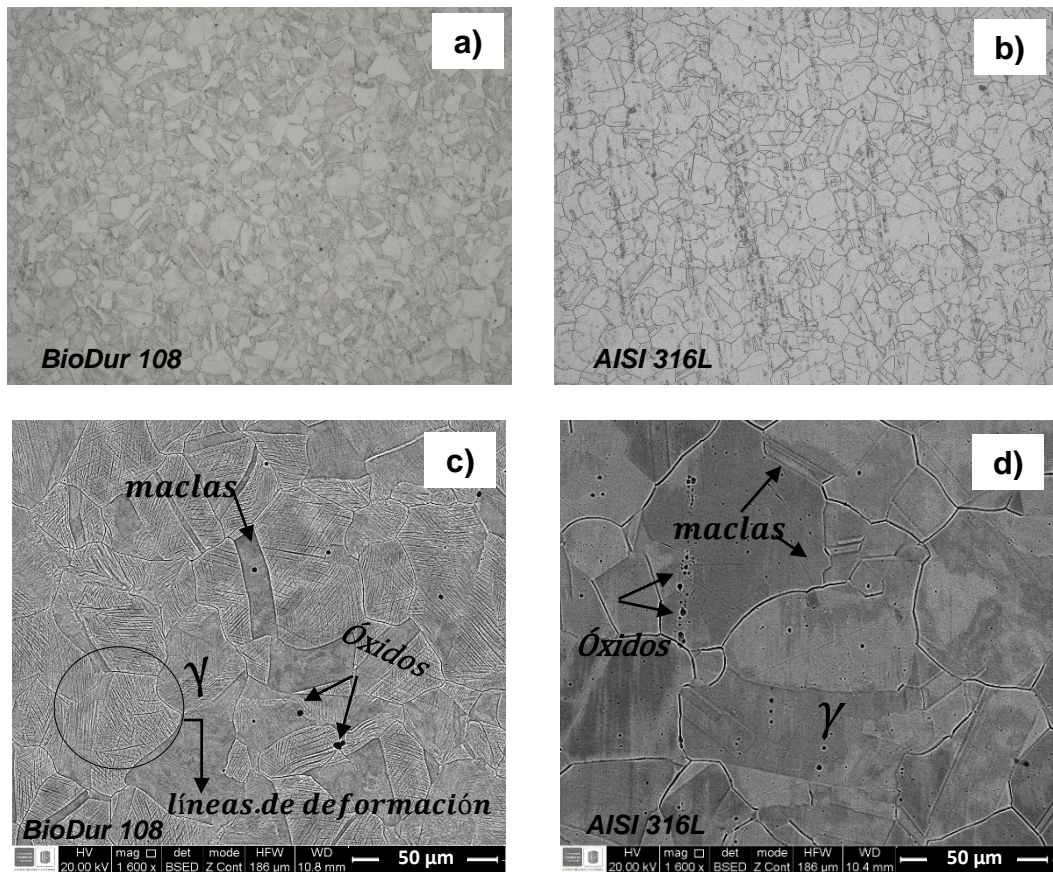
**Tabla 2.** Composición química elemental (% peso) de los aceros inoxidables.

ACERO	%Ni	%Mn	%N	%Mo	%Cr	%Si	%C	%S	%P	%Fe
BioDur 108	0,01	22,46	0,89	0,75	20,60	0,36	0,04	<0,15	<0,01	Balance
AISI 316L	10,70	1,20	--	2,20	17,10	0,40	0,02	0,02	0,02	Balance

**2.1.2 Caracterización microestructural.** La Figura 2 muestra las micrografías ópticas y electrónicas de barrido de ambos aceros inoxidables en las que se puede observar que los dos aceros presentan una microestructura constituida por granos austeníticos y maclas, característicos de este tipo de aleaciones, y presencia de inclusiones no metálicas, principalmente óxidos;

se puede apreciar en las micrográficas ópticas que los dos aceros presentan un tamaño de grano fino con un índice entre 6-7 aproximadamente (Figura 2a y 2b). La única diferencia significativa se observa en las micrográficas electrónicas de barrido, en las que se aprecia que el BioDur 108 presenta acumulación de líneas de deformación (Figura 2c), lo que pone de manifiesto que, a diferencia del AISI 316L (Figura 2d), este acero sufrió procesos de deformación en frío durante su proceso de fabricación.

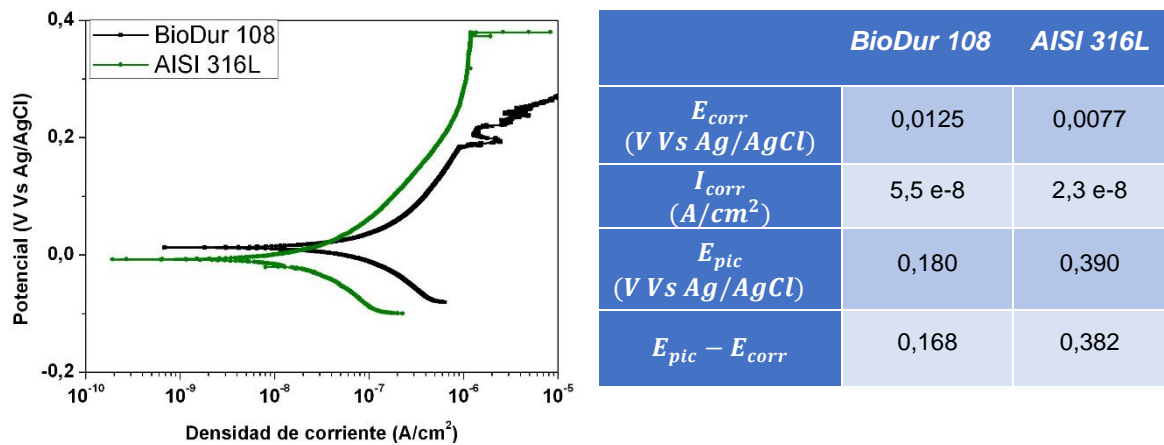
**Figura 2.** Micrográficas de los aceros inoxidable: a y b) Ópticas a 100X, c y d) Electrónicas de Barrido.



**2.1.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión.** La Figura 3 muestra las curvas de polarización anódica potenciodinámica y los parámetros electroquímicos

de los dos aceros después de una hora de inmersión en solución Hank's a  $37\pm 3^\circ\text{C}$ . Se puede observar que los potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) son similares para ambos aceros; sin embargo, la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) es mayor para el acero BioDur 108, lo que indica que este acero presenta una mayor cinética de corrosión en el medio evaluado.

**Figura 3.** Curvas de polarización anódica y parámetros electroquímicos de los aceros inoxidable BioDur 108 y AISI 316L.

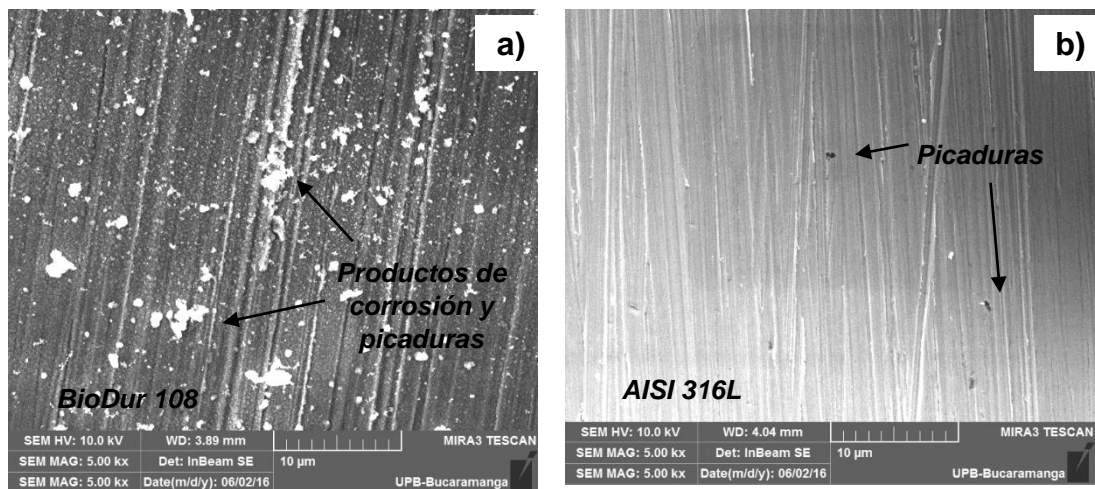


En líneas generales, los resultados de polarización anódica mostrados permiten deducir que el acero BioDur 108 presenta mayor tendencia a sufrir ataque localizado por picadura que el acero AISI 316L debido a la presencia de Cl del medio evaluado, lo que está relacionado con la reducción de la cantidad de molibdeno (elemento estabilizador de la capa pasiva) y níquel en su composición, de tal forma que si la capa pasiva se rompe, el material tiene mayor tendencia a continuar este ataque localizado [33]. En relación con el potencial de picadura ( $E_{pic}$ ) el BioDur 108 presenta un valor menor que el AISI 316L dando como resultado un menor rango de pasivación ( $E_{pic} - E_{corr}$ ). Además, una vez picado, este acero presenta fluctuaciones de corriente cuando se incrementa el potencial, lo que está relacionado con la formación y repasivación de las picaduras ya formadas. Según la bibliografía, la presencia de nitrógeno como elemento de aleación ralentiza el

crecimiento de la picadura debido a la formación de iones amonio, que incrementan el pH en la zona localizada de ataque, disminuyendo de esta forma el ataque [7].

Finalmente, las muestras evaluadas fueron analizadas mediante SEM cuyos resultados se muestran en la Figura 4. Se puede observar que el BioDur 108 (Figura 4a) presenta en su superficie gran cantidad de productos de corrosión (zonas blancas), resultado del severo ataque localizado sufrido por este acero en el medio evaluado, mientras que el acero AISI 316L (Figura 4b) sólo presenta algunas picaduras aisladas sobre su superficie.

**Figura 4.** Micrografías electrónicas de barrido de las muestras después del ensayo de polarización anódica potenciodinámica. a) BioDur 108 y b) AISI 316L.

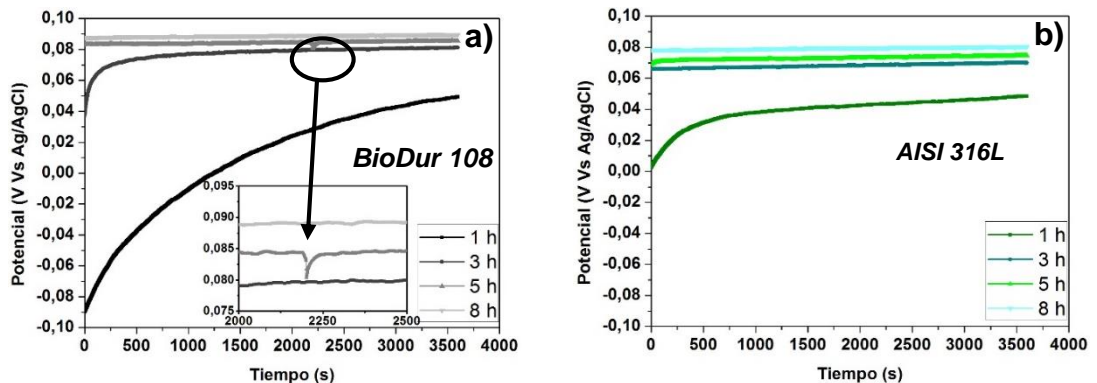


Por otra parte, en las Figuras 5 a) y b) se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) registrado para diferentes tiempos de inmersión. Se puede observar que en el caso del BioDur 108, el potencial incrementa con el tiempo hasta las ocho horas de inmersión donde ya es estable entre los 0,08 y 0,09 V, comportamiento que se podría asociar a que el acero reacciona con el oxígeno del medio evaluado,

y con el tiempo se hace más noble. También se puede apreciar, que a las cinco horas de inmersión y cerca de 2200 s de registro del OCP, hay una variación ligera de potencial (pico invertido) asociado a la formación y repasivación de picaduras.

En el caso del acero AISI 316L, éste presenta un comportamiento similar al BioDur 108, sólo que la estabilización la alcanza a tiempos más cortos y el valor de OCP, se encuentra estabilizado alrededor de 0,07 V.

**Figura 5.** Potencial de circuito abierto de los aceros a) BioDur 108 y b) AISI 316L.

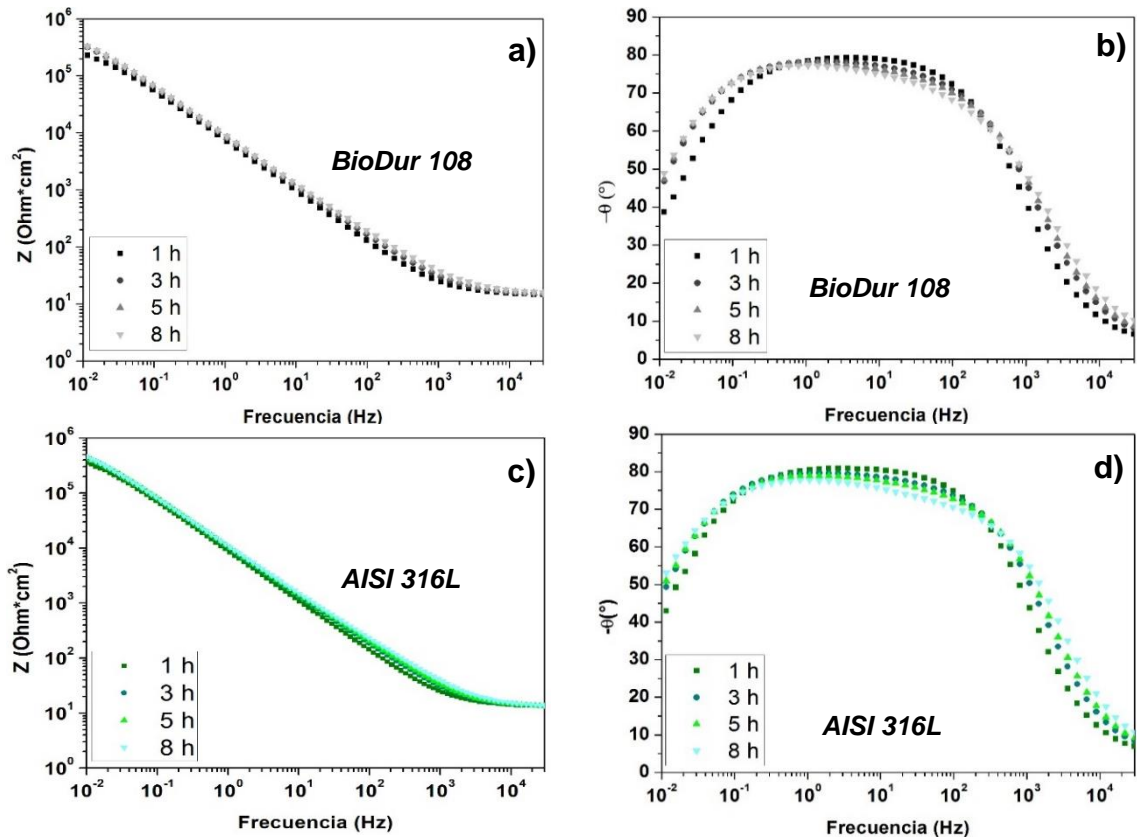


Finalmente, con relación al ensayo de EIS en la Figura 6 a) y b) se muestran los diagramas de Bode de los aceros evaluados a diferentes tiempos de inmersión de hasta 8 horas en solución Hank´s a  $37\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Se observa, en el caso del BioDur 108, que la impedancia total en la primera hora de inmersión se encuentra alrededor de  $240.000 \Omega * \text{cm}^2$  y, a partir de las tres horas, incrementa ligeramente alcanzando, a las 8 horas de inmersión, valores cercanos a  $360.000 \Omega * \text{cm}^2$ . En el caso del AISI 316L el comportamiento con el tiempo es muy similar al mostrado por el BioDur 108, sólo que en este caso, para la primera hora de inmersión, se alcanza una impedancia total cercana a  $360.000 \Omega * \text{cm}^2$  y a partir de las tres horas y hasta las ocho horas, los valores se encuentran alrededor de  $460.000 \Omega * \text{cm}^2$ , lo que corrobora los resultados obtenidos mediante polarización anódica, donde se

evidenció que el BioDur 108 presenta una menor resistencia a la corrosión en el medio evaluado.

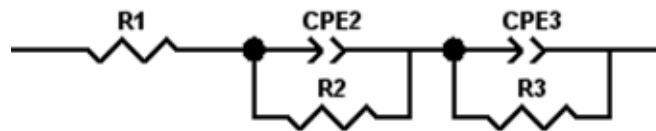
Por su parte, en los diagramas de ángulo de fase, Figuras 6 c) y d), se evidencia para los dos aceros la formación de una doble campana solapada entre frecuencias de 0,01 y 1.000 Hz aproximadamente, lo cual sugiere que cada material posee dos constantes de tiempo. La primera constante corresponde a la resistencia de 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 interfase metal-solución; y la segunda constante que está asociada a la difusión de los iones presentes en el electrolito, que atraviesan la doble capa eléctrica [20].

**Figura 6.** Diagramas de Bode de a y b) BioDur 108 y c y d) AISI 316L para diferentes tiempos de inmersión.



La simulación del proceso de corrosión se realizó mediante circuitos equivalentes del sustrato metálico, Figura 7, y los parámetros electroquímicos resultantes de dicha simulación se muestran en el Anexo B. El comportamiento de los aceros inoxidable, se asemeja a un sistema compuesto de dos circuitos en paralelo, en donde R1 es la resistencia del electrolito, R2 es la resistencia de la película pasiva de los aceros inoxidable y CPE2 la capacitancia de dicha película; mientras, R3 es la resistencia a la transferencia de carga de los aceros inoxidable y CPE3 su respectiva capacitancia.

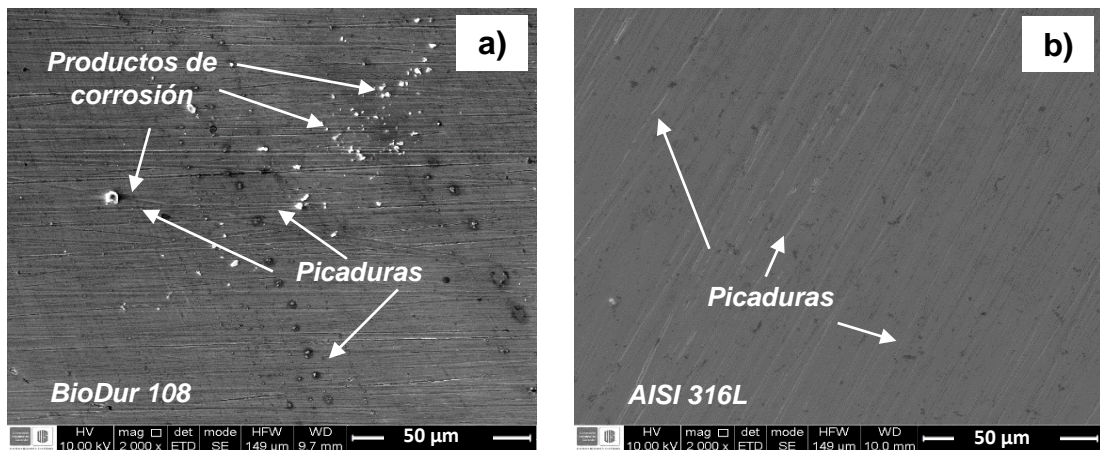
**Figura 7.** Circuitos equivalentes de aceros inoxidable empleados para el ajuste de los diagramas de impedancia del proceso de corrosión.



Se puede observar en ambos aceros el aumento de los valores de las resistencias con respecto al tiempo debido a la estabilización del material y de sus capas pasivas de óxido de cromo características de los aceros inoxidable; los respectivos errores ( $\chi^2$ ) se encuentran en el orden de  $10^{-3}$  lo que hace al ajuste confiable.

El estado superficial de las muestras, una vez terminado el ensayo de impedancia y tras ocho horas de inmersión (Figura 8), pone de manifiesto el mayor grado de ataque que presenta el acero BioDur 108 en cuya superficie se puede observar la presencia de picaduras y en algunas zonas la acumulación de productos de corrosión, mientras que en el acero AISI 316L apenas se aprecia un ataque localizado de forma aislada.

**Figura 8.** Superficies de los aceros después del ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica: a) BioDur 108 y b) AISI 316L.

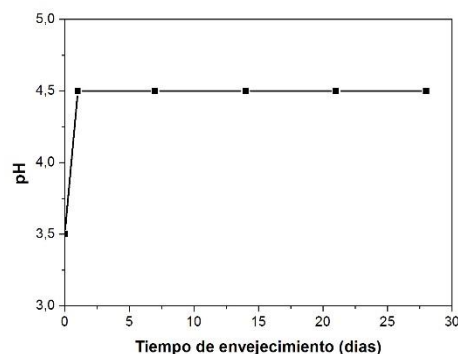


Después de observar el comportamiento de ambos aceros inoxidable se llega a la conclusión de aunque el BioDur 108 presenta una resistencia a la corrosión menor en comparación al AISI 316L, su relación costo beneficio se ve justificada tanto por la reducción del Ni al ser elemento nocivo para la salud, como la reducción de su precio debido al bajo contenido de los elementos Ni y Mo. Además, ambos aceros presentan la necesidad de un tratamiento superficial para mejorar su comportamiento como biomaterial.

## 2.2 SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA

En la Figura 9 se muestra el comportamiento del pH del sol híbrido a través del tiempo. Se presenta un incremento en el valor del pH desde tiempo inicial (pH=3,5) hasta 1 día (pH=4,5), 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, para dar lugar a moléculas parcialmente hidrolizadas llamadas “silanoles” que poseen enlaces  $Si - O - H$  [27].

**Figura 9.** Comportamiento del pH para los diferentes tiempos de envejecimientos de los soles híbridos barrera.

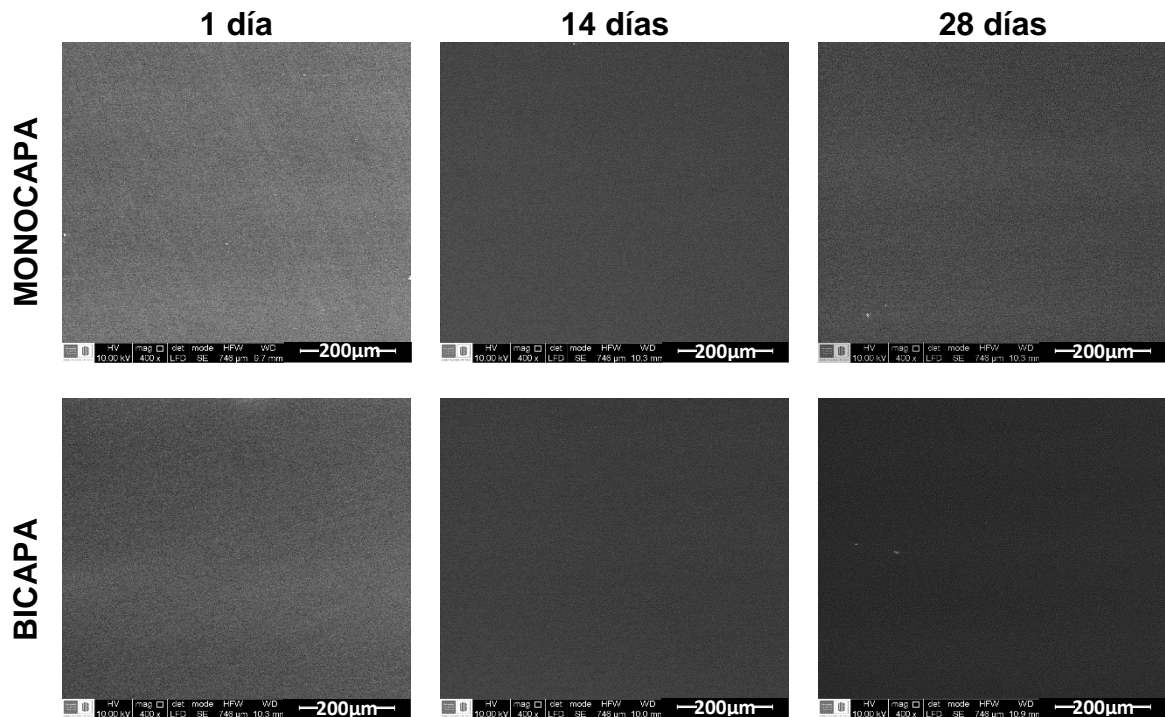


Posteriormente, dos silanoles reaccionan entre sí (o un silanol y un grupo etoxi ( $OC_2H_5$ )), dando como resultado un puente de oxígeno o un siloxano ( $Si - O - Si$ ) y liberando una molécula de agua (o de alcohol) [28]. De forma paralela a partir del primer día y en menor proporción, silanoles y siloxanos siguen reaccionando para formar monómeros, dímeros, trímeros, trímeros cíclicos y tetraedros de  $SiO_2$  de bajo peso molecular, alcanzando un equilibrio entre la hidrólisis y condensación, razón por la cual el pH se mantiene estable; el tiempo de gelificación del sol estable es de aproximadamente 60 días.

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA

**2.3.1 Caracterización microestructural.** En la Figura 10 se muestran las micrografías electrónicas de barrido de los diferentes recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa depositados sobre el acero inoxidable BioDur 108 a diferentes tiempos de envejecimiento.

**Figura 10.** Micrografías electrónicas de barrido de recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa.

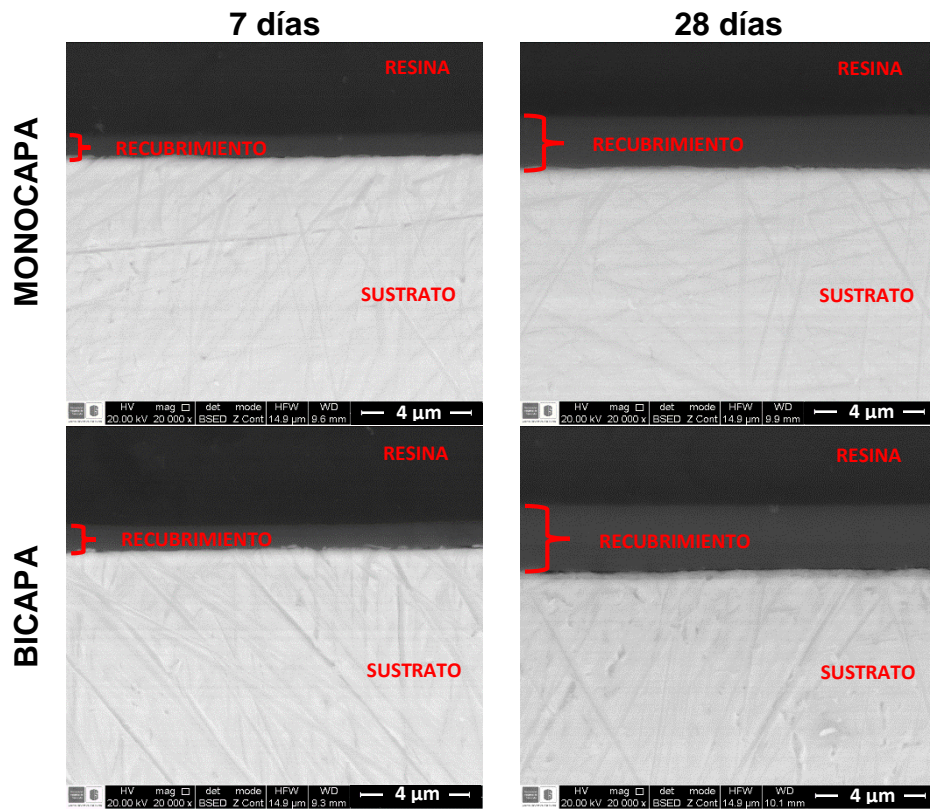


Se puede observar que los recubrimientos son homogéneos y sin presencia de agrietamiento y, a partir de 14 días de envejecimiento, el recubrimiento oculta en su totalidad las líneas de desbaste del sustrato que todavía son perceptibles para los recubrimientos de 1 día de envejecimiento, en especial, en los monocapas. Este comportamiento está asociado con el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación que permiten las liberaciones de grupos silanol necesarios para favorecer la mojabilidad y adhesión del recubrimiento y además obtener una

viscosidad del sol adecuada para que el recubrimiento sea continuo y uniforme.

Por otra parte, en las micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de los recubrimientos (Figura 11), se observa que éstos son uniformes, sin presencia de grietas; en la Tabla 4 se presenta los valores de los espesores para los diferentes recubrimientos en función del tiempo de envejecimiento

**Figura 11.** Micrografías electrónicas de barrido de sección transversal de los recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa.

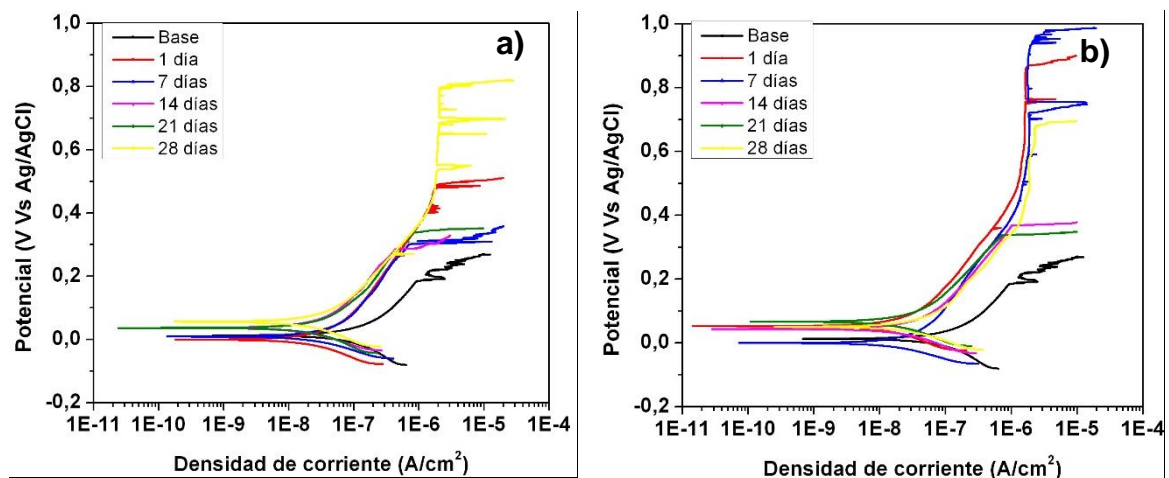


**Tabla 4.** Espesores de los recubrimientos híbridos barrera en función del tiempo de envejecimiento.

Tiempo de envejecimiento	7 días	14 días	21 días	28 días
Monocapas (µm)	0,763	0,756	1,438	1,860
Bicapas (µm)	0,908	1,127	2,011	2,375

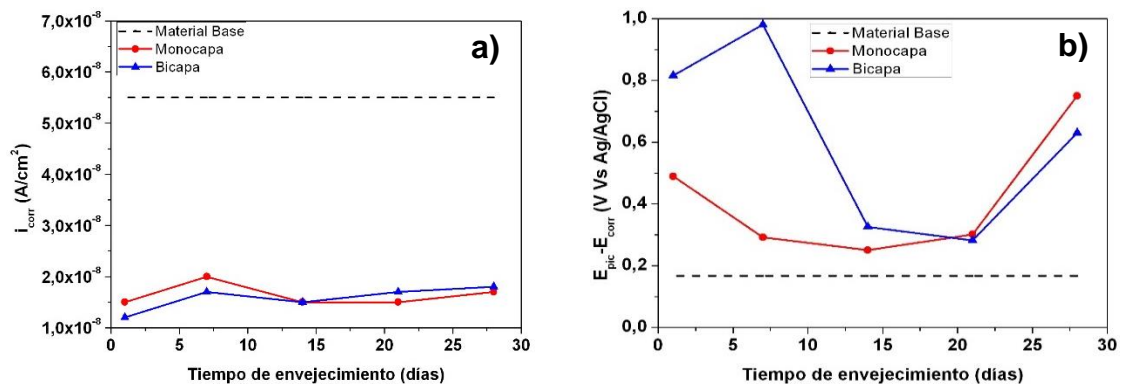
**2.3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos híbridos barrera.** En la Figura 12 a) y b) se muestran las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa respectivamente con respecto al material base, para diferentes tiempos de envejecimiento, después de una hora de inmersión en solución Hank's. Se aprecia que tanto los recubrimientos monocapa como bicapa mejoran el comportamiento electroquímico del acero, al reducir los valores de la  $i_{corr}$  y desplazar el  $E_{pic}$  hacia valores más nobles. Este hecho hace que, al mantenerse relativamente constante el valor de  $E_{corr}$ , se incremente el rango de pasivación ( $E_{pic} - E_{corr}$ ) y, por tanto, las características protectoras del recubrimiento; las curvas en función del tiempo de envejecimiento se muestran en el Anexo C.

**Figura 12.** Curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base y de los recubrimientos a) Monocapa y b) Bicapa a diferentes tiempos de envejecimiento.



En la Figura 14 se muestra los valores de  $i_{corr}$  y rango de pasivación de todos los recubrimientos en función del tiempo de envejecimiento y el número de capas depositadas, donde se observa que para todos los recubrimientos se obtienen valores entre 4 y 5 veces menor de  $i_{corr}$  con respecto al material base (Figura 14a) y hasta 5 veces mayores en rango de pasivación (Figura 14b). Se observa además que, para tiempos de envejecimiento cortos el comportamiento electroquímico de los bicapa es superior que el de los monocapa, debido al mayor espesor de dichas películas que limita la difusión del electrolito hacía el material base. Sin embargo, entre 14 y 21 días existe una inversión en dicho comportamiento. Este hecho puede encontrar explicación en el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación con el tiempo de envejecimiento, lo que incrementa el contenido de sílice en el sol híbrido e induce un comportamiento más cerámico en los recubrimientos, dando como resultado la fragilización y agrietamiento de las capas depositadas. Los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización se muestran en el Anexo D.

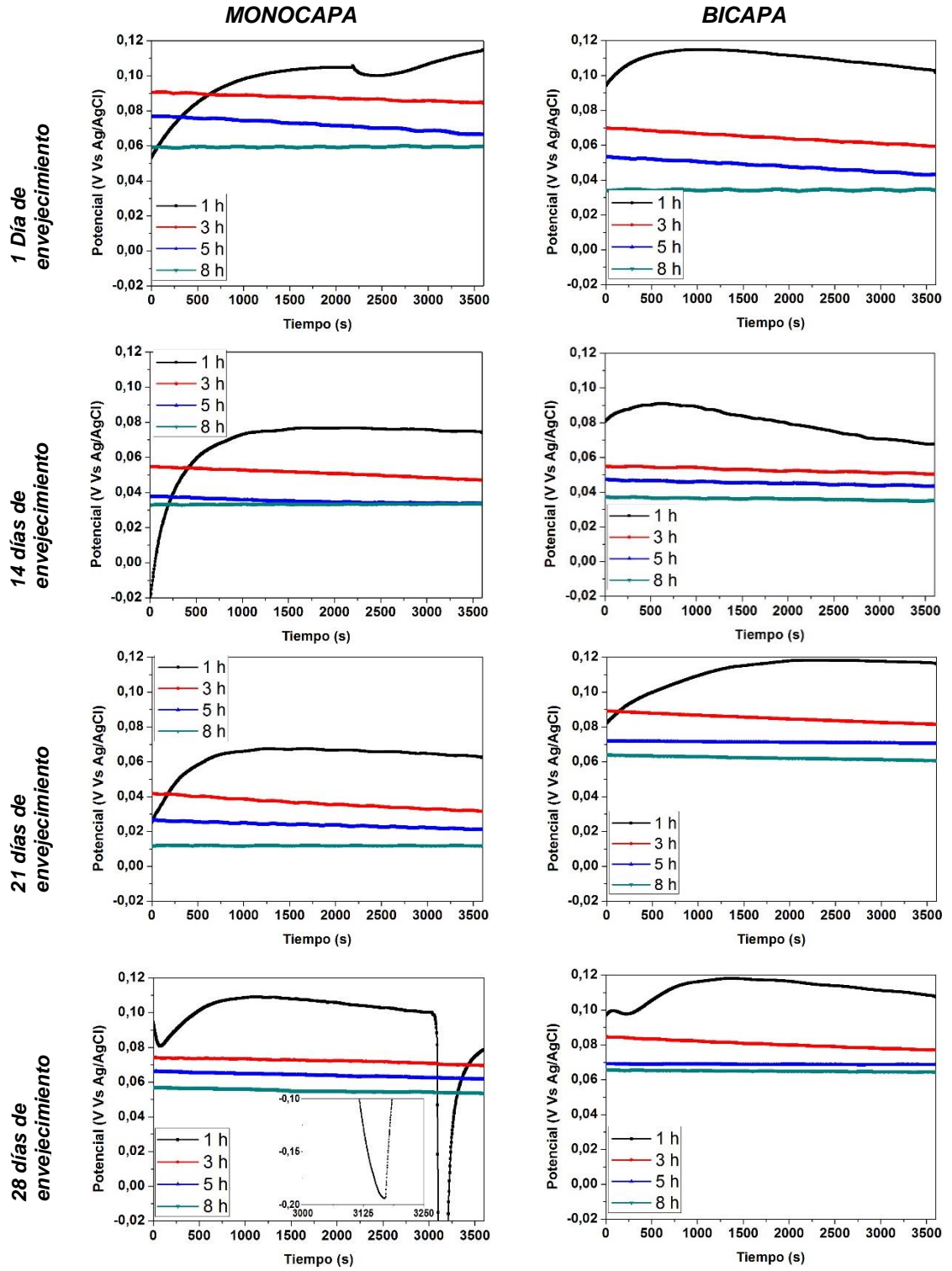
**Figura 14.** a)  $i_{corr}$  vs tiempo de envejecimiento; b) Región de pasivación vs tiempo de envejecimiento.



Por otra parte, en la Figura 15 se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) de los recubrimientos híbridos barrera, registrados para diferentes tiempos

de inmersión. Se puede observar que en todos los casos el potencial disminuye con el tiempo hasta estabilizarse en torno a las 8 horas de inmersión; este comportamiento se asocia a la pérdida progresiva de las propiedades protectoras de los recubrimientos híbridos. También se observa que, en algunos casos (monocapa 28 días), se presentan variaciones de potencial asociadas a la formación y repasivación de picaduras debido posiblemente a la presencia de defectos en el recubrimiento híbrido.

Figura 15. Potencial de circuito abierto de los recubrimientos híbridos barrera.

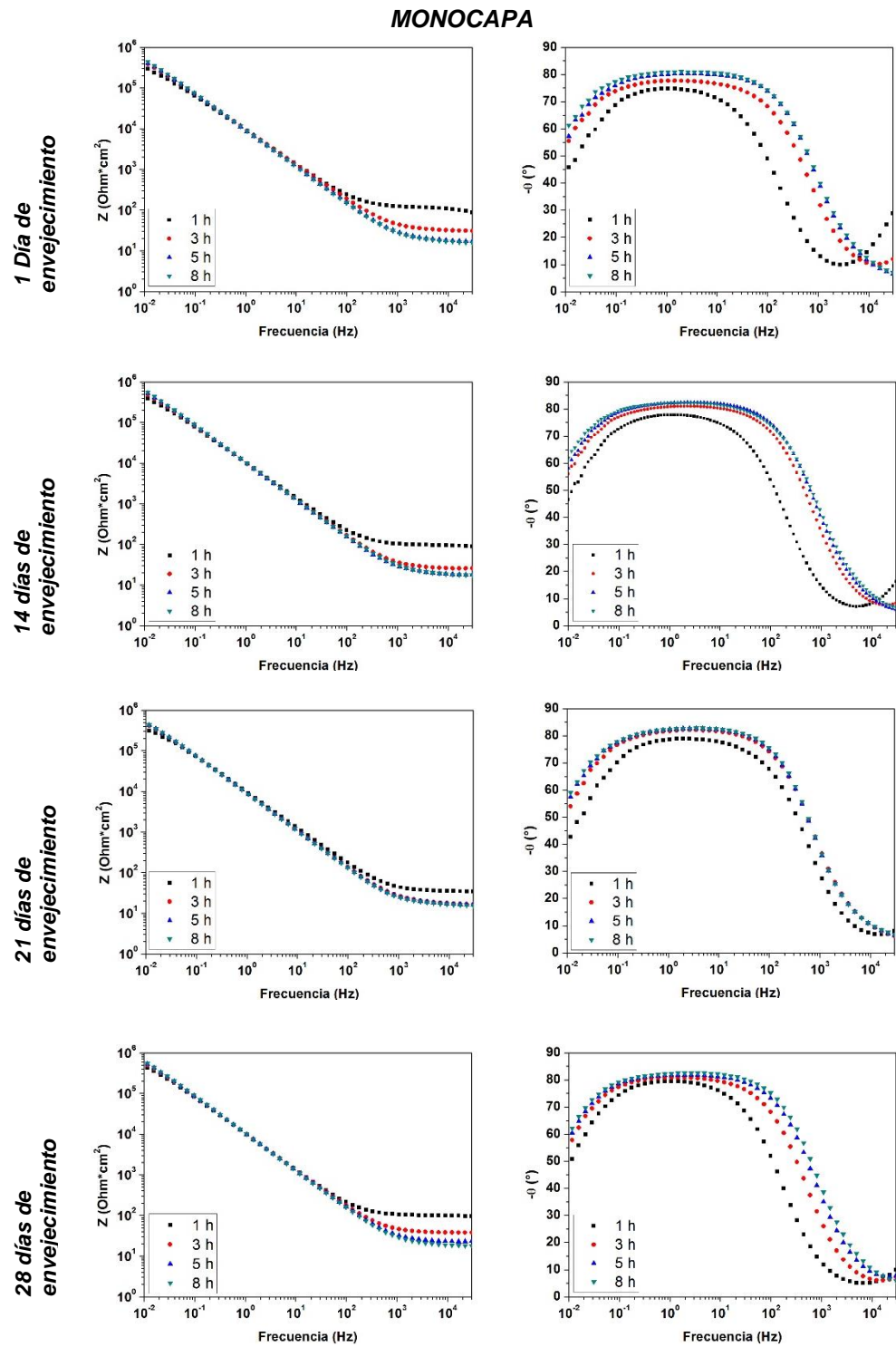


Finalmente, con relación al ensayo de EIS en la Figura 17 se muestran los diagramas de Bode de los recubrimientos monocapa y bicapa a diferentes tiempos de envejecimiento, después de inmersión por hasta 8 horas en solución Hank's a  $37\pm 3^{\circ}\text{C}$ . En primer lugar, los valores de impedancias totales de los recubrimientos híbridos barrera obtenidos son superiores en valor ( $300.000 - 625.000 \Omega * \text{cm}^2$ ) a los del material base ( $250.000 - 350.000 \Omega * \text{cm}^2$ ) lo que indica un aumento de la resistencia del material contra la corrosión en el medio evaluado.

Por su parte, en los diagramas de ángulo de fase se identifica la formación de una doble campana solapada entre frecuencias de 0,01 y 1.000 Hz aproximadamente, lo que representa el comportamiento del material base (ver 2.1.3); pero a diferencia de éste, a partir de los 1.000 Hz se puede observar la formación de una nueva constante de tiempo debido a la presencia del recubrimiento barrera. No obstante, éstos presentan pérdida progresiva de sus propiedades de forma más o menos acelerada dependiendo de la condición de síntesis del recubrimiento, hasta que finalmente a 8 horas de inmersión en la mayoría de casos no se aprecia evidencia de su respuesta protectora.

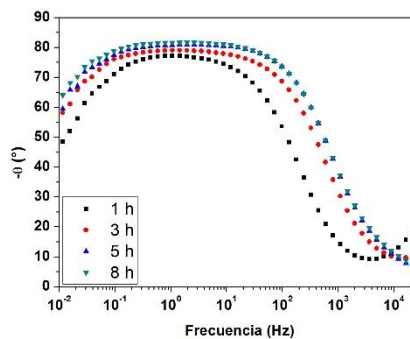
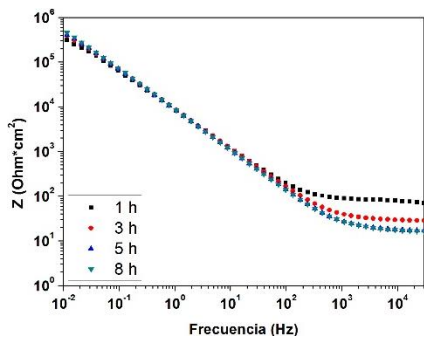
En la Figura 16 se muestra el sistema de circuitos equivalentes usado para la simulación del proceso de corrosión en los recubrimientos híbridos barrera, el cual representa la formación del material base más una nueva resistencia y capacitancia que corresponde al recubrimiento, en el Anexo E se muestran los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos de los resultados del ensayo de EIS después de realizar el ajuste.

**Figura 17.** Diagramas de Bode de los recubrimientos híbridos barrera de diferentes tiempos de envejecimiento y para diferentes tiempos de inmersión.

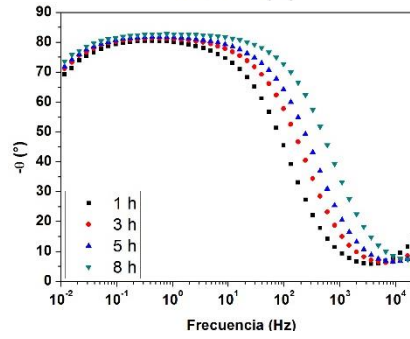
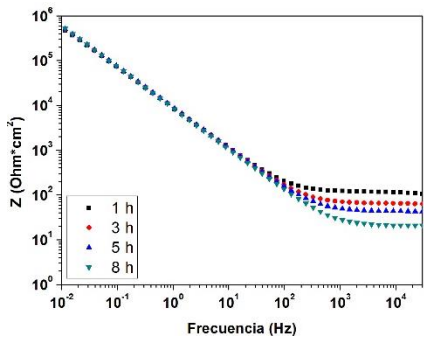


# BICAPA

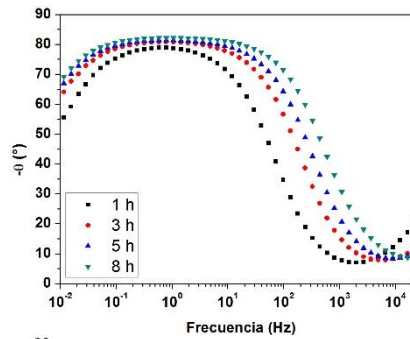
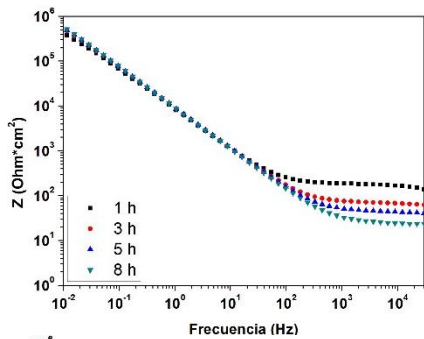
1 Día de envejecimiento



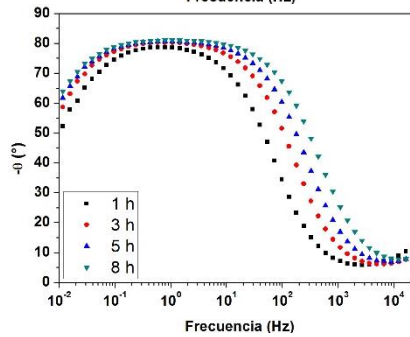
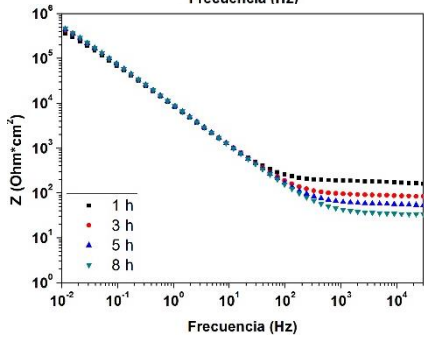
14 días de envejecimiento



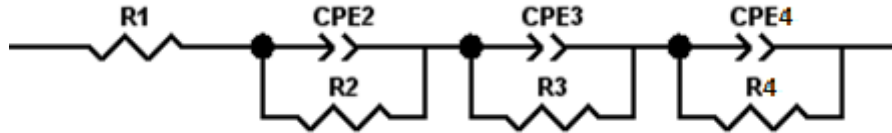
21 días de envejecimiento



28 días de envejecimiento

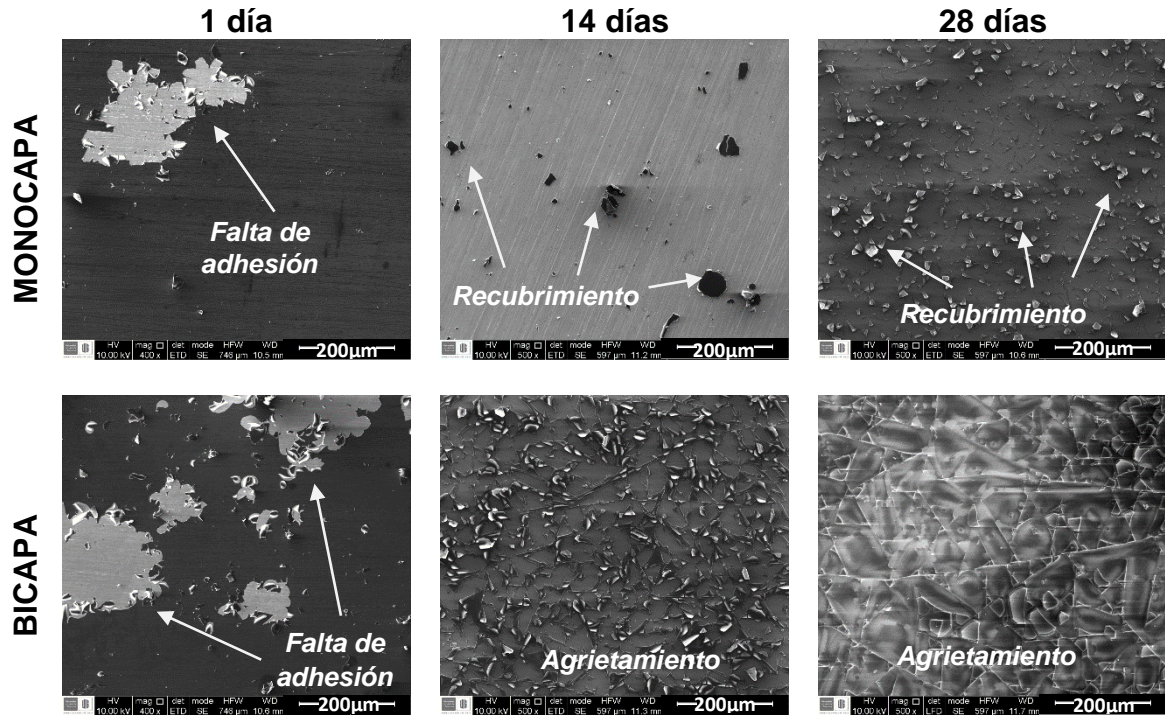


**Figura 16.** Circuitos equivalentes de los recubrimientos híbridos barrera empleados para el ajuste de los diagramas de impedancia del proceso de corrosión.



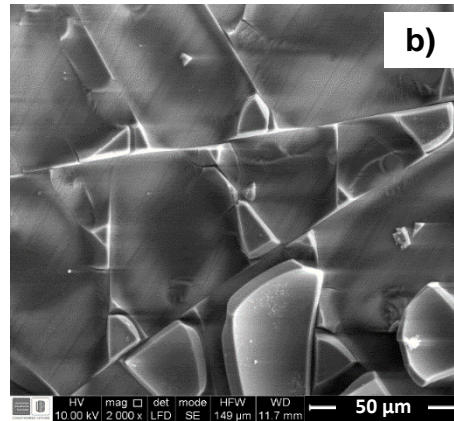
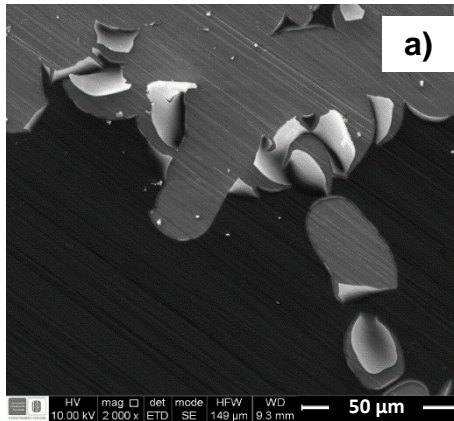
Este resultado encuentra explicación en el análisis por microscopía electrónica de barrido mostrado a continuación. En la Figura 18 se presentan los recubrimientos híbridos barrera a diferentes tiempos de envejecimiento después de 8 horas de inmersión en solución Hank's a  $37\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Se puede observar que los recubrimientos presentan desde cortos tiempos de envejecimiento problemas de adhesión sobre el sustrato metálico, provocando el deterioro y desprendimiento del mismo; adicionalmente se presentan, para tiempos de envejecimientos mayores a 14 días, problemas de agrietamiento especialmente a 28 días.

**Figura 18.** Micrográficas electrónicas de barrido de recubrimientos híbridos barrera monocapa y bicapa con un tiempo de inmersión de hasta 8 horas en solución Hank's.



En la Figura 19 se presentan los detalles de ambos fenómenos presentados. Este diferente comportamiento está marcado por la naturaleza del proceso sol-gel en el cual, a tiempos cortos de envejecimiento, el bajo grado de hidrólisis del sol reduce la cantidad de grupos  $Si - OH$  libres necesarios para la adhesión en el sustrato metálico; mientras que a tiempos prolongados, el elevado grado de condensación favorece la aparición de altos contenidos de  $SiO_2$  cuyo carácter cerámico induce el agrietamiento de las películas obtenidas [24,25].

**Figura 19.** Micrográficas electrónicas de barrido detalles de recubrimientos híbridos barrera con un tiempo de inmersión de hasta 8 horas en solución Hank´s a) monocapa 1 día, b) bicapa 28 días.



## CONCLUSIONES

- ✚ El estudio de comparación de los aceros inoxidables austeníticos AISI 316L y BioDur 108 revela que el BioDur 108 presenta una resistencia a la corrosión menor en comparación al AISI 316L debido a su cambio de composición (>%Ni y Mo) por lo que es necesario el desarrollo de un tratamiento superficial para ser usado como biomaterial.
- ✚ Los soles híbridos obtenidos por medio de la síntesis sol-gel con precursores TEOS-GPTMS permiten obtener recubrimientos barrera multicapa homogéneos, continuos y de espesores considerables, los cuales modifican químicamente la superficie recubierta de los aceros, mejorando su comportamiento electroquímico frente a la corrosión en medios fisiológicos simulados.
- ✚ Los recubrimientos híbridos barrera presentan, para tiempos cortos de envejecimiento problemas de adhesión sobre el sustrato metálico, debido a que la superficie del BioDur 108 es más inerte en comparación de otras aleaciones, provocando el deterioro y desprendimiento del mismo; mientras que para tiempos largos de envejecimiento se generan problemas de agrietamiento, debido al aumento de su carácter cerámico.

## RECOMENDACIONES

- ✚ Emplear un pretratamiento para la activación de la superficie del acero BioDur 108 y estudiar el efecto que este tiene sobre los recubrimientos híbridos barrera.
- ✚ Implementar una nueva relación molar de precursores para los soles híbridos que evite el agrietamiento en los recubrimientos híbridos barrera de tiempos de envejecimiento mayores.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] RODRIGUEZ GONZALEZ, F. A. Introduction to Biomaterials in Orthopaedic Surgery, En: Biomaterials in Orthopaedic Surgery. Ohio: ASM International, 2009. p. 1–10. ISBN-13: 978-1-61503-009-5.
  
- [2] KOSSOWSKY, R. and KOSSOVSKY, N. Materials Sciences and Implant Orthopedic Surgery. Boston: NATO ASI Series Advanced Science Institutes Series, 1986. 407 p. ISBN-13: 978-94-010-8492-5.
  
- [3] LIZARBE, M. A. Sustitutivos de Tejidos: de los Biomateriales a la Ingeniería Tisular, *Revista La Real Academia Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales*. 2007, vol. 101. nro. 1. p. 227–249.
  
- [4] GIL, F.J.; GINEBRA, M.P. y PLANELL, J.A.. Metales y Aleaciones para la Substitución de tejidos duros. *Biomecánica*. 1999, Vol. 7. nro. 13. p. 73–78.
  
- [5] BALAMURUGAN, A.; RAJESWARI, S. and BALOSSIER, G. Corrosion Aspects of Metallic Implants - An Overview. *Materials and Corrosion*. 2008, vol. 56. p. 855–869.
  
- [6] HALLAB, N.; MERRITT, K. and JACOBS, J. J. Metal Sensitivity in Patients with Orthopaedic Implants. *The journal of bone & Joint Surgery*. 2001, vol. 83. p. 428–436.
  
- [7] KAMACHI MUDALI, U.; SRIDHAR, T. M. and RAJ, B. Corrosion of Bio Implants. *Sadhana*. 2003, Vol. 28. nro. 3 y 4. p. 601–637.

- [8] SHUNXING, Z. and JINHUAN, L. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of sol-gel science and technology*. 2010, vol. 54. p. 174-178.
- [9] BRINKER, J. and SCHERER, G. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. London and San Diego: Academic Pres, Inc, 1990. 908 p. ISBN-13: 978-0-12-134970-7.
- [10] GARCÍA FERNÁNDEZ, M. T. Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales. Tesis de Doctorado. Valencia: Universidad Politécnica de València. Instituto Universitario mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Departamento de química, 2012. 323 p.
- [11] WAGH, P. B.; RAO, A. V. and HARANATH D. Influence of molar ratios of precursor, solvent and water on physical properties of citric acid catalyzed TEOS silica aerogels. *Materials Chemistry and Physics*. 1998, Vol. 53. p. 41–47.
- [12] PANDEY, S. and MISHRA, S. B. Sol–Gel Derived Organic–Inorganic Hybrid Materials: Synthesis, Characterizations and Applications. *Journal Sol Gel Science and Technology*. 2011, Vol. 5. p. 73–94.
- [13] LAMAKA, S. V., *et al.* Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Electrochemical Acta*. 2008, vol. 53. p. 4773-4783.
- [14] MENDOZA, E. y GARCÍA, C. Recubrimientos Por Sol-Gel Sobre Sustratos De Acero Inoxidable, Revisión Del Estado Del Arte. *Dyna*. 2007, vol. 153. p. 101-110. ISSN 0012-7353.
- [15] CONTRERAS, G., *et al.* 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. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2015, vol. 35 nro. 2. p. 222-236.

ISSN: 0255-6952.

- [16] VOEVODIN, N. N., *et al.* Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors. *Surface and Coating Technology*. 2001, vol. 140. p. 24-28.
- [17] MOTALEBI, A., *et al.* Improvement of corrosion performance of 316L stainless steel via PVTMS/henna thin film. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012, vol. 22. nro.5. p. 392–400.
- [18] LÓPEZ HERNÁNDEZ, M. y GONZÁLEZ SANTOS, R. Cementos Óseos Acrílicos Modificados con Hidroxiapatita para Implantes Óseos. *CENIC Ciencias Biológicas*. 2006, vol. 37. nro. 2. p. 77–86.
- [19] CHOU, T. P.; CHANDRASEKARAN C. and CAO G. Z. Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2003, Vol. 26. p. 321-327.
- [20] KIRTAY, S. Preparation of hybrid silica sol-gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings*. 2014, Vol. 77. p. 1861-1866.
- [21] FIGUEIRA, R. B.; SILVA C. J. and PEREIRA, E. V. Organic-inorganic hybrid sol-gel coating for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2015, Vol. 12. nro. 1. p. 1-35.
- [22] ZOMORODIAN, A., *et al.* Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. *Surface and Coatings Technology*. 2012, Vol. 206. p. 4368–4375.
- [23] CÓRDOBA, L. C.; MONTEMOR, M. F. and CORADIN, T. Silane/TiO<sub>2</sub> coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid. *Corrosion Science*. 2016, Vol. 104. p. 152–161.

- [24] CABALLERO HERNÁNDEZ, Y. T. y RONDON RINCON, E. A. Evaluación de la resistencia a la corrosión y la bioactividad de recubrimiento híbridos sol-gel multicapa depositados sobre el acero inoxidable AISI 316L. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander . Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 60 p.
- [25] NAVARRO PORTILLA, L. E. y QUINCHE LÓPEZ, C. A. 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 52 p.
- [26] REMOLINA GALVIS, E. N. Síntesis de recubrimientos sol-gel dopados con sales lantánidas para la protección contra la corrosión de aleaciones Al-Cu-Li. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander . Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2012. 47 p.
- [27] RUEDA REYES, L. M. Evaluación de recubrimientos sol-gel dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2013. 53 p.
- [28] FORERO NIÑO, L. C. y RIVERA RUBIANO, N. C. Desarrollo Y Evaluación De Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Barrera-Bioactivo Con Sales De Calcio Sobre El Acero Inoxidable AISI 316L. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 63 p.
- [29] HENCH, L. L. and WEST, J. K. The Sol-Gel Process. *Chemical Review*. 1990, vol. 90. p. 33-72.
- [30] FUMES, B. H., *et al.* Recent advances and future trends in new materials for sample preparation. *Trends in Analytical Chemistry*. 2015, vol. 71. p. 9-25.

- [31]** COY ECHEVARRIA, A. E. Evaluación De La Modificación De Elementos (Mo, Mn, Ti) En El Comportamiento Frente A La Corrosión De Aceros Inoxidables Austeníticos. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2006. 225 p. ISBN: 978-84-669-2968-4.

## BIBLIOGRAFÍA

BALAMURUGAN, A.; RAJESWARI, S. and BALOSSIER, G. Corrosion Aspects of Metallic Implants - An Overview. *Materials and Corrosion*. 2008, vol. 56. p. 855–869.

BRINKER, J. and SCHERER, G. *Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Procesing*. London and San Diego: Academic Pres, Inc, 1990. 908 p. ISBN-13: 978-0-12-134970-7.

CABALLERO HERNÁNDEZ, Y. T. y RONDON RINCON, E. A. Evaluacion de la resistencia a la corrosion y la bioactividad de recubrimiento hibridos sol-gel multicapa depositados sobre el acero inoxidable AISI 316L. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander . Facultad de Fisico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 60 p.

CHOU, T. P.; CHANDRASEKARAN C. and CAO G. Z. Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2003, Vol. 26. p. 321-327.

CÓRDOBA, L. C.; MONTEMOR, M. F. and CORADIN, T. Silane/TiO<sub>2</sub> coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid. *Corrosion Science*. 2016, Vol. 104. p. 152–161.

COY ECHEVARRIA, A. E. Evaluación De La Modificación De Elementos (Mo, Mn, Ti) En El Comportamiento Frente A La Corrosión De Aceros Inoxidables Austeníticos. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2006. 225 p. ISBN: 978-84-669-2968-4.

FIGUEIRA, R. B.; SILVA C. J. and PEREIRA, E. V. Organic-inorganic hybrid sol-gel coating for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology*

and Research. 2015, Vol. 12. nro. 1. p. 1-35.

FUMES, B. H., et al. Recent advances and future trends in new materials for sample preparation. Trends in Analytical Chemistry. 2015, vol. 71. p. 9-25.

GARCÍA FERNÁNDEZ, M. T. Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales. Tesis de Doctorado. Valencia: Universidad Politécnica de València. Instituto Universitario mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Departamento de química, 2012. 323 p.

HENCH, L. L. and WEST, J. K. The Sol-Gel Process. Chemical Review. 1990, vol. 90. p. 33-72.

KAMACHI MUDALI, U.; SRIDHAR, T. M. and RAJ, B. Corrosion of Bio Implants. Sadhana. 2003, Vol. 28. nro. 3 y 4. p. 601–637.

KIRTAY, S. Preparation of hybrid silica sol-gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance. Progress in Organic Coatings. 2014, Vol. 77. p. 1861-1866.

KOSSOWSKY, R. and KOSSOVSKY, N. Materials Sciences and Implant Orthopedic Surgery. Boston: NATO ASI Series Advanced Science Institutes Series, 1986. 407 p. ISBN-13: 978-94-010-8492-5.

MENDOZA, E. y GARCÍA, C. Recubrimientos Por Sol-Gel Sobre Sustratos De Acero Inoxidable, Revisión Del Estado Del Arte. Dyna. 2007, vol. 153. p. 101-110. ISSN 0012-7353.

MOTALEBI, A., et al. Improvement of corrosion performance of 316L stainless steel via PVTMS/henna thin film. Progress in Natural Science: Materials International. 2012, vol. 22. nro.5. p. 392–400.

NAVARRO PORTILLA, L. E. y QUINCHE LÓPEZ, C. A. 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 52 p.

PANDEY, S. and MISHRA, S. B. Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Materials: Synthesis, Characterizations and Applications. Journal Sol Gel Science and Technology. 2011, Vol. 5. p. 73-94.

RODRIGUEZ GONZALEZ, F. A. Introduction to Biomaterials in Orthopaedic Surgery, En: Biomaterials in Orthopaedic Surgery. Ohio: ASM International, 2009. p. 1-10. ISBN-13: 978-1-61503-009-5.

SHUNXING, Z. and JINHUAN, L. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. Journal of sol-gel science and technology. 2010, vol. 54. p. 174-178.

VOEVODIN, N. N., et al. Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors. Surface and Coating Technology. 2001, vol. 140. p. 24-28.

## ANEXOS

### ANEXO A

**Tabla 1.** Composición de la solución Hank's empleada en para el desarrollo de la investigación.

COMPONENTE	CANTIDAD [g/L]
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	0,14
<i>Glucosa</i>	1,00
<i>NaCl</i>	8,000
<i>KCl</i>	0,40
<i>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> * H<sub>2</sub>O</i>	0,10
<i>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> * 7H<sub>2</sub>O</i>	0,06
<i>MgSO<sub>4</sub> * 7H<sub>2</sub>O</i>	0,20
<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	0,35

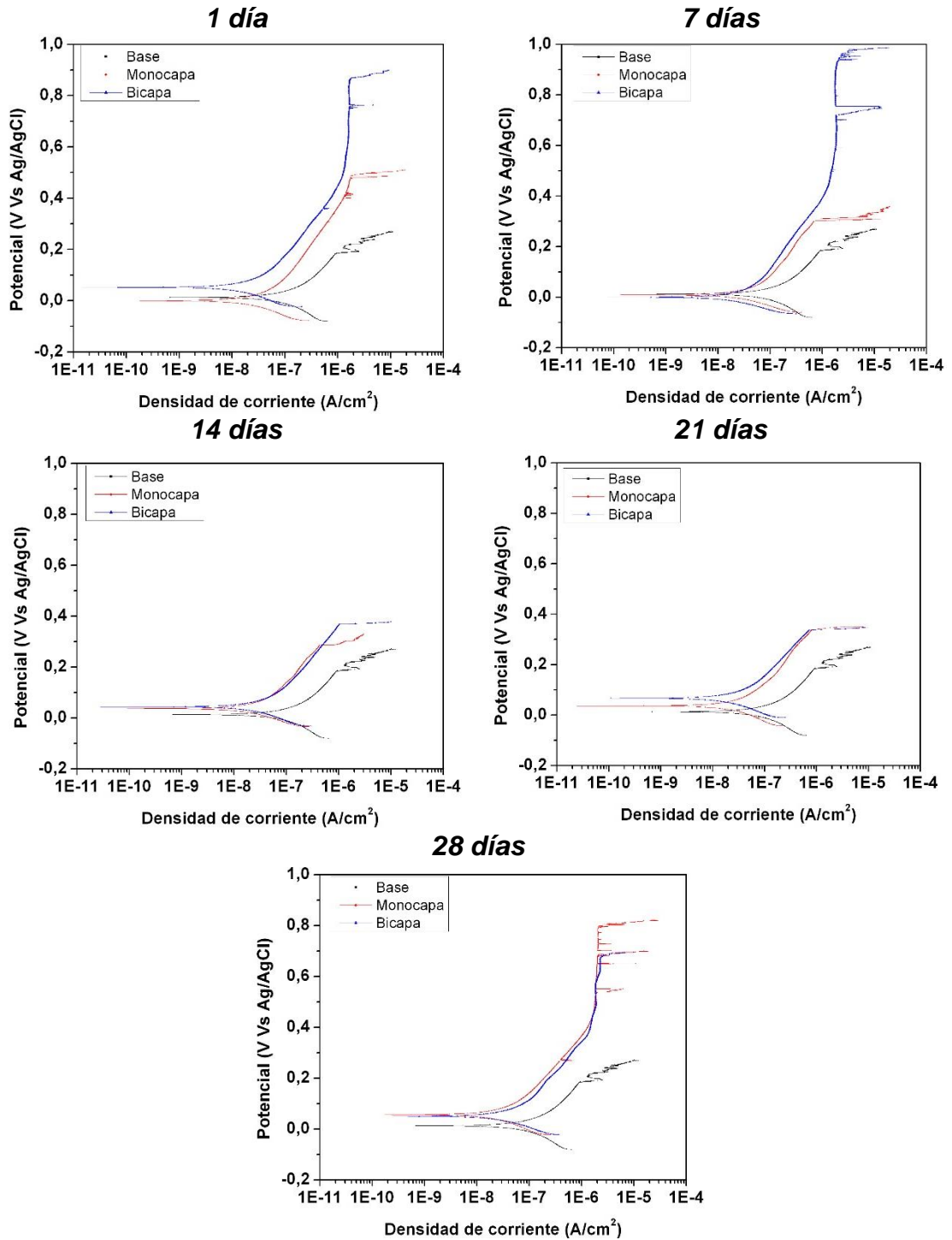
## ANEXO B

**Tabla 3.** *Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para los aceros inoxidables BioDur 108 y AISI 316L a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank´s.*

<i>Material</i>	<i>t</i>	<i>R1</i>	<i>CPE2</i>	<i>n2</i>	<i>R2</i>	<i>CPE3</i>	<i>n3</i>	<i>R3</i>	<i>Chi<sup>2</sup></i>
<b>BioDur 108</b>	1	15,09	14,85e-3	4,72	0,41e4	2,38e-5	0,88	0,33e6	1,99e-3
	3	15,46	21,12e-3	4,87	0,89e4	2,38e-5	0,86	0,65e6	3,11e-3
	5	15,67	35,59e-3	4,88	1,34e4	2,34e-5	0,85	0,74e6	3,89e-3
	8	16,19	27,85e-3	4,78	2,42e4	2,34e-5	0,84	0,93e6	6,87e-3
<b>AISI 316L</b>	1	13,91	12,25e-3	4,76	0,34e4	2,17e-5	0,09	0,53e6	1,69e-3
	3	13,72	11,75e-3	4,99	0,74e4	1,92e-5	0,88	0,84e6	1,94e-3
	5	13,58	11,20e-3	4,94	0,99e4	1,89e-5	0,87	0,95e6	2,15e-3
	8	13,52	19,12e-3	4,80	1,91e4	1,90e-5	0,84	1,30e6	3,54e-3

## ANEXO C

**Figura 13.** Curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base y de los recubrimientos a diferentes tiempos de envejecimiento.



## ANEXO D

**Tabla 5.** Parámetros electroquímicos  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $E_{pic}$  y región de pasivación de los recubrimientos híbridos barrera.

			$E_{corr}$ (V Vs Ag/AgCl)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{pic}$ (V Vs Ag/AgCl)	$E_{pic} - E_{corr}$
<b>Material Base</b>		BioDur 108	0,0125	5,5e-8	0,180	0,1675
<b>Tiempo de envejecimiento</b>	<b>1 día</b>	Monocapa	-0,0006	1,5e-8	0,489	0,4896
		Bicapa	0,0522	1,2e-8	0,868	0,8158
	<b>7 días</b>	Monocapa	0,0089	2,0e-8	0,301	0,2921
		Bicapa	-0,0005	1,7e-8	0,980	0,9805
	<b>14 días</b>	Monocapa	0,0365	1,5e-8	0,287	0,2505
		Bicapa	0,0435	1,5e-8	0,369	0,3255
	<b>21 días</b>	Monocapa	0,0364	1,5e-8	0,338	0,3016
		Bicapa	0,0664	1,7e-8	0,348	0,2816
	<b>28 días</b>	Monocapa	0,0560	1,7e-8	0,806	0,7500
		Bicapa	0,0503	1,8e-8	0,680	0,6297

## ANEXO E

**Tabla 6.** *Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para los recubrimientos híbridos barrera en función del tiempo de envejecimiento a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank's.*

1 día de envejecimiento	T (h)	R1 ( $\Omega * cm^2$ )	CPE2 ( $F/cm^2$ )	R2 ( $\Omega * cm^2$ )	CPE3 ( $F/cm^2$ )	R3 ( $\Omega * cm^2$ )	CPE4 ( $F/cm^2$ )	R4 ( $\Omega * cm^2$ )	Chi <sup>2</sup>
Monocapa	1	18,92	5,59e-7	232,4	2,69e-4	251,1	2,29e-5	0,52e6	0,36e-3
	3	48,52	4,72e-7	81,4	2,11e-4	391,5	2,09e-5	0,98e6	0,16e-3
	5	36,52	1,88e-5	31,59	6,22e-4	307,5	2,11e-5	1,02e6	0,33e-3
	8	34,47	1,63e-4	32,75	6,70e-4	305,3	2,04e-5	1,21e6	0,28e-3
Bicapa	1	44,79	2,83e-7	88,26	3,66e-4	15,7	2,33e-5	0,57e6	0,21e-3
	3	21,52	7,24e-10	95,78	5,17e-4	130,9	2,18e-5	1,02e6	0,12e-3
	5	32,54	2,868e-6	33,11	6,33e-4	649,2	2,18e-5	1,21e6	0,19e-3
	8	31,92	1,57e-5	33,90	6,39e-4	378,9	2,10e-5	1,51e6	0,15e-3

14 días de envejecimiento	<i>T</i> (h)	<i>R1</i> ( $\Omega * cm^2$ )	<i>CPE2</i> ( $F/cm^2$ )	<i>R2</i> ( $\Omega * cm^2$ )	<i>CPE3</i> ( $F/cm^2$ )	<i>R3</i> ( $\Omega * cm^2$ )	<i>CPE4</i> ( $F/cm^2$ )	<i>R4</i> ( $\Omega * cm^2$ )	<i>Chi</i> <sup>2</sup>
Monocapa	1	54,36	4,56e-8	159,8	2,15e-4	8,495	1,92e-5	0,74e6	0,33e-3
	3	81,85	2,03e-6	205,3	1,74e-4	24,94	1,86e-5	1,17e6	0,31e-3
	5	36,52	1,88e-6	315,9	6,22e-4	30,75	2,11e-5	1,02e6	0,33e-3
	8	16,57	0,74e-6	390,9	1,10e-4	33,44	1,76e-5	1,73e6	0,29e-3
Bicapa	1	68,82	5,55e-8	124,5	0,24e-4	75,47	2,14e-5	2,07e6	1,84e-5
	3	22,98	2,34e-8	88,91	0,48e-4	47,29	2,07e-5	2,53e6	2,02e-5
	5	21,74	0,60e-8	49,33	0,11e-4	28,55	2,07e-5	3,14e6	0,63e-3
	8	22,91	0,20e-8	22,86	0,58e-4	18,41	2,09e-5	3,26e6	0,11e-3

28 días de envejecimiento	<i>T</i> (h)	<i>R1</i> ( $\Omega * cm^2$ )	<i>CPE2</i> ( $F/cm^2$ )	<i>R2</i> ( $\Omega * cm^2$ )	<i>CPE3</i> ( $F/cm^2$ )	<i>R3</i> ( $\Omega * cm^2$ )	<i>CPE4</i> ( $F/cm^2$ )	<i>R4</i> ( $\Omega * cm^2$ )	<i>Chi</i> <sup>2</sup>
Monocapa	1	57,08	2,01e-9	106,1	1,94e-2	1671	1,87e-5	0,83e6	0,17e-3
	3	26,86	1,52e-11	73,26	1,40e-2	221,4	1,79e-5	1,23e6	9,26e-5
	5	22,41	1,19e-11	67,32	1,06e-2	155,2	1,77e-5	1,39e6	4,06e-5
	8	41,89	1,89e-12	51,75	0,57e-2	507,6	1,74e-5	1,53e6	0,14e-3
Bicapa	1	33,65	15,60e-8	324,9	3,20e-2	46,64	2,25e-5	0,74e6	0,14e-3
	3	175,50	6,01e-8	121,3	2,89e-2	41,94	2,09e-5	1,12e6	7,41e-5
	5	246	5,77e-8	35,1	2,87e-2	41,57	2,07e-5	1,33e6	5,89e-5
	8	276,90	0,23e-8	16,55	2,84e-2	41,04	2,05e-5	1,53e6	4,02e-5

## ANEXO F

**Figura 20.** Curvas de OCP y EIS de los recubrimientos híbridos barrera de 7 días de envejecimiento.

