

**DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL HÍBRIDOS MULTICAPA BASE
TEOS-GPTMS SOBRE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO ZE41 DE POTENCIAL
APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

LAURA MARCELA RUEDA REYES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

BUCARAMANGA

2016

**DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL HÍBRIDOS MULTICAPA BASE
TEOS-GPTMS SOBRE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO ZE41 DE POTENCIAL
APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

LAURA MARCELA RUEDA REYES

**Trabajo de grado para optar al título de:
MAGÍSTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

Directores

ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA

Ingeniera Metalúrgica, Dra.

FERNANDO VIEJO ABRANTE

Químico, Dr.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

BUCARAMANGA

2016

AGRADECIMIENTOS

Al *Dr. Fernando Viejo Abrante* y a la *Dra. Ana Emilse Coy Echevería* por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por su paciencia, confianza, colaboración, dedicación y apoyo. Por ayudarme a formar, a través de los años, en el campo de la investigación y en especial por ser mucho más que mis directores.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo de Nuevos Materiales (GIMAT) y a todos los estudiantes de pregrado y posgrado con los que he tenido la oportunidad de trabajar en estos años, por llenar de risas y de historias las largas jornadas en el laboratorio. Especialmente a la casi magíster Claudia Nieves y al casi doctor Carlos Hernández por brindarme su amistad.

A los profesores de la Escuela de Metalúrgica y Ciencia de Materiales por su formación y a la escuela de Ingeniería Química que nunca dejará de ser mi segunda casa. A mis compañeros de maestría Isaías y los Carlos, por tantas charlas “intelectuales” que terminaban mezclando infinidad de temas y por nuestras jornadas de estudio que hicieron un poco más divertidas las clases de termo y matemáticas avanzadas.

Al ingeniero Guillermo Acero y a los técnicos don Eduardo y Willi del laboratorio de Procesos y Domingo del laboratorio de Metalografía, por su colaboración y por su disposición para ayudarme en todo momento.

A todas la personas que de alguna u otra forma me apoyaron en el desarrollo del posgrado y en la realización del presente proyecto.

Finalmente, a la *Universidad Industrial de Santander*, por brindarme una formación integral como Magíster en Ingeniería de Materiales.

DEDICATORIA

*A Dios por darme la oportunidad de alcanzar esta nueva meta, por ser mi guía,
acompañarme e iluminarme en cada paso.*

*A mis padres Anibal Rueda y Rosa Reyes por ser lo más bello y valioso que tengo, por ser
mi fuerza impulsora cada día porque por ellos soy lo que soy y hacerlos sentir orgullosos es
mi principal meta. Los amo!*

*A mi tía Virginia Reyes y a mi prima Luz Dary por ser mi familia, por estar siempre a mi
lado brindándome todo su amor y su comprensión.*

*A John Jairo Maestre por ser más que mi novio mi amigo, mi consejero, mi apoyo porque su
amor alegra mi vida. Gracias por ayudarme a ser mejor persona y por soportar con
paciencia mis locuras. Eres el regalo más maravilloso que me ha enviado Dios, Te amo
amor!.*

*A mis pocos pero buenos amigos por su compañía, apoyo y brindarme alegría en los
momentos difíciles.*

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. ESTADO DEL ARTE	22
2. MARCO TEÓRICO	30
2.1 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POR EL MÉTODO SOL-GEL.....	30
2.2 PROCESO SOL-GEL.....	31
2.2.1. Hidrólisis, condensación y polimerización	32
2.2.2. Deposición sobre el sustrato metálico	34
2.2.3. Secado del recubrimiento obtenido.....	35
3. HIPÓTESIS	37
4. OBJETIVOS	38
5. MATERIALES Y MÉTODOS	39
5.1 MATERIAL BASE.....	39
5.2 METODOLOGÍA GENERAL DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN	39
5.3 MÉTODOS Y TÉCNICAS.....	40
5.3.1. Caracterización microestructural	40
5.3.2. Síntesis y caracterización de los soles.....	40
5.3.3. Deposición y caracterización de los recubrimientos.....	42
5.3.4. Evaluación electroquímica.....	43
5.3.5. Caracterización de los productos de corrosión.....	44
5.3.6. Ensayos de inmersión.....	44
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
6.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN ZE41.....	45
6.1.1. Caracterización microestructural de la aleación ZE41.....	45
6.1.2. Caracterización electroquímica de la aleación ZE41.....	45
6.1.3. Caracterización de los productos de corrosión.....	48

6.2 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS SOLES Y RECUBRIMIENTOS BARRERA BASE.....	51
6.2.1. Caracterización de los soles SB base.....	51
6.2.2. Caracterización de los recubrimientos SB base.....	54
6.2.3. Evaluación electroquímica de los recubrimientos SB base.....	56
6.2.3.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	56
6.2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	58
6.2.4. Caracterización de los productos de corrosión.....	60
6.3 EFECTO DEL PRETRATAMIENTO CON ÁCIDO FLUORHÍDRICO.	62
6.3.1. Caracterización microestructural.....	63
6.3.1.1. Pretratamiento con HF	63
6.3.1.2. Pretratamiento con HF y posterior deposición de recubrimientos sol-gel.....	65
6.3.2. Evaluación de los recubrimientos obtenidos sobre las muestras pretratadas.....	67
6.3.2.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	67
6.3.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	68
6.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO EN LOS SOLES Y RECUBRIMIENTOS SB.....	75
6.4.1. Caracterización de los soles SB.....	75
6.4.2. Caracterización de los recubrimientos SB.....	78
6.4.3. Evaluación de los recubrimientos SB.....	83
6.4.3.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	83
6.4.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	85
6.4.4. Caracterización de los productos de corrosión.....	92
6.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES DOPADOS Y EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA BARRERA-DOPADO.....	94
6.5.1. Caracterización de los soles SD.....	94

6.5.2. Caracterización de los recubrimientos multicapa barrera-dopado.....	101
6.5.3. Evaluación electroquímica de los recubrimientos SB-SD.....	104
6.5.3.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	104
6.5.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	105
6.5.4. Caracterización de los productos de corrosión.....	111
6.5.5. Ensayos de inmersión.....	113
6.6 MECANISMOS DE INTERACCIÓN CON EL MEDIO DE ESTUDIO....	116
6.6.1. Mecanismo de interacción aleación ZE41/medio.....	116
6.6.2. Mecanismo de interacción recubrimientos SB/medio.....	118
6.6.3. Mecanismo de interacción recubrimientos SB-SD/medio.....	121
7. CONCLUSIONES GENERALES.....	123
8. RECOMENDACIONES.....	125
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
BIBLIOGRAFÍA.....	137
ANEXOS.....	139

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Mecanismo de hidrólisis: a) catálisis ácida, b) catálisis básica....	32
Figura 2. Mecanismo de condensación de: a) un alcóxido con una molécula ya hidrolizada, b) dos moléculas ya hidrolizadas.....	32
Figura 3. Etapas del proceso dip-coating.....	35
Figura 4. Metodología desarrollada durante la investigación.....	41
Figura 5. Micrografía óptica de la aleación de magnesio ZE41.....	45
Figura 6. Curva de polarización anódica potenciodinámica y parámetros electroquímicos de la aleación base.....	46
Figura 7. Diagrama de Bode del material base en función del tiempo de inmersión en SBF: a) módulo de impedancia, b) ángulo de fase.....	46
Figura 8. Circuito empleado en el ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41.....	48
Figura 9. Análisis SEM-EDX de la aleación ZE41 después de 30 min de inmersión en solución SBF: a) vista general (BSE), b) detalle (SE), c) análisis EDX zona 1, d) análisis EDX zona 2.....	49
Figura 10. Análisis SEM-EDX de la aleación ZE41 después de 3 h de inmersión en solución SBF: a) vista general (BSE), b) detalle (SE), c) análisis EDX zona 1, d) análisis EDX zona 2.....	50
Figura 11. Evaluación de la viscosidad y el pH de los soles SB base.....	52
Figura 12. Espectros IR de los soles SB base para diferentes tiempos de envejecimiento: a) Espectro general, b-d) Análisis región 1250-1000 cm ⁻¹ .	53
Figura 13. Micrografías electrónicas superficiales (SE) de los recubrimientos obtenidos para diferentes tiempos de envejecimiento.....	55
Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación base y recubierta con los soles de estudio.....	57

Figura 15. Diagrama de Bode del recubrimiento SB en función del tiempo de inmersión en SBF: a) módulo de impedancia, b) ángulo de fase.....	58
Figura 16. Circuito de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con el recubrimiento SB.....	59
Figura 17. Análisis SEM-EDX del recubrimiento SB después de 8 h de inmersión en SBF: a) vista general (SE), b) detalle, c-d) análisis EDX.....	61
Figura 18. Micrografías electrónicas (BSE) de la aleación ZE41 con pretratamiento por: a) 15 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 8 h y f) 24 h.....	63
Figura 19. Micrografías electrónicas (BSE) de la sección transversal de la aleación ZE41 con pretratamiento por: a) 15 min, b) 8 h, c) 24 h.....	64
Figura 20. Micrografías electrónicas de barrido (BSE) de los recubrimientos depositados sobre la aleación ZE41 pretratada por: a-b) 15 min, c-d) 8 h, e-f) 24 h.....	65
Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos SB obtenidos sobre la aleación ZE41 con diferentes tiempos de pretratamiento.....	67
Figura 22. Diagramas de Bode para la aleación ZE41 con pretratamiento en HF 4% vol. por 24 h: a) Módulo de impedancia, b) Ángulo de fase.....	69
Figura 23. Circuitos de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 pretratada por 24 h: a) Después 1 h, b) Después de 3 y 5 h de inmersión en solución SBF.....	70
Figura 24. Diagramas de Bode de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación ZE41 con pretratamiento de 24 h: a-b) módulo de impedancia y c-d) ángulo de fase.....	71
Figura 25. Circuitos de ajuste de los espectros de impedancia de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación ZE41 pretratada por 24 h: a) monocapa, b) bicapa.....	73
Figura 26. Evaluación de la viscosidad de los soles con 0,4, 4 y 20% vol. AcOH.....	75

Figura 27. Esquema formación de complejos entre los precursores y el ácido acético.....	76
Figura 28. Espectros IR de los soles obtenidos con diferentes concentraciones de ácido acético para a) 1 día, b) 7 días y c) 21 días de envejecimiento.....	77
Figura 29. Análisis de la región 1250-1000 cm^{-1} de los soles con diferentes concentraciones de AcOH y tiempos de envejecimiento.....	78
Figura 30. Micrografías electrónicas superficiales (SE) de los recubrimientos obtenidos para diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento.....	79
Figura 31. Micrografías electrónicas (BSE) transversales de los recubrimientos obtenidos para diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento.....	80
Figura 32. Espectros ATR de los recubrimientos barrera obtenidos con diferentes concentraciones de ácido acético para: a) 1 día, b) 7 días y c) 21 días de envejecimiento del sol.....	81
Figura 33. Análisis de la región 1250-1000 cm^{-1} de los soles con 1 día de envejecimiento para los soles SB: a) 0,4% vol AcOH, b) 4% vol. AcOH, c) 20% vol. AcOH.....	82
Figura 34. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y recubierta con soles con contenidos de ácido acético de: a) 4% vol. b) 20% vol.....	84
Figura 35. Diagramas de bode de la aleación ZE41 recubierta empleando SB 4% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento: a-c) Módulo de impedancia, d-f) Ángulo de fase.....	86
Figura 36. Diagramas de bode de la aleación ZE41 recubierta empleando SB 20% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento: a-c) Módulo de impedancia, d-f) Ángulo de fase.....	88

Figura 37. Circuitos de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con: a) soles SB 4 y 20% vol. AcOH, b) SB 4% vol. AcOH y 21 días de envejecimiento.....	90
Figura 38. Micrografías electrónicas (SE) de los recubrimientos SB después de 8 horas de inmersión en solución SBF.....	93
Figura 39. Evolución del potencial Z de los soles SD con diferentes contenidos de dopantes.....	95
Figura 40. Tamaño de partícula de los soles SD con diferentes contenidos de dopantes.....	96
Figura 41. Proceso de polimerización de los soles.....	97
Figura 42. Evolución de la viscosidad y pH de los soles SD.....	98
Figura 43. Espectros IR de los soles SD obtenidos: a) Espectro general, b-d) Análisis región 1250-1000 cm^{-1}	100
Figura 44. Micrografías electrónicas (SE) de los recubrimientos SB-SD: a-c) SB 4% vol. AcOH, d-f) SB 20% vol. AcOH.....	102
Figura 45. Micrografías electrónicas (BSE) de los recubrimientos SB 20% vol. AcOH –SD.....	103
Figura 46. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos multicapa SB-SD: a) SB 4% vol. AcOH y 7 días, b) SB 20% vol. AcOH y 21 días de envejecimiento.....	105
Figura 47. Diagramas de Bode de la aleación ZE41 recubierta empleando SB 4% vol. AcOH-SD: a-d) Módulo de impedancia, e-h) Ángulo de fase...	106
Figura 48. Diagramas de Bode de la aleación ZE41 recubierta empleando SB 20% vol AcOH y 21 días de envejecimiento-SD: a-d) Módulo de impedancia, e-h) Ángulo de fase.....	108
Figura 49. Micrografías electrónicas (SE) de los recubrimientos SB-SD después de 8 horas de inmersión en solución SBF: a-d) SB 20% AcOH_21d, e-h) SB 4% AcOH_7d.....	111
Figura 50. Análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SD 2,5% después de inmersión en solución SBF.....	113

Figura 51. Análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SD 2,5% después de inmersión en solución SBF.....	115
Figura 52. Mecanismo de corrosión de la aleación de magnesio ZE41.....	117
Figura 53. Micrografía electrónica (BSE) de aleación pretratada y recubierta tras 48 horas de inmersión en SBF: a) Vista general, b) Detalle, c) Sección transversal.....	118
Figura 54. Micrografías electrónicas de la aleación pretratada y recubierta tras 12 horas de inmersión en SBF: a) Vista general, b) Detalle.....	119
Figura 55. Mecanismo de interacción recubrimiento SB/medio de estudio...	120
Figura 56. Mecanismo de interacción recubrimiento SB-SD/medio de estudio.....	122

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Algunas propiedades de los materiales utilizados tradicionalmente en la fabricación de implantes ortopédicos.....	22
Tabla 2. Composición nominal (%peso) de la aleación de magnesio ZE41	39
Tabla 3. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia para la aleación ZE41.....	48
Tabla 4. Resultados de las medidas de ángulo de contacto.....	56
Tabla 5. Parámetros electroquímicos de la aleación base y recubierta con los soles de estudio.....	57
Tabla 6. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia para la aleación ZE41 recubierta con el recubrimiento SB.....	60
Tabla 7. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos SB obtenidos sobre la aleación ZE41 bajo diferentes condiciones.....	67
Tabla 8. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 pretratada por 24 h.....	70
Tabla 9. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 pretratada y recubierta.....	74
Tabla 10. Resultados de las mediciones de ángulo de contacto de los recubrimientos obtenidos.....	83
Tabla 11. Parámetros electroquímicos de la aleación base y recubierta con los soles de estudio.....	84
Tabla 12. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con soles SB 4% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento.....	91
Tabla 13. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con soles SB 20% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento.....	92

Tabla 14. Espesores de los recubrimientos SB-SD.....	103
Tabla 15. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos SB-SD obtenidos.....	105

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Concentración iónica nominal de la solución SBF.....	139

RESUMEN

TÍTULO: DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL HÍBRIDOS MULTICAPA BASE TEOS-GPTMS SOBRE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO ZE41 DE POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS *.

AUTOR: LAURA MARCELA RUEDA REYES**

PALABRAS CLAVE: Biomateriales, Aleaciones de magnesio, Recubrimientos Sol-gel, Corrosión, Bioactividad.

CONTENIDO:

En el presente estudio se depositaron recubrimientos híbridos vía sol-gel sobre la aleación de magnesio ZE41 de potencial aplicación como biomaterial en el diseño de implantes ortopédicos de uso temporal. Los soles se sintetizaron a partir de los precursores tetraetoxisilano (TEOS) y glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) empleando etanol como solvente y ácido acético diluido catalizador. Se sintetizaron soles barrera (SB) cuya función fue proteger a la aleación frente al proceso de corrosión y soles dopados (SD) empleando nitrato de calcio y nitrato de magnesio, en diferentes concentraciones, con el fin de favorecer la bioactividad del sistema. Los soles fueron depositados en multicapa empleando la técnica dip-coating; de manera que, bajo las mejores condiciones del recubrimiento barrera, se depositaron los recubrimientos dopados. Para la caracterización de los soles se empleó espectroscopía IR y medidas de viscosidad y pH para diferentes tiempos de envejecimiento. Por otra parte, la caracterización de los recubrimientos se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), ángulo de contacto y espectroscopía infrarroja de reflectancia atenuada (ATR); mientras que, la evaluación de la resistencia a la corrosión se realizó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica en solución SBF a 37 ± 2 °C. Los resultados del presente trabajo confirmaron que, la concentración de ácido acético juega un papel importante en la síntesis sol-gel, debido a su efecto complejante, lo que permite incrementar la estabilidad de los soles. Sin embargo, fue necesario realizar un pretratamiento a las muestras en HF para evitar su corrosión al contacto con el sol. De esta manera, bajo adecuadas condiciones de síntesis, fue posible obtener recubrimientos multicapa barrera-dopado que incrementaron en más de 2 órdenes de magnitud la resistencia a la corrosión del material base y además favorecieron la precipitación de fosfatos cálcicos en la superficie del recubrimiento tras inmersión en solución SBF.

*Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: Dra. Ana Emilse Coy Echeverría y Dr. Fernando Viejo Abrante.

ABSTRACT

TITLE: DESIGN OF SOL-GEL MULTILAYER COATINGS BASE TEOS-GPTMS ON ZE41 MAGNESIUM ALLOY OF POTENTIAL APLICATION ON THE FABRICATION OF ORTHOPAEDIC IMPLANTS * .

AUTHOR: LAURA MARCELA RUEDA REYES**

KEYWORDS: Biomaterials, Magnesium alloys, Sol-gel Coatings, Corrosion, Bioactivity.

CONTENTS:

In the present work, hybrid sol-gel coatings were deposited on the ZE41 magnesium alloy with potential interest in the fabrication of orthopaedic implants. Sols were synthesized from a mixture of the precursors tetraethoxysilane (TEOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), employing ethanol as solvent and acetic acid solution as catalyst. Two different sols was prepared: barrier sols (SB) which function was to protect the magnesium alloy against corrosion; and doped sols (SD) with calcium and magnesium nitrate as dopant agents, in different concentrations, with the aim to enhance the bioactivity behavior of the coatings. The sols synthesized were subsequently applied in multilayer using dip-coater technique, so that, under the best conditions of the barrier coating, the doped coatings was applied. The characterization of the sols was performed using pH measurements, rheological tests and infrared spectroscopy (FTIR) for different aging times. On the other hand, the morphology of coatings was characterized by scanning electron microscopy (SEM), contact angle and spectroscopy infrared of attenuated reflectance (ATR), while the corrosion resistance was evaluated using anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in SBF solution at $37 \pm 2^\circ\text{C}$. The results confirmed that, acetic acid concentration plays an important role in sol-gel synthesis, due to complexing effect, which allows increased sols stability. Nevertheless, a surface pretreatment in HF solution was necessary, before the sol-gel deposition, with the aim to avoid the acidic corrosion of the magnesium alloy during its immersion in the sol. In this manner, under adequate synthesis conditions, was possible obtain multilayer coatings barrier-doped that increased in more than 2 orders of magnitude the corrosion resistance of base material and also favored the precipitation of calcium phosphates in the surface of the coating after immersion in SBF.

* Degree Project, Researching modality.

** Physicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgical and Materials. Advisors: Dr. Ana Emilse Coy, Dr. Fernando Viejo Abrante.

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los materiales usados para la fabricación de implantes ortopédicos de uso temporal para la reparación de tejidos óseos han sido el titanio y sus aleaciones, los aceros inoxidable austeníticos y las aleaciones de cobalto [1, 2]. Sin embargo, estas aleaciones presentan ciertos aspectos negativos como la elevada diferencia de resistencia mecánica entre el hueso y el implante, lo que impide una adecuada regeneración del hueso, originando el fenómeno de “stress shielding” [3]. Además, durante el proceso de corrosión se liberan iones que pueden generar efectos adversos para la salud del paciente [4, 5].

En la actualidad, las aleaciones de magnesio se presentan como candidatas potenciales para ser empleadas como biomateriales debido a que sus propiedades mecánicas son comparables a las del hueso, por lo que se reduce en gran medida el fenómeno de “stress shielding” [6, 7]. Dentro de ellas se destacan las aleaciones con contenido en tierras raras como la aleación ZE41 (Mg-Zn-RE) debido a sus buenas propiedades mecánicas y compatibilidad. Sin embargo, el magnesio es un elemento termodinámicamente inestable, con tendencia a transformarse espontáneamente hacia su estado oxidado, siendo uno de los metales estructurales más activos de la serie electroquímica [8], por lo que la corrosión no controlada del magnesio puede conllevar a la pérdida de integridad mecánica del bioimplante antes de conseguir una adecuada reparación del hueso [9]. Adicionalmente, durante el proceso de corrosión se genera hidrógeno gaseoso que, en caso de acumulación, puede dar lugar a abultamientos cutáneos indeseados y a necrosis del tejido circundante [10]. Es por ello que un punto clave para que las aleaciones de magnesio puedan ser tenidas en cuenta en aplicaciones ortopédicas como implantes funcionales, es reducir la cinética de corrosión del magnesio mediante la síntesis de recubrimientos superficiales que tengan un efecto barrera, impidiendo así el deterioro acusado del implante [6, 9, 10].

Por otro lado, otro de los aspectos importantes en la fabricación de implantes ortopédicos, y que se ha convertido en uno de los mayores desafíos actuales en

términos de investigación, es aumentar el carácter bioactivo de su superficie, es decir, que se promueva una adecuada proliferación y adhesión de las células formadoras del hueso al implante, lo que propiciaría la rápida recuperación del paciente [11]. Uno de los métodos más utilizados ha sido la síntesis de recubrimientos vía sol-gel de hidroxiapatita (HA) y biovidrios [12, 13]. Sin embargo, estos recubrimientos son sintetizados a partir de precursores inorgánicos, lo que impide la obtención de recubrimientos con elevados espesores sin la presencia de agrietamiento. Además, se requieren procesos de curado a elevadas temperaturas (800°C) [11], haciendo esta ruta de síntesis inviable para aleaciones con bajo punto de fusión como las aleaciones de magnesio.

Con base en lo anteriormente expuesto, se hace necesario desarrollar un sistema superficial que no sólo proteja contra la corrosión sino que además favorezca la bioactividad de las aleaciones de magnesio. En este sentido y, con objeto de abordar ambas problemáticas, aparece como alternativa el diseño de recubrimientos sol-gel híbridos (mezcla de precursores híbridos e inorgánicos) base sílice, que presentan una buena adhesión al sustrato metálico y se caracterizan por ofrecer una excelente protección contra la corrosión gracias a su naturaleza cerámica-vítrea [14]. Además, la presencia de precursores híbridos permite reducir tanto la temperatura de tratamiento, por debajo de 150°C, como la tendencia de agrietamiento. Otra particularidad de este tipo de recubrimientos es la posibilidad de obtener estructuras con porosidad controlada, permitiendo albergar distintas especies iónicas, tales como sales de calcio y magnesio, que podrían promover la bioactividad [15, 16].

Por tanto, el presente trabajo plantea diseñar dos tipos diferentes de recubrimientos sol-gel híbridos que, aplicados en multicapa sobre la aleación de magnesio ZE41, presenten un carácter bifuncional, de manera que permitan incrementar simultáneamente la resistencia a la corrosión y la bioactividad de la aleación y así, aprovechar sus excelentes propiedades mecánicas en el campo de los biomateriales.

1. ESTADO DEL ARTE

En el campo de la biomedicina, los materiales metálicos siguen desempeñando un papel fundamental como biomateriales debido a su buena combinación de propiedades mecánicas, haciéndolos indispensables para la fabricación de implantes ortopédicos. Estos biomateriales deben cumplir con ciertos requerimientos como son: i) poseer propiedades mecánicas adecuadas para proporcionar soporte al hueso durante el proceso de curación; ii) no generar elementos tóxicos que afecten la salud del paciente; iii) ser biocompatibles con las células adyacentes y fluidos corporales, con objeto de impedir que el organismo desarrolle sistemas de rechazo y, finalmente, iv) ser bioactivos para modular la actividad biológica en el tejido huésped.

Dentro de los materiales utilizados actualmente para esta aplicación se encuentran los aceros inoxidable austeníticos AISI 316L y las aleaciones base cobalto y base titanio, todos ellos caracterizados por una excelente combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [4]. Sin embargo, su elevada diferencia de rigidez mecánica y densidad con el hueso (Tabla 1) crea, durante su permanencia en el cuerpo, el fenómeno denominado “stress shielding” o protección del hueso contra la carga [1, 17-19]. Este fenómeno ocurre cuando el esfuerzo que recibe el sistema implante-hueso es soportado exclusivamente por el implante, evitando que el hueso reciba el estímulo que necesita para funcionar correctamente, lo que impide la adecuada regeneración del hueso, fomentando la pérdida de materia ósea y la descohesión del implante del resto de la estructura [3].

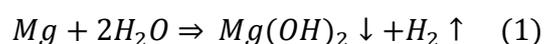
Tabla 1. Algunas propiedades de los materiales utilizados tradicionalmente en la fabricación de implantes ortopédicos [19].

	Módulo de Elasticidad (GPa)	Densidad (g/cm³)
Hueso	18-27	1,8-2,0
Aceros inoxidables	190-210	7,7-8,0
Aleaciones Co-Cr	220-234	8,3-8,6
Aleaciones de titanio	106-114	4,6-4,8

Además, cuando dichos materiales son expuestos a medios tan agresivos como las soluciones fisiológicas se da lugar al proceso de corrosión, durante el cual se liberan iones en diferentes estados de oxidación que pueden generar efectos adversos y causar enfermedades citotóxicas. En el caso de los aceros inoxidable, la liberación de iones de Fe^{2+} , Cr^{3+} y Ni^{2+} puede generar alergias e inducir sensibilidad al metal; además el níquel (Ni^{2+}) es considerado un elemento cancerígeno [4]. En cuanto a las aleaciones base cobalto, éstas liberan iones de Co^{+2} y Cr^{+3} que pueden generar inflamación, necrosis del tejido circundante y osteolisis [20]. Finalmente, dentro de las aleaciones base titanio la más utilizada ha sido la aleación Ti-6Al-4V que en su proceso de corrosión puede liberar iones de V^{+5} y Al^{+3} que son considerados tóxicos ya que pueden generar desórdenes a nivel neuronal [20-22].

Con el objetivo de solventar ambas problemáticas, han surgido como potenciales candidatas las aleaciones de magnesio, debido a que poseen módulo de elasticidad (42-45 GPa) y densidad (1,7-1,8 g/cm³) comparables a los del hueso, por lo que presentan menor tendencia a la aparición del fenómeno de stress shielding; de manera adicional, el magnesio como elemento no es perjudicial para el cuerpo humano, debido a que el ion Mg^{2+} se encuentra en una concentración considerable en el cuerpo, principalmente en el tejido óseo, siendo esencial para muchas funciones metabólicas [11].

Sin embargo, la principal desventaja del magnesio y sus aleaciones para ser considerados como biomateriales es su baja resistencia a la corrosión, que puede llevar a la pérdida de la integridad mecánica del implante antes de que el hueso haya sanado correctamente. El magnesio y sus aleaciones presentan una elevada reactividad, asociada al potencial de electrodo estándar del magnesio (-2.37 V) que hace que este elemento se convierta espontáneamente a su estado oxidado. De esta manera, cuando es expuesto a una solución acuosa, se lleva a cabo una reacción electroquímica como se muestra en la ecuación (1) [3]:



donde el principal producto de corrosión es el hidróxido de magnesio que, aunque puede formar una película superficial, ésta no proporciona ningún tipo de protección ya que no es estable en medios fisiológicos. Además, durante dicho proceso también se produce hidrógeno gaseoso que, en caso de acumulación, puede generar abultamientos y necrosis en el tejido circundante [23].

Por otra parte, no todas las aleaciones de magnesio fabricadas comercialmente pueden ser empleadas en el desarrollo de biomateriales, ya que la liberación de algunos iones de los elementos aleantes durante el proceso de corrosión pueden generar citotoxicidad [24]. Tal es el caso de las aleaciones que contienen como elementos aleantes principales aluminio, manganeso o itrio. Numerosas investigaciones han comprobado que concentraciones de aluminio en el cuerpo superiores a $0,18 \mu\text{mol/L}$ son perjudiciales para el correcto funcionamiento de las neuronas, presentando factores de riesgo en la generación de la enfermedad de Alzheimer. En relación al manganeso, concentraciones mayores a $1,8 \mu\text{mol/L}$ pueden inducir neurotoxicidad y afectar el sistema nervioso central, mientras que el itrio en concentraciones que superen $10 \mu\text{mol/L}$ puede generar efectos adversos en la transcripción del ADN [3, 17, 25]. En la actualidad, las aleaciones que contienen tierras raras han recibido especial atención ya que, además de mejorar las características mecánicas y la resistencia a la corrosión del magnesio, no generan efectos adversos contra la salud. Por el contrario, investigaciones recientes han encontrado que algunas tierras raras como el gadolinio y el neodimio presentan propiedades anticancerígenas [17, 25]. Dentro de este grupo se destaca la aleación ZE41 (Mg-Zn-RE), que presenta buenas propiedades mecánicas y, además de tierras raras, contiene zinc, que es considerado un elemento biológicamente benigno [25, 26].

En conclusión, es fundamental controlar la rápida degradación de las aleaciones de magnesio, empleando métodos de protección que reduzcan la exposición del material a medios tan agresivos como las soluciones fisiológicas. En este sentido, dentro de las alternativas más comúnmente empleadas para la protección de estas

aleaciones se encuentra el diseño de recubrimientos barrera, por métodos como anodizado [27], conversión química [9, 28] y sol-gel [29, 30], los cuales deben ser uniformes, continuos, homogéneos y no tóxicos.

En la actualidad, la síntesis de recubrimientos sol-gel base sílice ha mostrado un creciente interés, ya que permite obtener películas de elevada resistencia a la corrosión y desgaste, ofreciendo además grandes ventajas frente a los demás métodos de protección como son el empleo de equipos relativamente sencillos y económicos, la posibilidad de aplicarse en piezas con formas complejas y el uso de materiales con baja toxicidad.

Particularmente, dentro de los recubrimientos sol-gel para la protección de aleaciones de magnesio, la síntesis de recubrimientos híbridos, mezcla de precursores híbrido e inorgánico, ha cobrado especial interés debido a que permiten combinar la gran adhesión de los precursores inorgánicos y la baja tendencia al agrietamiento de los precursores híbridos, para obtener películas con mejores prestaciones mecánicas y de resistencia a la corrosión. Además, se reduce la temperatura de curado por debajo de 150°C, algo fundamental para materiales con bajo punto de fusión como las aleaciones de magnesio [14, 31].

En la última década numerosos autores han reportado trabajos enfocados en el diseño de recubrimientos sol-gel híbridos para la protección de aleaciones de magnesio, empleando diferentes precursores híbridos e inorgánicos [32-38]. En la mayoría de los casos ha sido posible sintetizar recubrimientos con elevada adhesión y sin evidencia de agrietamiento, lo que ha permitido realizar deposiciones en multicapa llegando a obtener recubrimientos de hasta 20 μm de espesor [37, 38]. Aunque los ensayos electroquímicos han revelado que los recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio, aún es necesario profundizar en el estudio de las condiciones de síntesis para obtener soles estables con el tiempo y recubrimientos homogéneos que presenten un considerable grado de protección en medios agresivos.

Por otro lado, en el campo de los biomateriales se busca que los implantes no sólo sean resistentes a la corrosión sino que además promuevan el crecimiento de tejido óseo en su superficie, es decir, que sean bioactivos. En este sentido, desde la década de los 80 se han desarrollado métodos con el fin de mejorar la bioactividad de los metales empleados en la fabricación de implantes ortopédicos, entre los que se destaca la deposición de recubrimientos cerámicos bioactivos. Uno de los recubrimientos más estudiados ha sido la hidroxiapatita [39-41], debido a que su composición química es similar al principal componente mineral de los huesos, por lo que presenta osteoconductividad. Dentro de las técnicas empleadas en la obtención de dichos recubrimientos se destacan la deposición electroforética, el método sol-gel y la deposición pulverizada por plasma, que puede ser con aire (APS) o al vacío (VPS). Pese a los buenos resultados obtenidos respecto a la bioactividad, diversos autores, desde Tsui en 1996 [42] hasta Mohseni en el 2014 [43], han demostrado que los recubrimientos de hidroxiapatita presentan serios inconvenientes tales como bajo grado de adhesión al sustrato, dado que la unión es física y no química; baja uniformidad, alta porosidad y elevada tendencia al agrietamiento.

Otro tipo de recubrimientos bioactivos que han sido muy estudiados son los biovidrios, materiales de carácter amorfo que constan de una matriz de sílice que, dada su estructura abierta, permite la incorporación de otras especies (cationes), siendo el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ uno de los más comunes. En los últimos años, la deposición de biovidrios sobre superficies metálicas mediante el proceso sol-gel ha recibido especial atención debido a que, en contacto con fluido corporal simulado, es posible obtener una película de apatitas bioactivas en la superficie de las muestras [44, 45]. Diversos estudios han demostraron que, a través del proceso sol-gel, es posible sintetizar biovidrios y depositarlos sobre el acero inoxidable AISI 316L de tal forma que, después de inmersión en solución fisiológica simulada (SBF), se precipite una película rica en hidroxiapatita semicristalina en la superficie del sustrato [12, 46, 47]. Sin embargo, los biovidrios obtenidos vía sol-gel también

presentan problemas de baja adhesión al sustrato después del tratamiento térmico y elevada tendencia al agrietamiento, debido a la gran diferencia entre el coeficiente de expansión térmica de los recubrimientos inorgánicos de SiO₂ obtenidos y el material [48].

Específicamente sobre aleaciones de magnesio, también se han obtenido recubrimientos de hidroxiapatita [49, 50] y biovidrios [51-53] vía sol-gel. Tal es el caso de Rojaee y colaboradores en el año 2013 [50], quienes sintetizaron un recubrimiento de n-hidroxiapatita sobre la aleación AZ91, a partir de precursores de calcio y fósforo adicionados en una relación Ca/P igual a 1,67 realizando un tratamiento de curado a 400°C por 6 horas. Mientras, Dou y colaboradores en el año 2013 [53] sintetizaron un biovidrio del sistema SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ sobre la aleación AZ31 seguido de tratamientos de curado entre 400-500°C. Aunque en ambos casos se favoreció la precipitación de apatitas biológicas en la superficie de la muestra tras inmersión en solución SBF, se hace evidente que las elevadas temperaturas necesarias en los tratamientos térmicos de dichos recubrimientos podrían afectar seriamente la microestructura de las aleaciones de magnesio disminuyendo así sus propiedades mecánicas.

Debido a esta problemática, se han empleado otras técnicas para obtener recubrimientos bioactivos sobre estas aleaciones como la precipitación espontánea tras realizar inmersión en soluciones supersaturadas [23]. En el año 2009, Wang y colaboradores [54] obtuvieron un recubrimiento de fosfato cálcico sobre magnesio, tras sumergir las muestras en una solución alcalina que contenía Na₂HPO₄ y Ca(NO₃)₂ a 45°C por 3 horas. Los resultados obtenidos mostraron la formación de un recubrimiento de fosfato dicálcicodihidratado (DCPD) que favorecía la precipitación de apatitas en la superficie tras 21 días de inmersión en solución SBF. Sin embargo, dichas investigaciones se han centrado en la obtención de recubrimientos bioactivos, los cuales no brindan protección a las aleaciones de magnesio empleadas, por lo que en todos los casos, se evidenció una rápida degradación del material base debido al proceso de corrosión.

Por esta razón, se ha dirigido la atención a la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel ya que, además de encontrar aplicación en la protección contra la corrosión y de reducir la temperatura de curado y el agrietamiento, la presencia de moléculas orgánicas permite modificar la estructura interna del recubrimiento formando cavidades porosas [55], lo que favorece la incorporación de distintas especies iónicas como inhibidores de corrosión [56], fármacos [57], vitaminas [58] y especies bioactivas [59, 60]. En este sentido, recientes estudios han confirmado que es posible diseñar recubrimientos híbridos que incorporen especies promotoras de la bioactividad como calcio y magnesio, ya que el calcio estimula la nucleación de apatitas [23, 61]; mientras que el magnesio, según han reportado algunos autores, favorece su precipitación y crecimiento [62, 63]. De esta manera, en contacto con la solución fisiológica dichos recubrimientos podrían experimentar reacciones de intercambio iónico y dar lugar a deposición de cristales de apatita parecidos a los del hueso (deposición biomimética), promoviendo la bioactividad superficial del material [64-66].

Dentro de los pocos trabajos desarrollados sobre este tema se encuentra el publicado por J. Varela-Caselis y colaboradores en el año 2011 [15], en el cual se sintetizaron recubrimientos híbridos sol-gel a partir de los precursores tetraetoxisilano (TEOS), trimetoxisililpropil metacrilato (TMSPM) y metilmetacrilato (MMA), empleando metóxido de calcio como agente bioactivo. Los recubrimientos fueron depositados por la técnica dip-coating sobre el acero inoxidable 316 L y tratados térmicamente a 70°C por 24 h. Los resultados obtenidos mostraron que, a partir de 10 días de inmersión en solución SBF, se presenta precipitación de agregados de hidroxiapatita que, a mayores tiempos de inmersión, van creciendo y cubriendo la superficie del recubrimiento de manera uniforme.

Aunque se observa que es posible obtener buenos resultados en relación a la bioactividad al dopar recubrimientos híbridos con calcio, los únicos trabajos de este tipo se han desarrollado dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la UIS, en donde se han sintetizado

soles híbridos a partir de los precursores tetraetoxisilano (TEOS) y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) con el fin de obtener recubrimientos barrera contra el proceso de corrosión. Además, aprovechando la estructura abierta que confiere el grupo epoxi del GPTMS, se sintetizaron soles con adición de calcio como agente dopante. De esta manera, ha sido posible diseñar dos tipos diferentes de recubrimientos y depositarlos en multicapa sobre la aleación de magnesio Elektron 21 [67] y el acero inoxidable 316 L [68, 69]. Específicamente, sobre la aleación de magnesio se sintetizaron recubrimientos bicapa barrera-dopado, empelando nitrato de calcio como agente dopante. Los resultados mostraron indicios de precipitación de hidroxiapatita tras 3 semanas de inmersión en solución SBF. No obstante, el sistema no brindó adecuada protección a la aleación impidiendo establecer un mecanismo de nucleación ya que los cristales de hidroxiapatita se encontraron mezclados con productos de corrosión, principalmente hidróxido de magnesio.

En conclusión, la síntesis sol-gel plantea la posibilidad de obtener recubrimientos híbridos sin agrietamiento y empleando bajas temperaturas de curado. Este hecho permite diseñar recubrimientos que brinden una adecuada protección a aleaciones con baja resistencia a la corrosión como las aleaciones de magnesio. Además, dada su estructura, también es posible diseñar recubrimientos que contengan especies bioactivas, que favorezcan la precipitación de apatitas *in situ*. De esta manera, mediante la síntesis de recubrimientos híbridos dopados se podrían evitar los problemas de adhesión y agrietamiento de los recubrimientos cerámicos bioactivos tradicionalmente estudiados.

Basado en las anteriores premisas, el presente trabajo tiene como objetivo diseñar dos tipos diferentes de recubrimientos híbridos sol-gel que, aplicados en multicapa, tengan un carácter bifuncional barrera-bioactivo. De esta manera, se busca brindar protección frente al fenómeno de corrosión y a la vez promover la bioactividad superficial de la aleación de magnesio ZE41, con objeto de aprovechar sus ventajas en la fabricación de implantes ortopédicos de uso temporal.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POR EL MÉTODO SOL-GEL

El método sol-gel es un proceso que parte de una solución (sol) que contiene diferentes precursores moleculares disueltos en un solvente de bajo peso molecular, generalmente un alcohol que, mediante procesos de hidrólisis, condensación y entrecruzamiento, da lugar a la formación de estructuras poliméricas de mayor viscosidad (gel). Los soles son depositados sobre la superficie metálica y, después de un tratamiento térmico adecuado, se obtiene un recubrimiento que consiste en una red polimérica en estado vítreo [14].

Existen tres tipos de recubrimientos sol-gel: orgánicos, inorgánicos e híbridos que se diferencian en los tipos de precursores utilizados y, por ende, en sus características. Los precursores inorgánicos más utilizados son los alcóxidos metálicos, cuya fórmula química es $M(OR)_n$ donde M es el metal o metaloide, R es un grupo alquilo (metilo, etilo, propilo etc.) y n es la valencia del metal. En la actualidad se pueden preparar alcóxidos de casi todos los elementos de la tabla periódica, aunque los más estables y fáciles de obtener son los alcóxidos de silicio o alcoxisilanos ($Si(OR)_4$) [70], debido a su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis. Dentro de este grupo, el tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$), TEOS, es el precursor inorgánico más utilizado [71]. A partir de este tipo de precursores se obtienen recubrimientos inorgánicos de SiO_2 , que presentan un excelente grado de adhesión con el sustrato metálico debido a que aprovechan la película de óxidos o hidróxidos formada naturalmente en condiciones ambientales sobre la superficie de los metales, para establecer una unión covalente metal-siloxano (M-O-Si). Sin embargo, la principal desventaja es su elevada fragilidad y tendencia al agrietamiento durante el secado y el tratamiento térmico, lo que impide obtener espesores superiores a $1 \mu m$ [33].

Por otro lado, los precursores híbridos son de la forma $R'M(OR)_{n-1}$ donde uno de los grupos alcóxido (OR) es sustituido por un grupo funcional orgánico (R'), el cual

reacciona fácilmente con otros grupos funcionales permitiendo aumentar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel [72]. De esta manera, los recubrimientos obtenidos son más flexibles y con menor tendencia al agrietamiento, por lo que es posible realizar múltiples deposiciones del recubrimiento (recubrimiento multicapa) [37]. Algunos precursores de este tipo son los organo alcóxisilanos $R'Si(OR)_3$ tales como el VTMS, el GPTMS, el APTES y el MPS cuyo grupo funcional R' es un grupo vinilo, epoxi, amino y metacrilato, respectivamente. Uno de los precursores más empleados es el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) debido a que permite obtener películas con mayor densidad brindando una mejor resistencia a la corrosión. Sin embargo, el mayor inconveniente de este tipo de precursores es su baja adhesión al sustrato.

Por ello, la producción de recubrimientos híbridos, mezcla de precursores híbrido e inorgánico, ha sido muy estudiada recientemente, ya que permite combinar la gran adhesión de los recubrimientos inorgánicos y la baja tendencia al agrietamiento que otorgan los precursores híbridos, para obtener películas con mayores espesores y mayor resistencia a la corrosión empleando bajas temperaturas de curado [14]. Además, una de las principales características morfológicas de este tipo de recubrimiento es su microporosidad, que puede ser controlada mediante un adecuado manejo de las variables de síntesis [55]. Así, la presencia de esta porosidad puede representar una ventaja ya que permite incorporar diversas especies en su estructura [56, 59, 73].

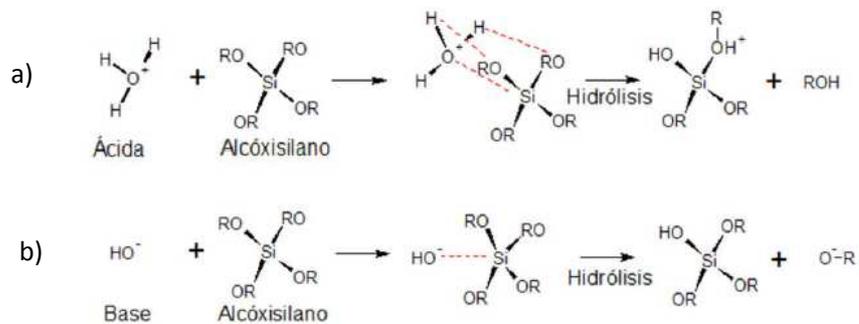
2.2 PROCESO SOL-GEL

El proceso de síntesis de recubrimientos sol-gel se puede dividir en tres etapas: 1) obtención del sol mediante hidrólisis, condensación y polimerización de monómeros para formar mallas que se extienden por todo el medio líquido, 2) deposición del sol sobre el sustrato metálico y 3) secado del recubrimiento obtenido [71].

2.2.1. Hidrólisis, condensación y polimerización

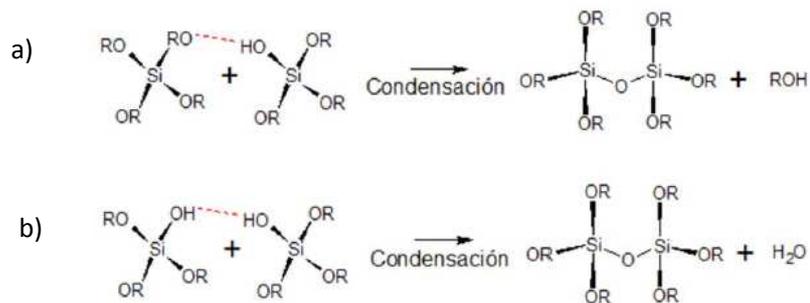
Las redes poliméricas de sílice son frecuentemente sintetizadas mediante reacciones de hidrólisis de precursores alcoxisilanos, empleando como catalizador un ácido (ej. ácido acético) o una base (ej. amoníaco) y su posterior condensación, estas reacciones se pueden describir mediante los esquemas mostrados en las Figuras 1 y 2 [74-76].

Figura 1. Mecanismos de hidrólisis: a) Catálisis ácida, b) Catálisis básica.



Fuente: C. Barry, M. Grant. "Ceramic materials" science and engineering. Washington. Springer, 2007.

Figura 2. Mecanismo de condensación de: a) Un alcóxido con una molécula ya hidrolizada, b) Dos moléculas ya hidrolizadas.



Fuente: C. Barry, M. Grant. "Ceramic materials" science and engineering. Washington. Springer, 2007.

La hidrólisis tiene lugar cuando una molécula de agua reacciona con el precursor alcoxisilano, reemplazando un ligando alcóxido (OR) por un grupo hidroxilo (OH). A medida que avanza la reacción de hidrólisis, también lo hace la reacción de

condensación. Esta última involucra generalmente la interacción de al menos uno de los grupos silanol (Si-OH) formados durante la hidrólisis, para producir enlaces siloxano (Si-O-Si) más el alcohol derivado del grupo alcóxido (ROH) o agua. Finalmente, el progreso de la reacción de condensación conlleva a la polimerización de los precursores y a la transición de sol a gel [14, 71, 77].

La naturaleza de la red formada y las características finales del recubrimiento dependerán fuertemente del catalizador (pH) empleado en el proceso de síntesis y del uso de agentes complejantes [73, 75].

- a) Efecto del catalizador (pH): El tipo de catalizador y, por ende, el pH del sol desarrollan un papel fundamental en las características del recubrimiento, ya que cuanto más ácido es el sol, más se favorece la reacción de hidrólisis frente a la de condensación, lo que resulta en polimerizaciones lentas y estructuras más lineales dando lugar a recubrimientos de mayor densidad y menor porosidad. Sin embargo, a medida que se incrementa el valor de pH, la reacción de condensación se encuentra más favorecida, dando lugar a cinéticas de gelificación rápidas y a mallas poliméricas cada vez más porosas [74].
- b) Uso de complejantes: Las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos tienen cinéticas muy rápidas, por lo que deben ser estabilizadas para evitar la acelerada y descontrolada gelificación de los soles. En la actualidad, el control químico de estas reacciones se realiza mediante la adición de reactivos complejantes, que reaccionan con los alcóxidos metálicos a nivel molecular originando nuevos precursores con diferente estructura, reactividad y funcionalidad [75]. La modificación química es usualmente llevada a cabo con ligandos hidroxilados nucleofílicos tales como los ácidos carboxílicos (ej. ácido acético) o la acetilacetona. Una reacción típica nucleofílica entre la acetilacetona y un alcoxisilano resulta de la transferencia de un protón ácido desde la acetilacetona hasta el ligando

alcóxido, formándose el correspondiente alcohol y el precursor alcoxisilano modificado (ecuación 2):



De esta manera, los complejos formados pueden bloquear la etapa de condensación retardando el proceso de gelificación [74, 75, 78, 79].

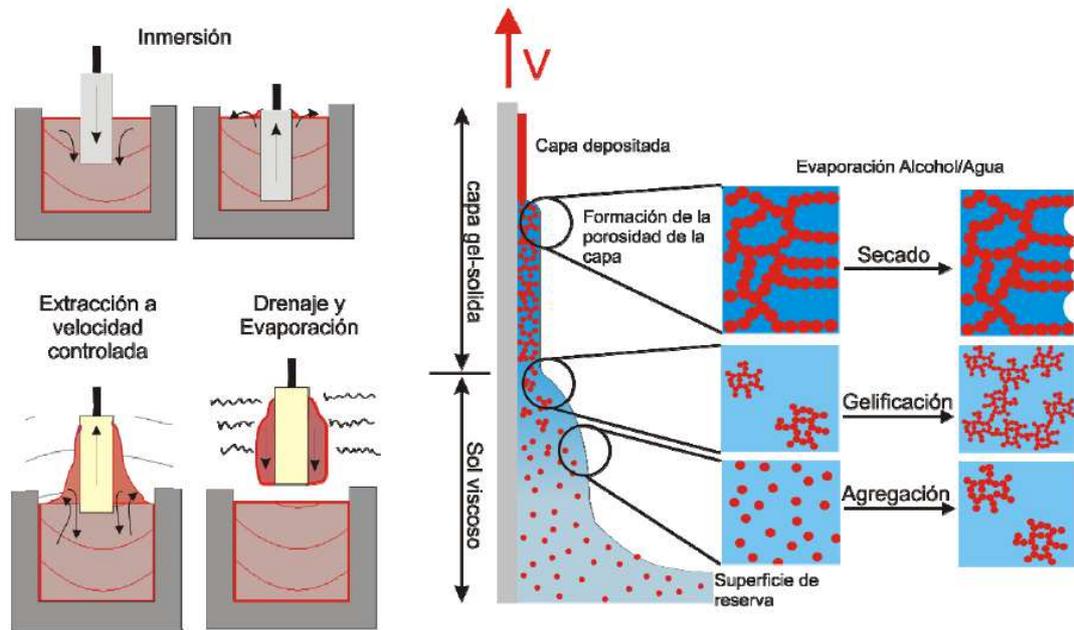
2.2.2. Deposición sobre el sustrato metálico

En la mayoría de los casos, antes de la deposición del sol sobre el sustrato metálico, se requiere una preparación superficial. Esta preparación consiste en un desbaste gradual de las muestras seguido de una limpieza con etanol, acetona o agua destilada.

En cuanto a la producción de recubrimientos sol-gel, en la actualidad el proceso más utilizado es el proceso de inmersión (dip-coating) ya que, emplea equipos relativamente sencillos y económicos; además, facilita la aplicación en piezas con formas complejas y de gran tamaño. Básicamente, la técnica dip-coating consta de cuatro etapas (Figura 3): 1) inmersión del sustrato, 2) extracción a velocidad constante y controlada, 3) drenaje con evaporación de solventes y 4) consolidación de la capa [71].

Inicialmente, el sustrato a recubrir se introduce verticalmente en el sol a una velocidad constante. Posteriormente, se extrae a la misma velocidad estableciéndose un régimen estacionario. De esta forma, una parte de la solución queda adherida a la pieza en forma de recubrimiento y otra pasa de nuevo a la solución. Una vez obtenido el recubrimiento se debe consolidar la capa realizando un proceso de secado-curado [73, 74, 76].

Figura 3. Etapas del proceso dip-coating.



Fuente: Rosero C. Tesis doctoral: Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Universidad Autónoma de Madrid. España. 2011

2.2.3. Secado del recubrimiento obtenido

El secado es un proceso complejo que consta de drenaje y evaporación del solvente remanente. Después del proceso de deposición del sol sobre el sustrato metálico, continúan en el recubrimiento las reacciones de condensación y polimerización de los grupos hidroxilo remanentes, razón por la cual, el recubrimiento se contrae haciendo fluir el líquido desde el interior hacia la superficie. Posteriormente, la malla polimérica se vuelve demasiado rígida para continuar su encogimiento y el líquido empieza a retornar hacia el interior del recubrimiento donde queda atrapado, dejando los poros de la superficie llenos de aire. Desde este momento, el secado se lleva a cabo mediante la evaporación del líquido en el interior de la película y la difusión del vapor hacia la superficie [75, 80].

En esta etapa puede aparecer agrietamiento debido al diferente grado de contracción de la parte externa e interna del recubrimiento que se origina como

consecuencia del gradiente de presión producido en la fase líquida. Así, cuando la parte externa de la película se contrae más rápido que la interna, aparecen fuertes tensiones que producen el agrietamiento de la superficie. Una vez aparecen las grietas, éstas pueden crecer y extenderse rápidamente hacia el interior del recubrimiento [74]. Por esta razón, es importante la adición de precursores con grupos orgánicos, ya que reducen la rigidez de la película y permiten absorber tensiones residuales minimizando la tendencia al agrietamiento [33, 74].

3. HIPÓTESIS

Mediante un control adecuado de las variables de síntesis del proceso sol-gel es posible obtener dos tipos diferentes de recubrimientos híbridos base TEOS-GPTMS, uno que presente buenas propiedades barrera y otro que presente dopaje con sales de calcio y magnesio, de manera que aplicados en multicapa, ofrezcan una adecuada protección contra el proceso de corrosión y promuevan la bioactividad de la aleación de magnesio ZE41, de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos de uso temporal.

4. OBJETIVOS

Objetivo general

Diseñar recubrimientos sol-gel híbridos multicapa base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio ZE41 de potencial aplicación como biomaterial en la fabricación de implantes ortopédicos de uso temporal.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar soles híbridos barrera base TEOS-GPTMS atendiendo a diferentes variables de síntesis.
- Caracterizar y evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles barrera sintetizados.
- Sintetizar y caracterizar soles híbridos base TEOS-GPTMS dopados con diferentes contenidos de calcio y magnesio.
- Diseñar recubrimientos sol-gel híbridos multicapa barrera-dopado y evaluar su grado de protección contra la corrosión y bioactividad.
- Proponer un mecanismo de interacción de los recubrimientos sol-gel híbridos multicapa barrera-dopado con el medio de estudio.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 MATERIAL BASE

Dentro de las aleaciones de magnesio comerciales se seleccionó una aleación que en su composición no presentara elementos aleantes que fueran potencialmente perjudiciales para la salud del paciente. De esta manera, se adquirió la aleación ZE41, por sus buenas propiedades mecánicas y contenido en tierras raras. Dicha aleación fue proporcionada por la compañía Magnesium Elektron Ltda (Inglaterra), su composición nominal, en porcentaje en peso, se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición nominal (%peso) de la aleación de magnesio ZE41.

Aleación	Zn	Mn	Zr	Otros (Ce, La, Ga)	Mg
ZE41	3,5-5,0	0,15	0,4-1,0	0,75-1,75	Balance

5.2 METODOLOGÍA GENERAL DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

En la Figura 4 se presenta el esquema general de la metodología desarrollada durante la investigación. Inicialmente, se realizó la caracterización microestructural y electroquímica de la aleación base y de los productos de corrosión formados (Sección 6.1). A continuación se realizó la síntesis y caracterización de los soles y recubrimientos barrera base, estudiando como variable el tiempo de envejecimiento de los soles (Sección 6.2). Por otro lado, se estudió la posibilidad de realizar un pretratamiento a las muestras en ácido fluorhídrico (HF), con el fin de evitar la corrosión del material base durante su inmersión en el sol. Para esto, se evaluó el efecto del tiempo de pretratamiento en la obtención de los recubrimientos (Sección 6.3). Bajo la mejor condición del pretratamiento, se estudió la influencia de la concentración de ácido acético en los soles, con el fin de mejorar su acción como agente estabilizador. En este sentido, se estudiaron y evaluaron soles y recubrimientos barrera con diferentes concentraciones de ácido acético para distintos tiempos de envejecimiento (Sección 6.4). Finalmente, se sintetizaron y caracterizaron los soles dopados con diferentes contenidos de calcio y magnesio y,

a continuación, bajo las mejores condiciones de los recubrimientos barrera estudiados, se depositaron y evaluaron los recubrimientos barrera-dopado (Sección 6.5). Con base en los resultados obtenidos se propuso un mecanismo de interacción entre los recubrimientos y el medio de estudio (Sección 6.6).

5.3 MÉTODOS Y TÉCNICAS

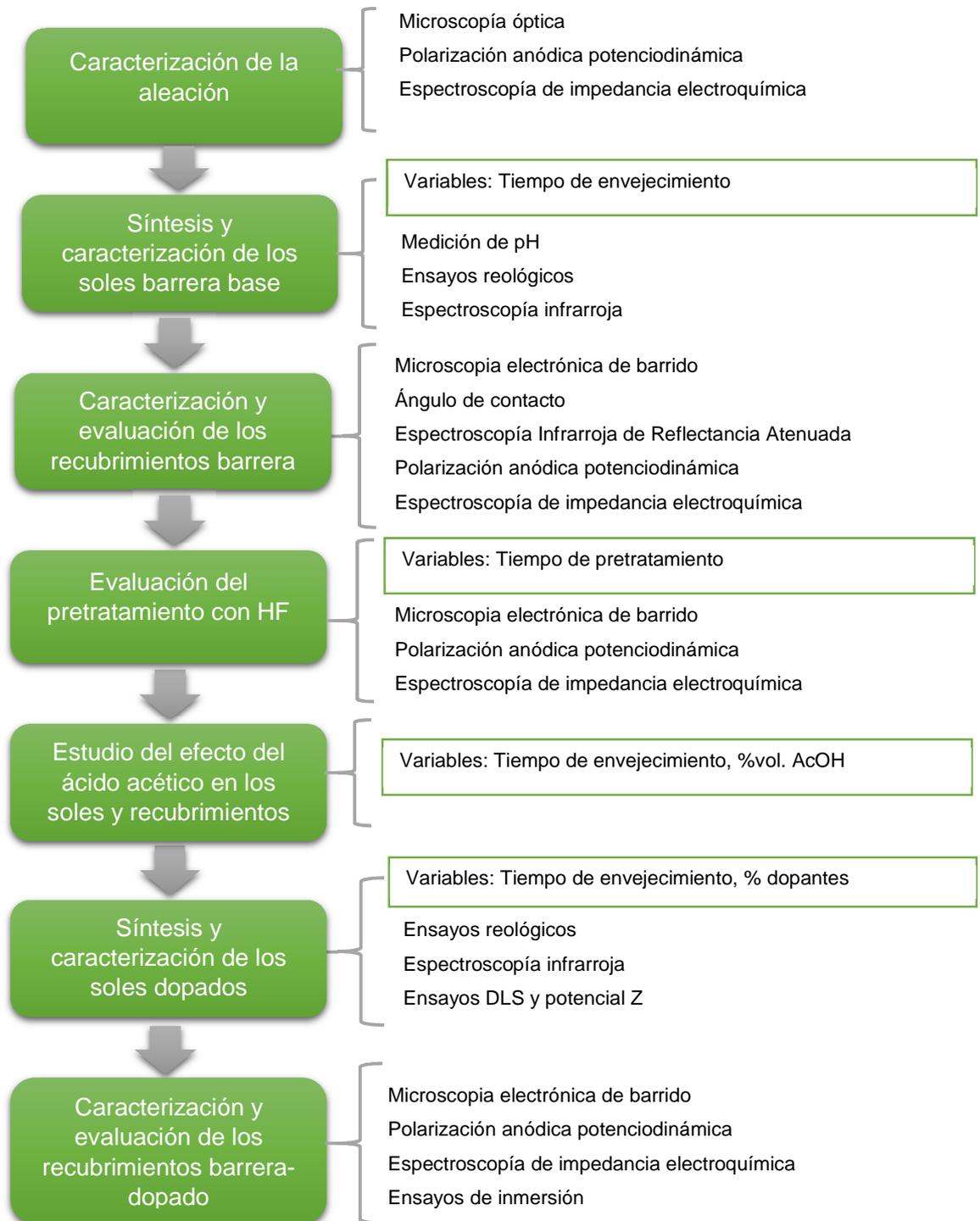
5.3.1. Caracterización microestructural

El material base se cortó en probetas de 1,5 x 2 x 0,3 cm. Para su caracterización se preparó superficialmente una muestra mediante desbaste gradual con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) hasta granulometría P2000, seguido por un pulido con pasta de diamante de 1 μm . Posteriormente, la muestra fue atacada ligeramente con picral (1,2 g ácido pícrico, 2 ml ácido acético, 20 ml etanol), según la norma ASTM E-407 [81]. La caracterización microestructural se realizó atendiendo a la morfología y distribución de las fases micro-constituyentes, empleando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello se utilizó el microscopio óptico OLYMPUS GX71 facilitado por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de materiales de la UIS y el microscopio Quanta 650 FEG ambiental, que cuenta con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE) facilitado por el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará.

5.3.2. Síntesis y caracterización de los soles

Síntesis de los soles. Los soles fueron sintetizados a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas orgánicas 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS) empleando etanol como solvente y ácido acético (AcOH) diluido como catalizador. Las proporciones molares empleadas derivan de resultados obtenidos previamente en el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT).

Figura 4. Metodología desarrollada durante la investigación.



Dichas proporciones se fijaron en TEOS/ GPTMS 3:1, Etanol/ precursores 3,88:1, AcOH/ precursores 0,09:1 y agua/precursores 5,38:1. En el caso de los soles dopados, a la solución de ácido acético se le adicionaron diferentes contenidos de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en proporciones molares desde 2,5 hasta 40%, respecto a los precursores.

Caracterización de los soles. Los soles fueron caracterizados reológicamente en función del tiempo de envejecimiento empleando el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV. III + RHEOMETER V5.0, realizando medidas por duplicado, paralelamente se determinó el pH de los soles. Además, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopía infrarroja de los soles sintetizados, empleando el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005. Los equipos utilizados durante esta etapa fueron facilitados por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

En el caso de los soles dopados se realizaron además ensayos de Diffraction Light Scattering (DLS) y potencial Z empleando el equipo Zetasizer ZS90 Malvern facilitado por la Escuela de Química de la Universidad.

5.3.3. Deposición y caracterización de los recubrimientos

Deposición de los recubrimientos. Previo a la deposición el material base fue desbastado con papel abrasivo hasta una granulometría P1200, y limpiando con etanol y aire caliente. Para la deposición de los recubrimientos se empleó la técnica dip-coating con una velocidad de inmersión- extracción de 2 mm/s, un tiempo de inmersión en el sol de 15 s y, en el caso de los recubrimientos multicapa, un tiempo de extracción entre capas de 20 s. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 60°C por 2 horas seguido de 120°C durante el mismo tiempo, en busca del curado del recubrimiento.

Caracterización de los recubrimientos. Los recubrimientos depositados se caracterizaron por SEM y mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia

atenuada (FTIR-ATR) empleando el equipo NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Scientific. Además, se determinó el carácter hidrofóbico realizando medidas del ángulo de contacto con el equipo DATAPHYSICS-OCA 15EC. Los parámetros acordados a la prueba se basaron en la norma ASTM D7334-08 [82], donde la punta de la aguja se ubicó a una distancia de 1 cm de la superficie de la muestra y se depositó una gota de agua de 5 μ L. Cada medida se realizó por triplicado con el fin de garantizar la reproductibilidad de los resultados. Los equipos empleados en esta etapa fueron facilitados por los laboratorios de Espectroscopía y de Electroquímica del Parque Tecnológico de Guatiguará.

5.3.4. Evaluación electroquímica

La evaluación electroquímica del material base y de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para los cuales se utilizó el potencióstato galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302N, acoplado 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 con un área expuesta de 1 cm². La solución empleada como medio electrolítico fue la solución SBF (Simulated Body Fluid) a una temperatura de 37 \pm 2°C, simulando los fluidos fisiológicos. Dicha solución fue preparada siguiendo el procedimiento propuesto por Kokubo [83], cuya concentración iónica es presentada en el Anexo A.

Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica se llevaron a cabo con 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 parámetros característicos del proceso de corrosión como potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

Para los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre 30 kHz y 0,01 Hz con una amplitud de 10 mV, midiendo el OCP de manera previa a cada ensayo. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo hasta 8 horas. Finalmente, para el análisis de los espectros se empleó el software SAI-Zview 3.3e.

5.3.5. Caracterización de los productos de corrosión

Una vez finalizados los ensayos de impedancia electroquímica las muestras fueron lavadas con agua destilada y etanol y secadas con aire caliente. Posteriormente, se analizaron por SEM-EDX con el fin de observar el estado del recubrimiento y caracterizar los productos de corrosión formados en la superficie.

5.3.6. Ensayos de inmersión

Para evaluar la bioactividad de los recubrimientos barrera/dopado se analizó la precipitación inicial y el crecimiento de fosfatos cálcicos en la superficie. Para ello, se realizaron ensayos de inmersión en solución SBF a $37 \pm 2^\circ\text{C}$ por diferentes periodos de tiempos hasta 72 horas. Se seleccionaron muestras con un área aproximada de 1 cm^2 , y se sumergieron en recipientes cerrados en 100 ml de solución [83]. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua destilada y etanol y secadas con aire caliente, y se caracterizaron por SEM-EDX.

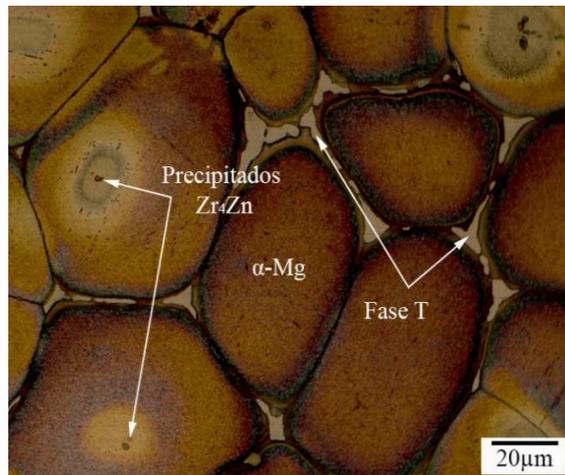
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN ZE41

6.1.1. Caracterización microestructural de la aleación ZE41

En la Figura 5 se muestra la micrografía obtenida por microscopía óptica de la aleación ZE41. Su microestructura está constituida por una matriz α -Mg rodeada por una fase secundaria, Fase T (Mg_7Zn_3RE), donde RE incluye Ce y La. Además, presenta precipitados ricos en Zr y Zn (Zr_4Zn) con un bajo contenido de Fe [84].

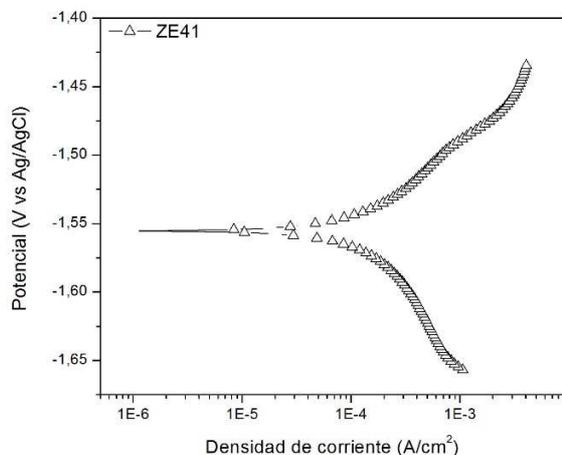
Figura 5. Micrografía óptica de la aleación de magnesio ZE41.



6.1.2. Caracterización electroquímica de la aleación ZE41

La curva de polarización anódica potenciodinámica y los parámetros electroquímicos de la aleación base, después de una hora de inmersión en solución SBF a $37 \pm 2^\circ C$, se presentan en la Figura 6. La aleación muestra una baja resistencia a la corrosión, debido a su elevada reactividad en el medio de estudio, presentando un valor de densidad de corriente de corrosión de $1,4 \times 10^{-4} A/cm^2$. Además, no se observa intervalo de pasivación, indicando que la película de productos de corrosión formada no ofrece ningún grado de protección a la superficie metálica.

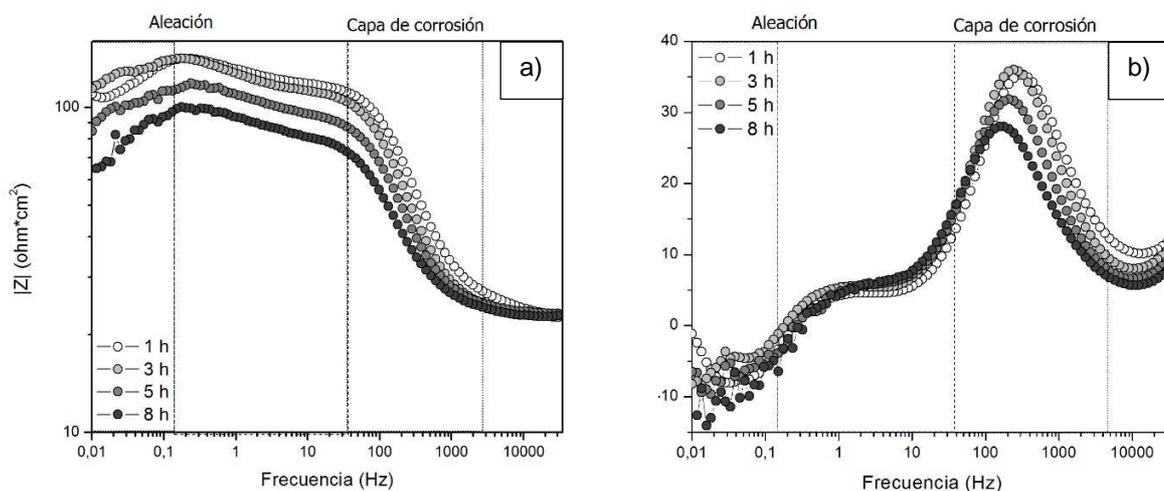
Figura 6. Curva de polarización anódica potenciodinámica y parámetros electroquímicos de la aleación base.



	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	i_{corr} (A/cm²)
ZE41	-1,55	1,4x10 ⁻⁴

Por otro lado, los diagramas de Bode de la aleación de magnesio ZE41 en función del tiempo de inmersión en solución SBF a $37 \pm 2^\circ\text{C}$ se muestran en la Figura 7.

Figura 7. Diagramas de Bode del material base en función del tiempo de inmersión en SBF: a) Módulo de impedancia, b) Ángulo de fase.



Se observa que la impedancia total se encuentra alrededor de $100 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ presentando un decremento a mayores tiempos de inmersión, lo que indica un avance en el deterioro del material (Figura 7 a)). Este hecho está asociado a que la película de productos de corrosión formada sobre la superficie, principalmente de

óxido de magnesio (MgO) e hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), no es estable en el medio y, por lo tanto, no presenta ningún tipo de resistencia al avance del proceso de corrosión. Además, la producción de hidrógeno gaseoso puede crear poros en la capa de productos de corrosión formada, permitiendo el paso del electrolito [30].

Por otro lado, en el diagrama de Bode de ángulo de fase se pueden identificar tres constantes de tiempo, Figura 7 b): la primera, alrededor de 500 Hz, puede ser asociada a los procesos de transferencia de carga de la doble capa eléctrica y los efectos electroquímicos asociados a la formación de productos de corrosión; la segunda constante se encuentra alrededor de 1 Hz posiblemente relacionada con el transporte de masa debido a la difusión de iones Mg^{2+} a través de la película de productos de corrosión; finalmente, a bajas frecuencias se observa un comportamiento inductivo, que está relacionado con los procesos de adsorción y desorción de especies intermedias tales como Mg^+ y $(\text{OH})^-$ [85, 86].

Los resultados obtenidos permitieron ajustar el sistema al circuito equivalente que se muestra en la Figura 8, en donde R_e representa la resistencia del electrolito, R_{ct} y CPE_{dl} representan la resistencia y la capacitancia no ideal asociados a la transferencia de carga, R_d y CPE_d representan la resistencia y la capacitancia no ideal asociados a los procesos de difusión de iones y, finalmente, R_L y L representan la resistencia y la inductancia asociados a los procesos de adsorción y desorción de especies. Se empleó un elemento de fase constante (CPE) ya que el comportamiento capacitivo no es ideal debido posiblemente a que la superficie no es homogénea presentando rugosidad y/o porosidad. Los valores de los ajustes se presentan en la Tabla 3, en donde, en todos los casos el valor de χ^2 se encuentra alrededor de 1×10^{-3} , indicando que es un buen ajuste [87].

Figura 8. Circuito empleado en el ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41.

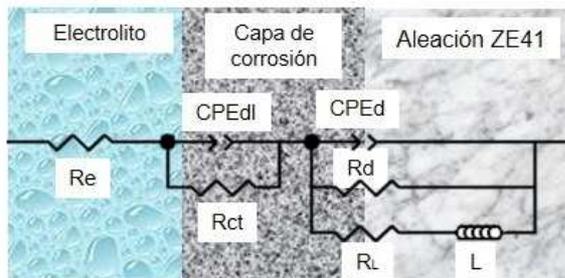


Tabla 3. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia para la aleación ZE41.

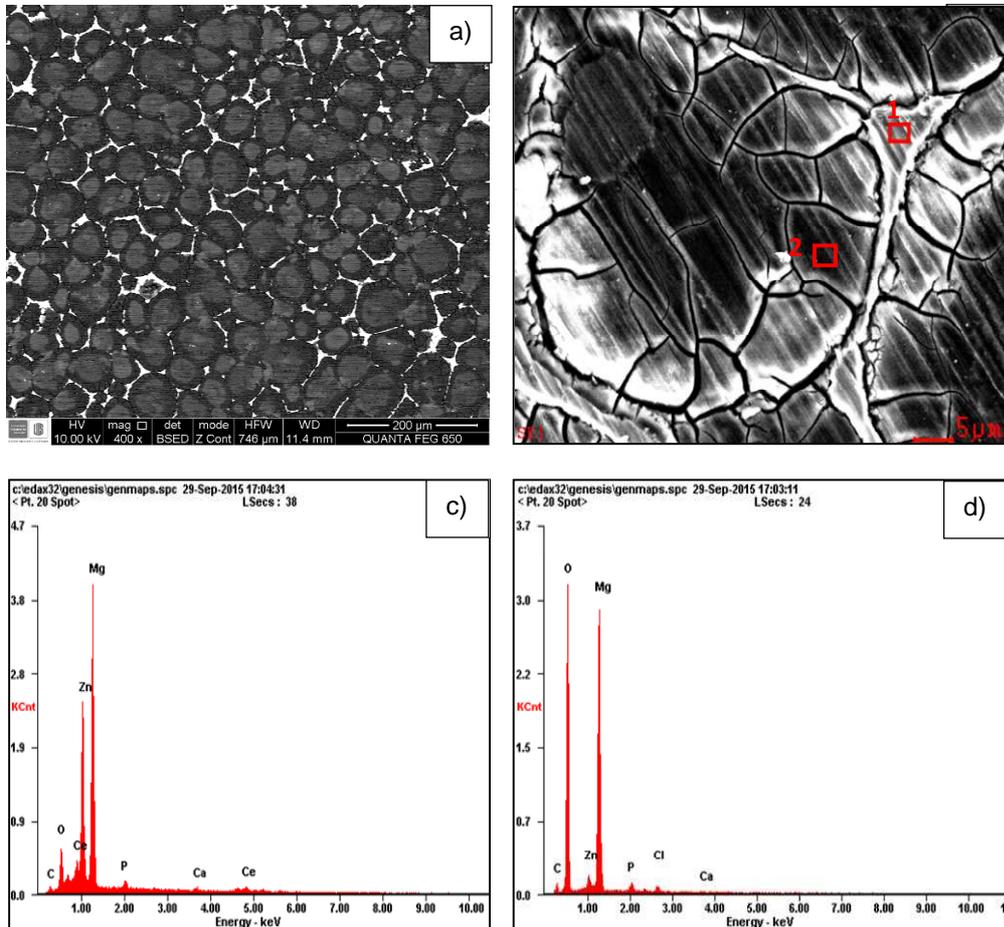
t (h)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} (F/cm^2)	R_d ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_d (F/cm^2)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L (H)	χ^2
1	16,1	137,9	$1,1 \times 10^{-2}$	73,2	$1,7 \times 10^{-5}$	15,8	285,3	$1,6 \times 10^{-3}$
3	18,3	66,1	$1,9 \times 10^{-5}$	63,4	$6,6 \times 10^{-3}$	49,4	422,4	$1,4 \times 10^{-3}$
5	20,6	58,1	$3,7 \times 10^{-4}$	67,4	$2,6 \times 10^{-5}$	14,3	277,5	$2,2 \times 10^{-3}$
8	22,5	32,6	$8,1 \times 10^{-3}$	83,8	$1,0 \times 10^{-4}$	50,5	526,7	$2,5 \times 10^{-3}$

Es posible apreciar que la resistencia asociada a la transferencia de carga en la doble capa electroquímica (R_{ct}) disminuye con el tiempo de inmersión debido al avance del proceso de corrosión, mientras que los valores asociados a la capacitancia (CPE_{dl}) y a la resistencia a la difusión (R_d) exhiben un comportamiento oscilante posiblemente relacionado con la continua formación y desprendimiento de productos de corrosión, que pueden obstaculizar el paso de los iones hacia el sustrato. De igual manera, los valores asociados a la inductancia (L) presentan notorias variaciones debido a la constante interacción de especies intermedias, como Mg^+ , que dan lugar a la formación de los productos de corrosión en la superficie.

6.1.3. Caracterización de los productos de corrosión

En la Figura 9 se presenta el análisis SEM-EDX de la aleación ZE41 después de 30 minutos de inmersión en solución SBF a 37°C.

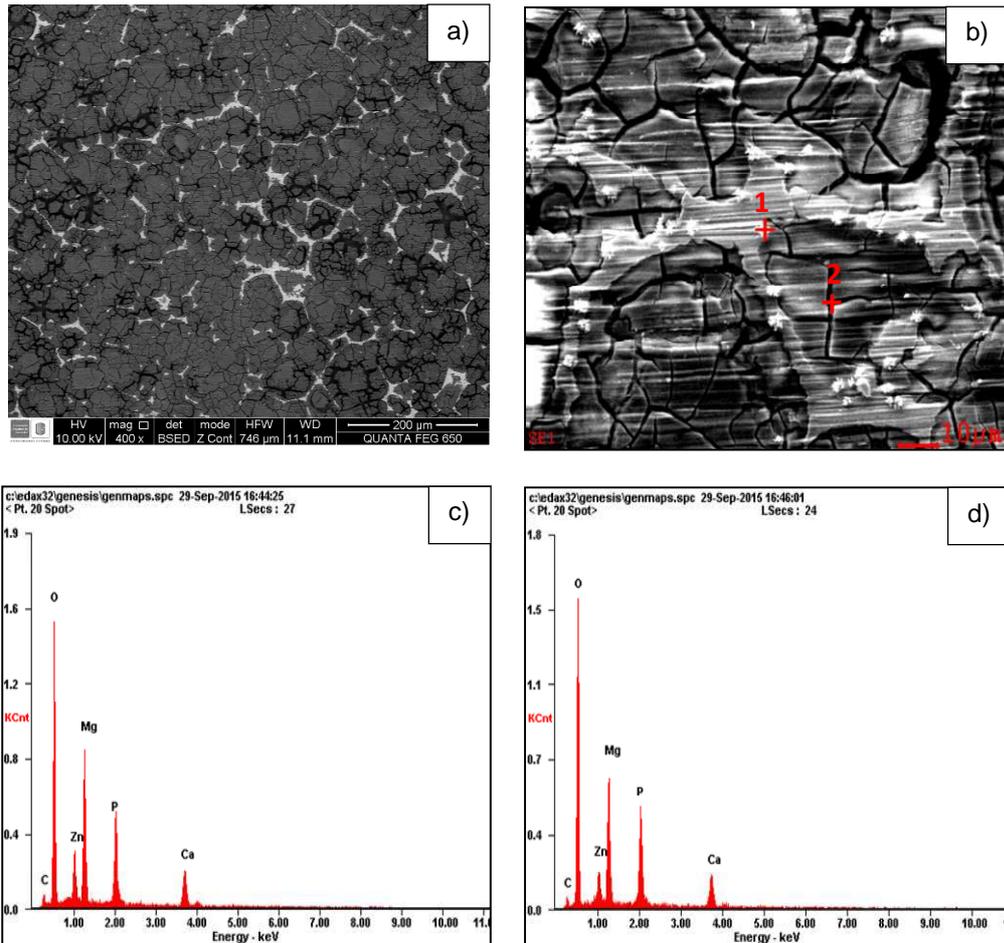
Figura 9. Análisis SEM-EDX de la aleación ZE41 después de 30 min de inmersión en solución SBF: a) Vista general (BSE), b) Detalle (SE), c) Análisis EDX zona 1, d) Análisis EDX zona 2.



Ya desde los primeros tiempos de inmersión la aleación experimenta un ataque localizado en la matriz, en las zonas adyacentes a la fase T, como consecuencia del proceso de corrosión microgalvánica que sucede entre la fase T, rica en Zn, que actúa como cátodo, y la matriz α -Mg que, al actuar como ánodo, es atacada preferencialmente [85]. Un análisis EDX muestra la presencia de altos contenidos de Mg y O, que pueden estar asociados a la formación de productos de corrosión, principalmente MgO y Mg(OH)₂, en torno a dicha fase. No obstante, también se observa P y Ca en los espectros, asociados posiblemente a la formación inicial de

fosfatos cálcicos en la superficie de la muestra, que se mezclan con los productos de corrosión.

Figura 10. Análisis SEM-EDX de la aleación ZE41 después de 3 h de inmersión en solución SBF a) Vista general (BSE), b) Detalle (SE), c) Análisis EDX zona 1, d) Análisis EDX zona 2.



Para un mayor tiempo de inmersión (3 h) en la solución de estudio, se evidencia un mayor grado de corrosión, Figura 10. El análisis EDX permitió determinar una mayor presencia de Ca y P además de los productos de corrosión, indicando la formación de precipitados ricos en dichos elementos que comienzan a visualizarse en forma globular. Este hecho está en concordancia con las investigaciones presentadas por numerosos autores, quienes han reportado precipitación de fosfatos cálcicos sobre

aleaciones de magnesio [85, 88, 89]. De esta manera, la continua formación de dichos precipitados puede inducir cambios en la actividad superficial, tanto en la capa de productos de corrosión como en el sustrato, dando lugar a las fluctuaciones observadas en los valores asociados a la resistencia a la difusión (R_d) de los ensayos de impedancia electroquímica.

Conclusiones parciales

Acorde a los resultados obtenidos se concluye que la aleación ZE41 presenta una baja resistencia a la corrosión en soluciones fisiológicas de forma que, ya en las primeras horas de inmersión, se evidencia la formación de productos de corrosión y la aparición de precipitados ricos en fósforo y calcio. Sin embargo, es de resaltar que la contribución de dichos precipitados se ve enmascarada por efecto de los productos de corrosión, lo cual no se considera una mejora en la bioactividad superficial del material.

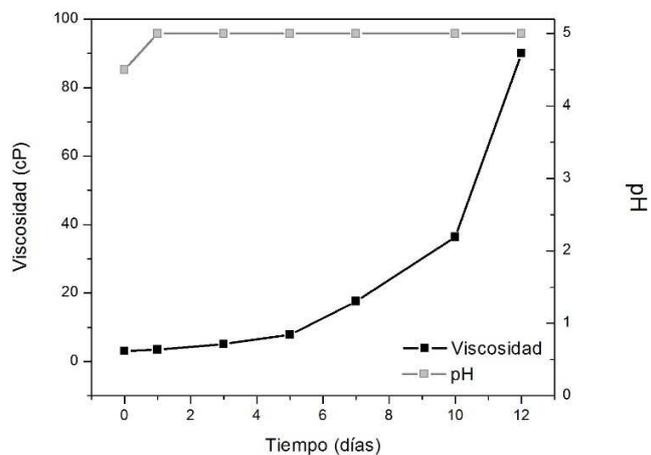
6.2 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS SOLES Y RECUBRIMIENTOS BARRERA BASE

Los soles obtenidos en esta etapa se denominaron soles híbridos barrera (SB) base y fueron sintetizados a partir de los precursores TEOS y GPTMS, empleando etanol como solvente y ácido acético diluido al 0,4% vol. como catalizador. La finalidad de los soles sintetizados bajo estas condiciones es obtener recubrimientos protectores contra el proceso de corrosión.

6.2.1 Caracterización de los soles SB base

En la Figura 11 se presentan las curvas de evolución de viscosidad y pH para diferentes tiempos de envejecimiento de los soles SB base. Se puede observar un aumento inicial en el valor de pH del sol, pero a partir del primer día el valor se mantiene estable en 5. Dicho aumento se relaciona con el inicio de las reacciones de hidrólisis, en donde son consumidos iones hidronio del ácido acético (ácido débil empleado como catalizador) para la activación de los precursores.

Figura 11. Evaluación de la viscosidad y el pH de los soles SB base.

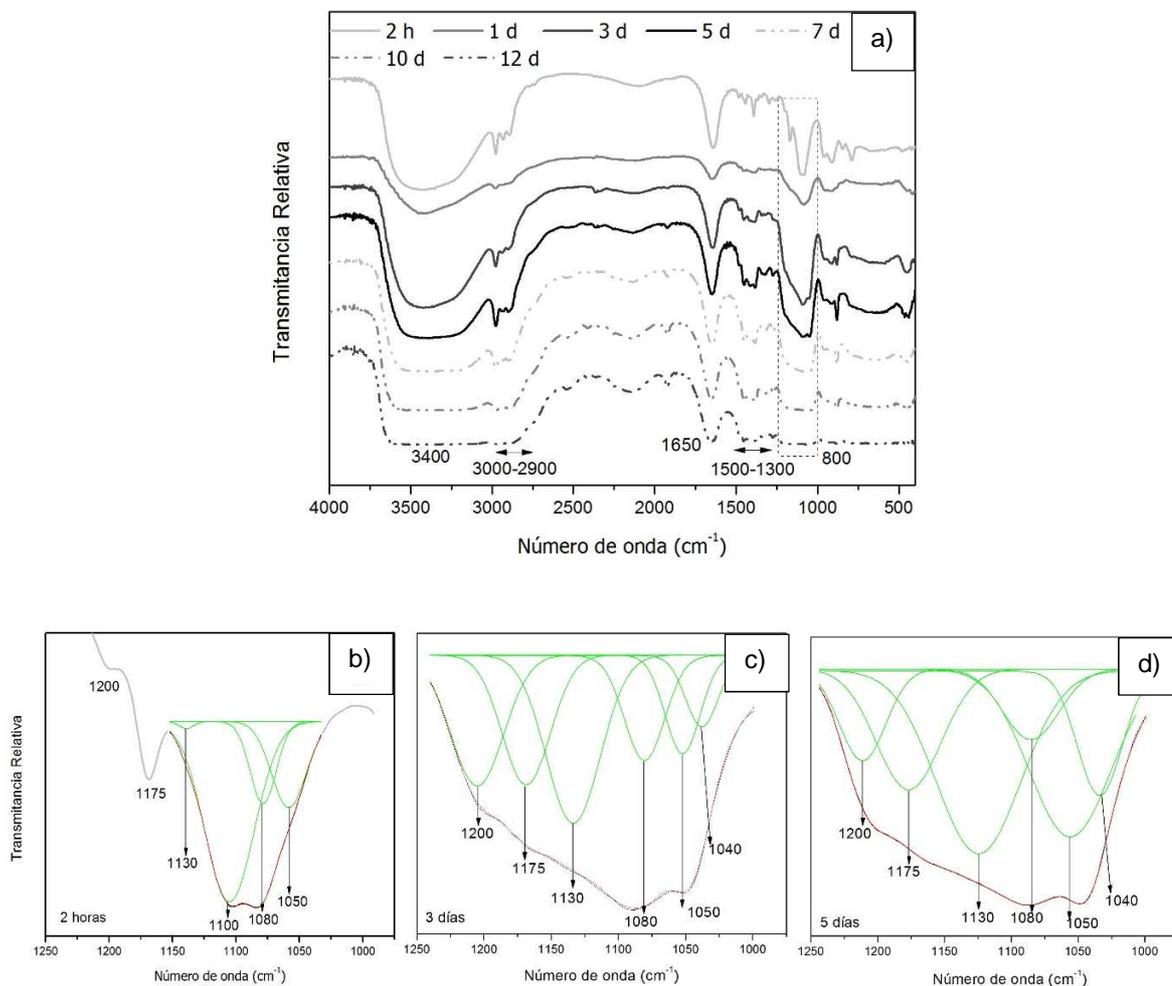


Por otro lado, las medidas de viscosidad muestran que existe un periodo inicial de alrededor de 5 días en el cual la viscosidad presenta un incremento moderado pasando de 3 a 8 cP, asociado a las reacciones de hidrólisis y condensación del sol. Sin embargo, a partir del quinto día, los valores de viscosidad se incrementan drásticamente pasando de 8 a 90 cP, lo que indica un rápido avance de las reacciones de condensación. La gelificación completa ocurrió a los 14 días de envejecimiento.

Por otro lado, continuando con la caracterización de los soles en la Figura 12 se presentan los espectros de infrarrojo obtenidos para los soles con diferentes tiempos de envejecimiento. De forma general, en todos los espectros se pueden identificar las bandas características de tensión y deformación de los enlaces O-H del solvente y del agua a 3400 y 1650 cm^{-1} .

Así mismo, aparecen las bandas asociadas a los enlaces C-H de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y metilo ($-\text{CH}_3-$) de los precursores alrededor de 2900 cm^{-1} y entre 1500 y 1300 cm^{-1} , que pierden intensidad a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento, hecho que se atribuye al avance de las reacciones de hidrólisis de los precursores [90, 91].

Figura 12. Espectros IR de los soles SB base para diferentes tiempos de envejecimiento: a) Espectro general, b-d) Análisis de la región 1250-1000 cm^{-1} .



Con objeto de analizar la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación de los soles, se realizó una deconvolución en la región de 1250-1000 cm^{-1} , en donde comúnmente se encuentran enmascaradas las bandas relacionadas con los enlaces Si-O-Si, Si-OH, Si-O-C y Si-C (figuras 12 b-d)). Dicho estudio permite identificar las bandas características de las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del enlace Si-OH en 1200 y 1175 cm^{-1} , así como las bandas en 1100 y 1080 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-O-C. Cabe resaltar que las primeras bandas incrementan su intensidad con el tiempo de envejecimiento mientras las

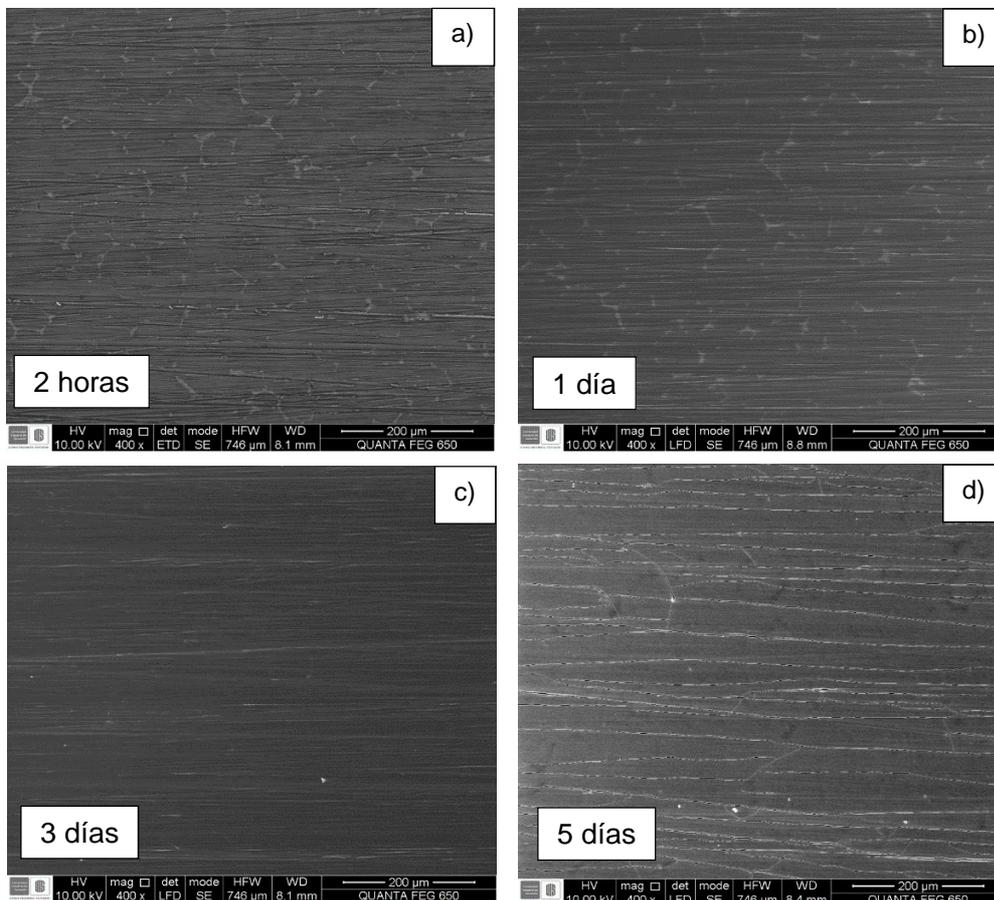
segundas pierden intensidad. Ambos resultados se asocian al avance de las reacciones de hidrólisis durante el proceso de gelificación. Se resalta además la aparición de una nueva banda a 1040 cm^{-1} relacionada con la formación de los enlaces Si-O-Si, que de igual forma incrementa su intensidad a medida que avanzan las reacciones de condensación. Dentro de esta región también se puede observar la banda a 1130 cm^{-1} asociada a la vibración simétrica del enlace Si-O, así como la banda a 1050 cm^{-1} propia de la vibración de los enlaces O-C-C y C-O asociados al grupo alcóxido de los precursores y del solvente [80, 92, 93].

6.2.2. Caracterización de los recubrimientos SB base

En la Figura 13 se presentan las micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos obtenidos para diferentes tiempos de envejecimiento. Se debe mencionar que a partir de 7 días de envejecimiento no se pudieron realizar recubrimientos debido a la elevada viscosidad del sol.

Para los primeros tiempos de envejecimiento (2 horas y 1 día), se alcanzan a apreciar las líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial previa, indicando que el recubrimiento presenta poco espesor, debido al bajo grado de hidrólisis y condensación que impide, por una parte el incremento en la viscosidad del sol necesario para que el recubrimiento sea continuo y uniforme y, por otra, la liberación de grupos silanol necesarios para la correcta adhesión del recubrimiento, figuras 13 a) y b). Por el lado opuesto, el recubrimiento para 5 días de envejecimiento, Figura 13 d), se muestra completamente agrietado, debido posiblemente a que la elevada velocidad de condensación del sol genera un aumento en la viscosidad (8 cP), lo que origina la obtención de recubrimientos de elevado espesor y con un mayor carácter cerámico, los cuales pueden generar tensiones durante el tratamiento térmico siendo más susceptible al agrietamiento. Finalmente, para tiempos intermedios de envejecimiento (3 días) se obtienen recubrimientos uniformes y sin agrietamiento aparente, Figura 13 c), debido posiblemente a que el sol bajo estas condiciones presenta un adecuado grado de hidrólisis y condensación así como de viscosidad.

Figura 13. Micrografías electrónicas superficiales (SE) de los recubrimientos obtenidos para diferentes tiempos de envejecimiento a) 2 horas, b) 1 día, c) 3 días y d) 5 días.



De forma complementaria, en la Tabla 4 se presentan las medidas del ángulo de contacto para los recubrimientos obtenidos en función del tiempo de envejecimiento. Es importante mencionar que un recubrimiento es considerado completamente hidrofóbico si su valor de ángulo de contacto es superior a 90 grados; si el ángulo se encuentra por debajo de dicho valor el recubrimiento tiende a perder sus propiedades hidrofóbicas.

Se puede observar que los recubrimientos en ninguno de los casos presentan carácter hidrofóbico, hecho posiblemente relacionado con la presencia de enlaces Si-OH. Sin embargo, existe una tendencia a aumentar los valores de ángulo de contacto con el tiempo de envejecimiento, de tal forma que se obtienen valores de

67,3° a 71,9° para 2 horas y 3 días, posiblemente relacionado con el aumento en el grado de condensación. Sin embargo, transcurrido dicho tiempo el recubrimiento comienza a presentar problemas de hidrofobicidad. Acorde a los resultados presentados anteriormente, el aumento en los valores de ángulo de contacto con el tiempo de envejecimiento posiblemente se debe a la obtención de recubrimientos más uniformes, mientras la disminución observada para el recubrimiento obtenido tras 5 días de envejecimiento del sol, es asociada al agrietamiento que presenta dicho recubrimiento.

Tabla 4. Resultados de las mediciones de ángulo de contacto.

Tiempo de envejecimiento	Prom. ángulo derecho	Prom. ángulo izquierdo	Prom. ángulo
2 horas	67,0°	67,6°	67,3°±0,3
1 día	67,9°	67,6°	67,8°±0,2
3 días	72,0°	71,7°	71,9°±0,2
5 días	69,0°	69,5°	69,3°±0,3

6.2.3. Evaluación electroquímica de los recubrimientos SB base

6.2.3.1. Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 14 se presentan las curvas de polarización anódica potenciodinámica y los parámetros electroquímicos de los recubrimientos SB obtenidos a diferentes tiempos de envejecimiento, después de una hora de inmersión en solución SBF a $37 \pm 2^\circ\text{C}$. En general, la densidad de corriente de corrosión disminuye para las muestras recubiertas respecto al material base, debido al efecto protector que ofrece el recubrimiento. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento de los soles, la densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos obtenidos disminuye, tomando un valor mínimo para los recubrimientos obtenidos con el sol de 3 días de envejecimiento. De esta manera, se logra una reducción en la densidad de corriente de corrosión de más de dos

órdenes de magnitud respecto al material base, pasando de $1,4 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ A/cm², Tabla 5.

Figura 14. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y recubierta con los soles de estudio.

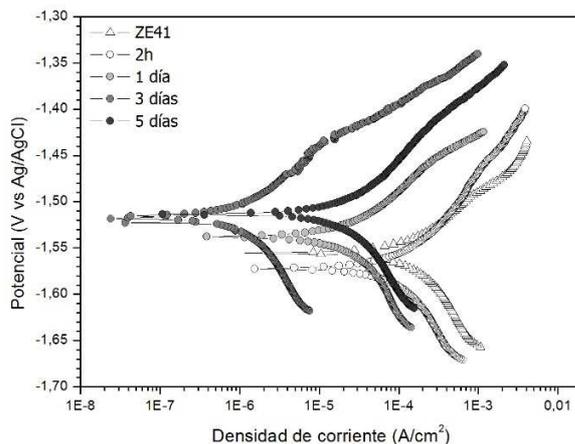


Tabla 5. Parámetros electroquímicos de la aleación base y recubierta con los soles de estudio.

	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	i_{corr} (A/cm²)
ZE41	-1,55	$1,4 \times 10^{-4}$
2h	-1,57	$8,8 \times 10^{-5}$
1d	-1,54	$1,7 \times 10^{-5}$
3d	-1,51	$1,0 \times 10^{-6}$
5d	-1,51	$2,4 \times 10^{-5}$

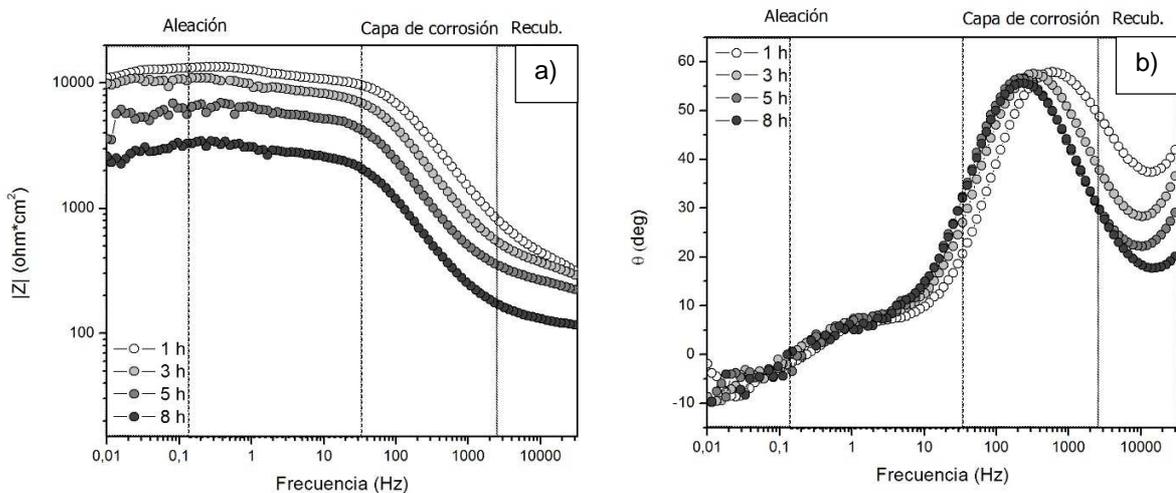
A partir de los resultados obtenidos hasta el momento se concluye que la mejor condición para el tiempo de envejecimiento de los soles es de 3 días, ya que para tiempos inferiores no se obtienen recubrimientos homogéneos y uniformes debido a que, las reacciones de hidrólisis y condensación que permiten formar la red polimérica no se han completado. Mientras que, para tiempos de envejecimiento superiores, la viscosidad del sol aumenta drásticamente, debido a la inestabilidad

del sol, dando lugar al agrietamiento del recubrimiento. Por esta razón, se seleccionó como mejor condición 3 días de envejecimiento del sol y se continuó con la evaluación de los recubrimientos obtenidos bajo esta condición.

6.2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la Figura 15 se presentan los diagramas de Bode del recubrimiento SB base obtenido con un sol de 3 días de envejecimiento. Se evidencia un aumento de más de dos órdenes de magnitud de la impedancia total, comparado con el material base ($100 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$), alcanzando valores hasta de $10.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, lo que demuestra un incremento del carácter protector del recubrimiento SB. Sin embargo, con el tiempo de ensayo se observa un decremento progresivo de la impedancia total alcanzando un valor de $2.500 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ después de 8 horas en la solución de estudio.

Figura 15. Diagramas de Bode del recubrimiento SB en función del tiempo de inmersión en SBF: a) Módulo de impedancia, b) Ángulo de fase.



Por otro lado, además de las constantes de tiempo descritas en la caracterización del material base, se presenta una nueva constante de tiempo a altas frecuencias ($> 10.000 \text{ Hz}$), Figura 15 b), atribuible a la respuesta del recubrimiento. No obstante, con el tiempo, el valor del ángulo de fase de dicha constante disminuye progresivamente, lo cual puede estar asociado a un cambio en la superficie del recubrimiento.

En la Figura 16 se presenta el circuito equivalente asociado al proceso, en donde se incluyeron los parámetros R_{SB} y CPE_{SB} que representan la resistencia y la capacitancia no ideal asociadas al efecto del recubrimiento SB. De igual manera, los resultados del ajuste se presentan en la Tabla 6.

Los resultados obtenidos muestran una disminución progresiva con el tiempo de inmersión de la resistencia asociada al recubrimiento SB (R_{SB}), pasando de 8400 a 464 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. De igual manera, la resistencia asociada a la transferencia de carga (R_{ct}) también presenta una reducción con el tiempo de inmersión, indicando una posible disminución del carácter protector del recubrimiento que permite el paso de iones hacia el material base, dando lugar al proceso de corrosión. No obstante, los valores de R_{ct} de este sistema son superiores a los presentados por el material descubierto (Tabla 2) de manera que, para el último tiempo de ensayo, el material descubierto presentó un valor de 32 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, mientras que el material recubierto alcanzó un valor de 2502 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. Además, los valores de la resistencia a la difusión (R_d) también son superiores, en aproximadamente dos órdenes de magnitud, comparados con los presentados por el material base descubierto. Dichos incrementos, pueden estar asociados al efecto del recubrimiento que junto con los productos formados en la superficie retardan un mayor ataque del material base.

Figura 16. Circuito de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con el recubrimiento SB.

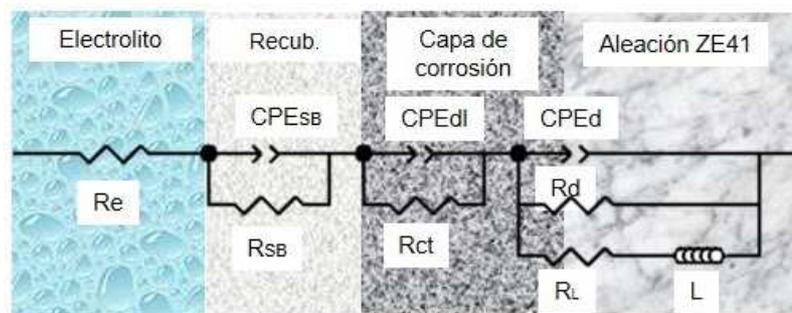


Tabla 6. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con el recubrimiento SB.

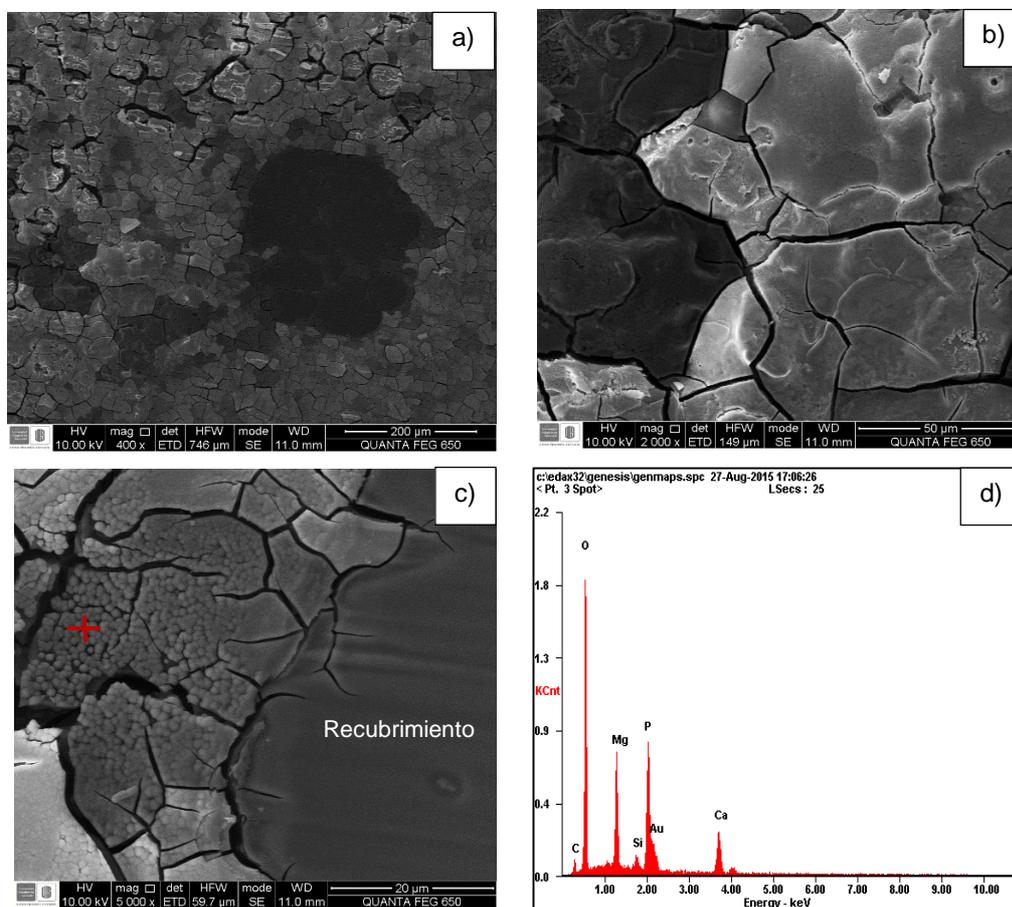
t (h)	R_{SB} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{SB} (F/cm^2)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} (F/cm^2)	R_d ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_d (F/cm^2)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L (H)	χ^2
1	8408	$4,3 \times 10^{-5}$	7559	$2,2 \times 10^{-7}$	2428	$4,4 \times 10^{-5}$	374	12311	$5,3 \times 10^{-4}$
3	1259	$4,6 \times 10^{-7}$	7247	$6,3 \times 10^{-7}$	2050	$7,5 \times 10^{-5}$	979	23628	$1,8 \times 10^{-3}$
5	1186	$3,3 \times 10^{-7}$	5475	$1,3 \times 10^{-6}$	2169	$8,2 \times 10^{-6}$	394	1202	$1,6 \times 10^{-3}$
8	464	$2,4 \times 10^{-4}$	2502	$2,3 \times 10^{-6}$	2114	$5,5 \times 10^{-4}$	1009	18954	$2,6 \times 10^{-3}$

6.2.4. Caracterización de los productos de corrosión

De forma complementaria se realizó la caracterización superficial del recubrimiento SB base obtenido con un sol de 3 días de envejecimiento, tras 8 horas de inmersión en solución SBF a $37 \pm 2^\circ\text{C}$, Figura 17.

Es posible observar zonas en las que aún es visible el recubrimiento, sin embargo se encuentra agrietado, Figura 17 a), debido posiblemente a la formación de productos de corrosión en la superficie metálica que ocasionan el desprendimiento del recubrimiento. Sin embargo, un acercamiento a dichas zonas muestra productos con una morfología diferente a la de los productos de corrosión, Figura 17 b). Mediante el análisis EDX mostrado en las figuras 17 c) y d), se determinó que dichos productos presentan altos contenidos de Ca y P y su morfología es muy similar a la morfología globular reportada por algunos autores durante las primeras etapas de nucleación de apatitas [50]. En este sentido, es posible que durante la inmersión de la muestra en la solución SBF el recubrimiento haya empezado a deteriorarse. Sin embargo, la presencia de iones Mg^{2+} del material base y de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ junto con los átomos de Si, presentes en el recubrimiento, podrían estar favoreciendo la formación de una capa rica en fosfatos cálcicos [87, 94]. De esta manera, se explican los resultados obtenidos por EIS, en donde a mayores tiempos de inmersión los valores de R_{ct} son superiores a los presentados por R_{SB} , hecho posiblemente asociado a la formación de una capa de apatitas poco solubles en la superficie.

Figura 17. Análisis SEM-EDX del recubrimiento SB después de 8 horas de inmersión en solución SBF: a) Vista general (SE), b) Detalle, c-d) Análisis EDX.



Conclusiones parciales

De los resultados obtenidos durante la caracterización de los soles y recubrimientos SB base se puede concluir que el recubrimiento con mejores propiedades barrera para una condición de 0,4% vol. de ácido acético es el recubrimiento obtenido empleando un sol con 3 días de envejecimiento. Sin embargo, los resultados de EIS muestran que con el tiempo de inmersión en solución SBF el recubrimiento tiende a degradarse rápidamente. Este hecho puede estar asociado a la rápida velocidad de gelificación del sol que no permite obtener una red densa que evite el paso del electrolito hacia el material base; además, ocasiona un drástico incremento en los valores de viscosidad lo que limita su tiempo de aplicación.

Por estas razones, para la siguiente etapa de la investigación se decidió aumentar la concentración de ácido acético de manera que cumpliera con dos funciones: i) mejorar su acción como catalizador favoreciendo las reacciones de hidrólisis y condensación y, la formación de una red más densa; y ii) actuar como agente complejante de manera que permita estabilizar el sol y, por ende, aumentar su tiempo de gelificación.

Sin embargo, experimentalmente, se observó que el aumento en la concentración de ácido acelera la corrosión de la aleación ZE41, formando una capa $Mg(OH)_2$ en la superficie al contacto con el sol. Por ello, se propuso realizar un pretratamiento con ácido fluorhídrico (HF). Resultados obtenidos en el grupo de investigación han demostrado que un pretratamiento con HF 4% vol. permite obtener, bajo ciertas condiciones, una película estable de hidroxifluoruro de magnesio $(Mg(OH)_x F_{2-x})$ [28, 95], que puede proteger a la aleación durante su inmersión en el sol. Además, algunos autores han reportado que dicha película no es tóxica y, dada su naturaleza química, no afecta a la adhesión del recubrimiento sol-gel; por el contrario, la presencia de (OH^-) en la superficie podrían favorecer la adhesión química [30]. Sin embargo, la formación de dicha película ocurre por reacciones de sustitución, en donde los aniones (OH^-) de la capa de $Mg(OH)_2$ son gradualmente reemplazados por F^- , siendo entonces el tiempo de pretratamiento un factor determinante en la homogeneidad de la película de $Mg(OH)_x F_{2-x}$ desarrollada [96, 97].

6.3. EFECTO DEL PRETRATAMIENTO CON ÁCIDO FLUORHÍDRICO (HF)

Con objeto de evaluar el efecto del pretratamiento con HF sobre las características morfológicas y electroquímicas de los recubrimientos sol-gel, se realizó inmersión de las muestras en solución HF 4% vol. por diferentes periodos de tiempo entre 15 minutos y 24 horas. La concentración de HF y los tiempos de pretratamiento se determinaron con base en resultados obtenidos previamente en el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) [95, 98]. Una vez finalizado el tiempo de pretratamiento, las muestras fueron lavadas con agua destilada y etanol y secadas con aire caliente.

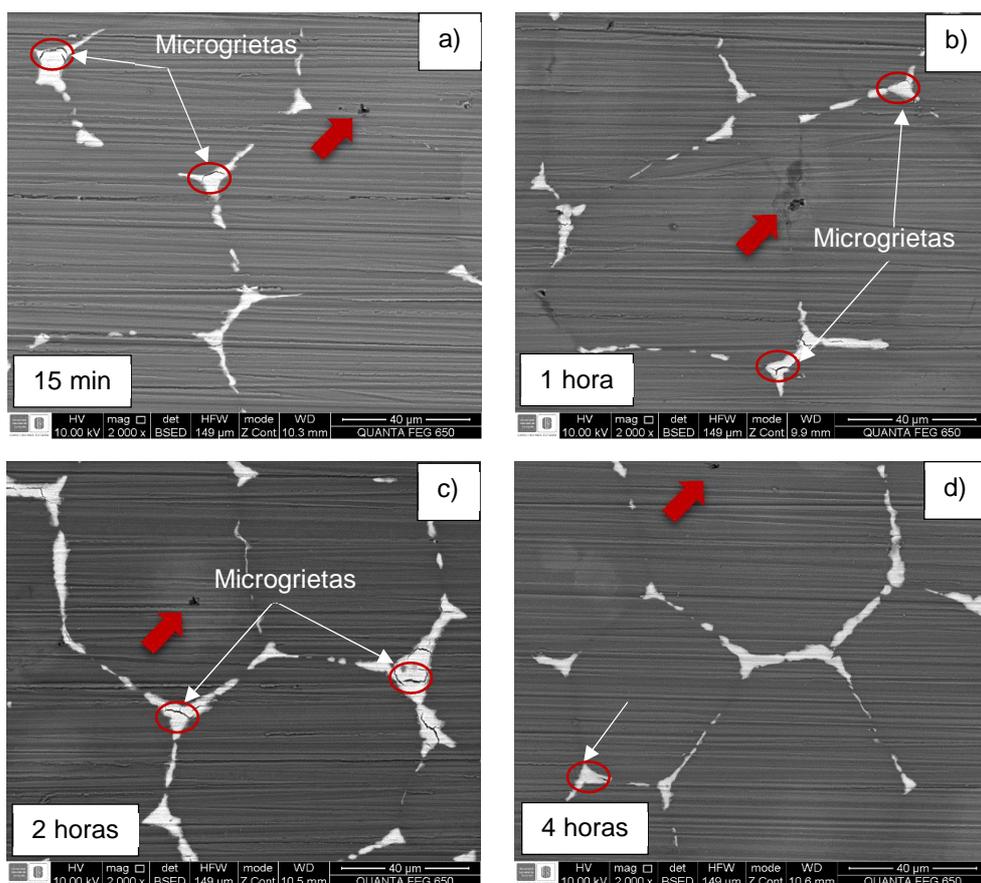
Por otro lado, los soles sintetizados en esta etapa presentaron una mayor concentración de ácido acético respecto a los soles SB base, con el fin de mejorar su estabilidad. De esta manera, se fijó la concentración de ácido acético en 4% vol., estableciendo 7 días como tiempo de envejecimiento de los soles.

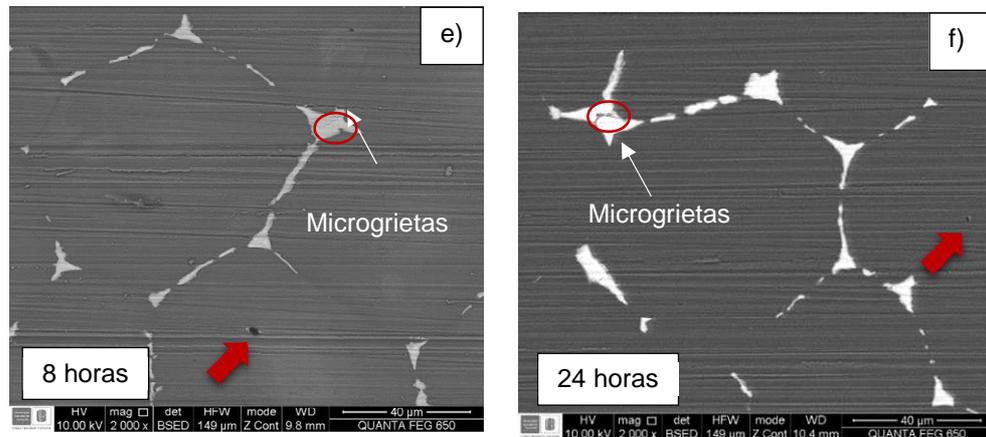
6.3.1. Caracterización microestructural

6.3.1.1. Pretratamiento con HF

En la Figura 18 se muestran las microfotografías electrónicas superficiales de la aleación ZE41 para diferentes tiempos de pretratamiento en HF desde 15 minutos hasta 24 horas.

Figura 18. Micrografías electrónicas (BSE) de la aleación ZE41 con pretratamiento por: a) 15 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 8 h y f) 24 h.

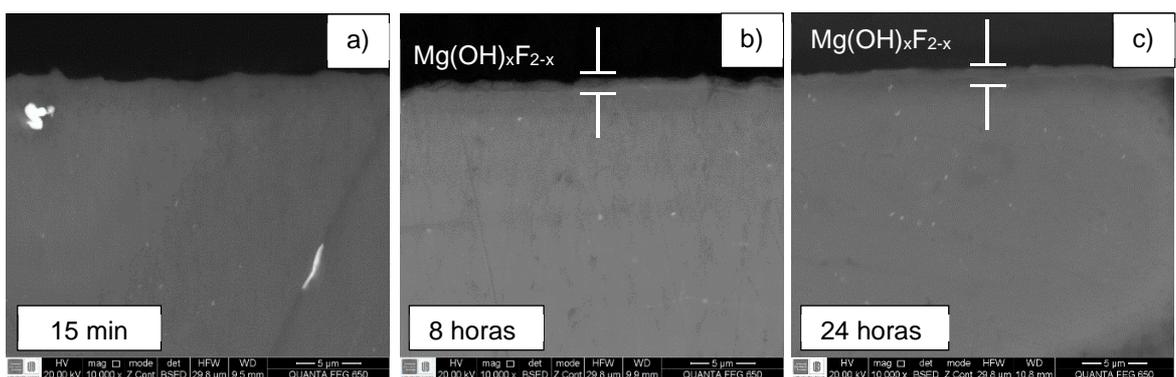




Las películas formadas a través del pretratamiento son, en general, aparentemente uniformes y homogéneas para todos los tiempos de inmersión. Sin embargo, se observa que el HF genera una disolución parcial del Mg en la fase T, lo que da lugar a la aparición de microgrietas, y del Zr en los precipitados dejando pequeños orificios (flechas rojas).

De forma complementaria, en la Figura 19 se presentan las micrografías de la sección transversal de la aleación para tiempos de pretratamiento en HF de 15 minutos, 8 y 24 horas.

Figura 19. Micrografías electrónicas (BSE) de la sección transversal de la aleación ZE41 con pretratamiento por: a) 15 min, b) 8 h, c) 24 h.



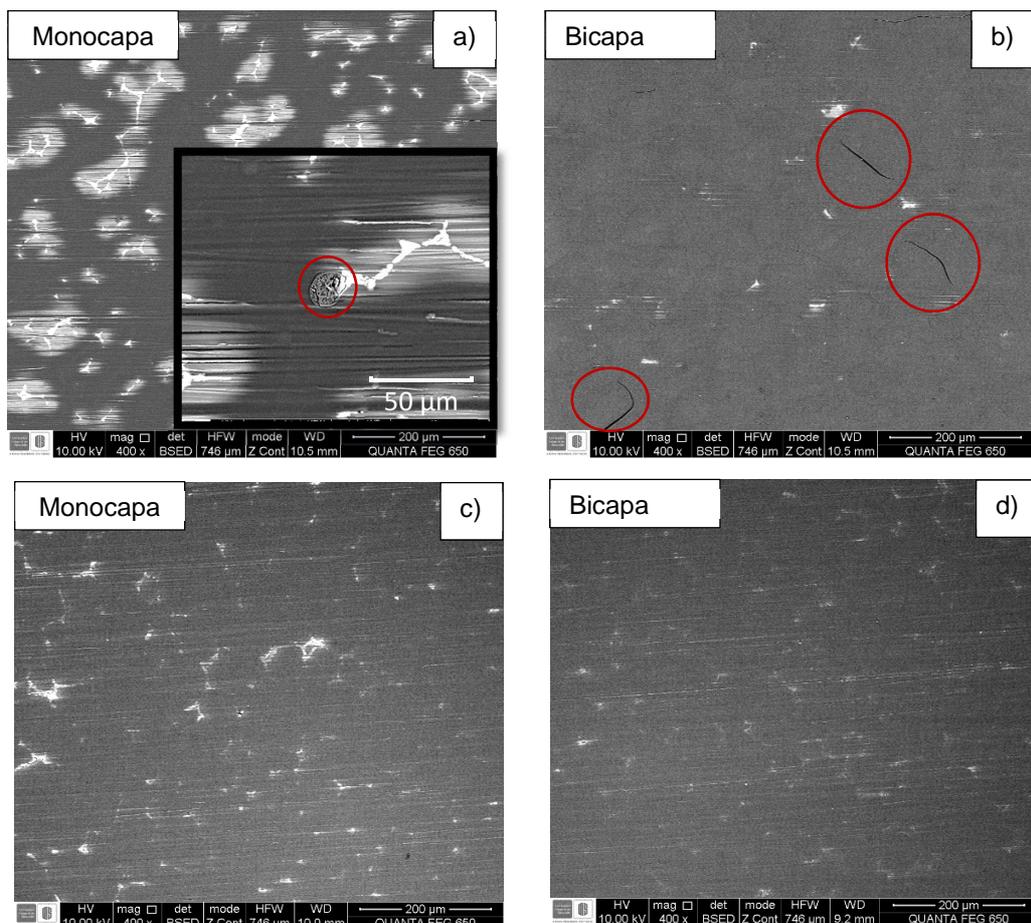
Es posible observar que a mayor tiempo de pretratamiento se incrementa el espesor y la uniformidad de la película formada, de manera que, para un tiempo de

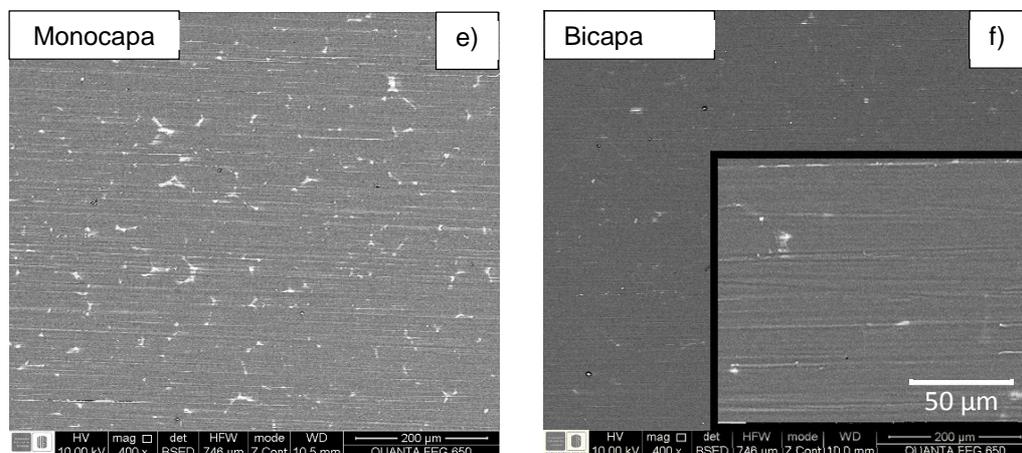
pretratamiento de 15 minutos no se alcanza a observar la formación de la película debido posiblemente a su bajo espesor y/o a que no se ha formado de manera uniforme en toda la superficie de la aleación; mientras que, para tiempos de pretratamiento de 8 y 24 horas se ha formado una película uniforme de hidroxifluoruro con un espesor aproximado de 700 y 900 nm, respectivamente.

6.3.1.2. Pretratamiento con HF y posterior deposición de recubrimientos

Con el fin de observar el efecto del tiempo de pretratamiento de las muestras en la calidad de los recubrimientos sol-gel, en la Figura 20 se presentan las micrografías de los recubrimientos obtenidos en mono y bicapa sobre muestras pretratadas en HF por 15 minutos, 8 y 24 horas.

Figura 20. Micrografías electrónicas de barrido (BSE) de los recubrimientos depositados sobre la aleación ZE41 pretratada por: a-b) 15 min, c-d) 8 h, e-f) 24 h.





Se observa que para tiempos cortos de pretratamiento en HF, el recubrimiento no logra una correcta mojabilidad, ya que el tiempo de pretratamiento es insuficiente para formar una película uniforme. Además, debido a que hay zonas del sustrato expuestas, el sol alcanza a afectar el material base propiciando el proceso de corrosión, especialmente en las zonas adyacentes a la fase T, Figura 20 a). Al aplicar una segunda capa de recubrimiento se alcanza a cubrir gran parte de las zonas que se encontraban expuestas. Sin embargo, las tensiones internas y posiblemente la falta de mojabilidad del recubrimiento generan agrietamiento, Figura 20 b).

Por otro lado, para las muestras con mayores tiempos de pretratamiento (8 y 24 h) el recubrimiento se depositó uniformemente cubriendo toda la superficie de la muestra, debido a la formación de una película homogénea de hidroxifluoruro que favoreció la correcta mojabilidad del recubrimiento, figuras 20 c y e). Este hecho permitió aplicar una segunda capa del recubrimiento, obteniéndose un recubrimiento mucho más homogéneo y uniforme sin evidencia de agrietamiento para la muestra con pretratamiento por 24 horas, figuras 20 d y f).

6.3.2. Evaluación de los recubrimientos obtenidos sobre las muestras pretratadas

6.3.2.1. Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 21 se presentan las curvas de polarización anódica para las muestras pretratadas y recubiertas. No obstante, en la Tabla 7 se presentan los parámetros electroquímicos de todas las muestras evaluadas.

Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos SB obtenidos sobre la aleación ZE41 con diferentes tiempos de pretratamiento.

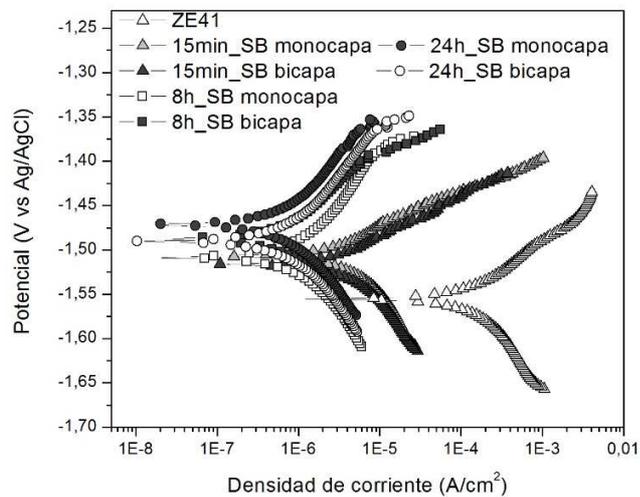


Tabla 7. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos SB obtenidos sobre la aleación ZE41 bajo diferentes condiciones.

	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	i_{corr} (A/cm²)		E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	i_{corr} (A/cm²)
ZE41	-1,54	1,4x10 ⁻⁴			
15min_monocapa	-1,51	2,5x10 ⁻⁶	4h_monocapa	-1,54	7,5x10 ⁻⁷
15min_bicapa	-1,52	2,7x10 ⁻⁶	4h_bicapa	-1,49	4,7x10 ⁻⁷
1h_monocapa	-1,49	1,3x10 ⁻⁶	8h_monocapa	-1,50	4,6x10 ⁻⁷
1h_bicapa	-1,51	2,4x10 ⁻⁶	8h_bicapa	-1,49	4,6x10 ⁻⁷
2h_monocapa	-1,49	1,3x10 ⁻⁶	24 h_monocapa	-1,49	4,3x10 ⁻⁷
2h_bicapa	-1,52	1,6x10 ⁻⁶	24 h_bicapa	-1,47	4,2x10 ⁻⁷

De acuerdo con los resultados observados, en todos los casos se evidencia una mejoría de la resistencia a la corrosión de la aleación base a medida que se incrementa el tiempo de pretratamiento, sobre todo para las muestras recubiertas con pretratamientos superiores a 4 h, que presentan valores de densidad de corriente de corrosión aproximadamente tres órdenes de magnitud menores respecto al material base. Además, las curvas obtenidas para dichas muestras presentan mayor tendencia a la pasivación, lo cual se relaciona con el mayor grado de protección que ofrece el sistema.

Acorde a los resultados obtenidos, se seleccionó como tiempo de pretratamiento 24 horas, ya que para este tiempo es posible obtener una película de $Mg(OH)_x F_{2-x}$ de características adecuadas, lo que favorece la correcta deposición del recubrimiento, incluso en multicapa.

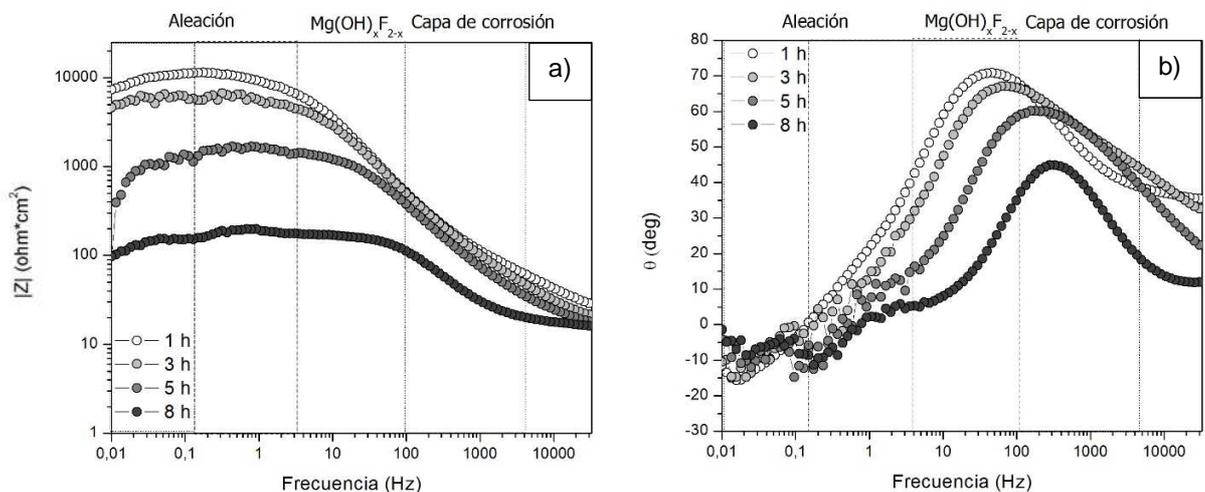
6.3.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Con el fin de comprender los espectros obtenidos para las muestras recubiertas, se presentan inicialmente los diagramas de Bode de las muestras pretratadas en HF por 24 horas, Figura 22. Se observa que para tiempos iniciales los valores de impedancia total se encuentran cerca de $10.000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, siendo superiores a los presentados por el material base. Sin embargo, este valor decrece rápidamente con el tiempo de inmersión y, tras 8 horas, se ubica alrededor de $100 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, al igual que el material desnudo. Este hecho está asociado al proceso de degradación de la película de $Mg(OH)_x F_{2-x}$ reportado por numerosos autores [95, 99], en donde tiene lugar un intercambio iónico de F^- presente en la película por Cl^- del medio, formando $MgCl_2$ de carácter soluble, lo que conduce a la disolución progresiva y al consecuente debilitamiento de la película, que finalmente conlleva a la corrosión del sustrato base.

Con relación al diagrama de ángulo de fase (Figura 22 b), se observa que, para un tiempo de inmersión de 1 h, se presentan dos constantes de tiempo: la primera a frecuencias cercanas a 10 Hz, que está relacionada con la película de

hidroxi fluoruro; mientras, la segunda se observa levemente alrededor de 1 Hz, atribuida a los procesos de difusión de iones a través de dicha película. Por otro lado, a medida que aumenta el tiempo de inmersión en la solución SBF se observan nuevas constantes de tiempo: para tiempos de inmersión de 3 y 5 h se presenta una constante de tiempo, aún poco definida, alrededor de 500 Hz, que puede ser asociada a la transferencia de carga y los efectos electroquímicos asociados a la formación de los productos de corrosión; de igual manera, a bajas frecuencias (0,01 Hz) se esboza un comportamiento inductivo relacionado con la elevada reactividad superficial que da lugar a los procesos de adsorción y desorción de especies tales como Cl^- , OH^- , F^- y Mg^{2+} . Finalmente, para 8 h de inmersión, la curva presenta la misma respuesta que para el material base, identificándose las mismas constantes de tiempo, Figura 7 (b), lo que indica que para ese tiempo la película no brinda ningún tipo de protección al material base.

Figura 22. Diagramas de Bode para la aleación ZE41 con pretratamiento en HF 4% vol. por 24 h: a) Módulo de impedancia, b) Ángulo de fase.



En la Figura 23 se presentan los circuitos equivalentes asociados al proceso para diferentes tiempos de inmersión en SBF, en donde se incluyen los parámetros R_F y CPE_F , resistencia y capacitancia no ideal asociados a la película de $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$ presente en la superficie de la aleación ZE41. Por otro lado, en la Tabla 8 se

presentan los parámetros de ajuste de los espectros de impedancia, en donde se puede observar que el valor de la resistencia asociada a la película de hidroxifluoruro decrece rápidamente con el tiempo inmersión, debido a su progresiva disolución; mientras que los valores de las resistencias asociadas a la difusión de iones (R_d) y a la transferencia de carga (R_{ct}) presentan un comportamiento oscilatorio, debido posiblemente al intercambio iónico durante los procesos de disolución de la película y formación de los productos de corrosión.

Figura 23. Circuitos de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 pretratada por 24 h: a) Después 1 h, b) Después de 3 y 5 h de inmersión en solución SBF.

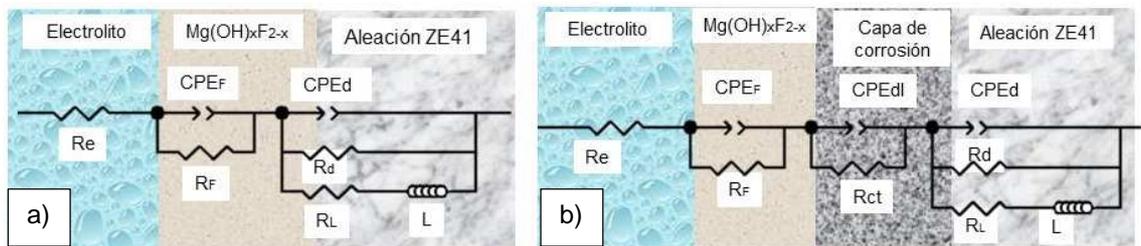


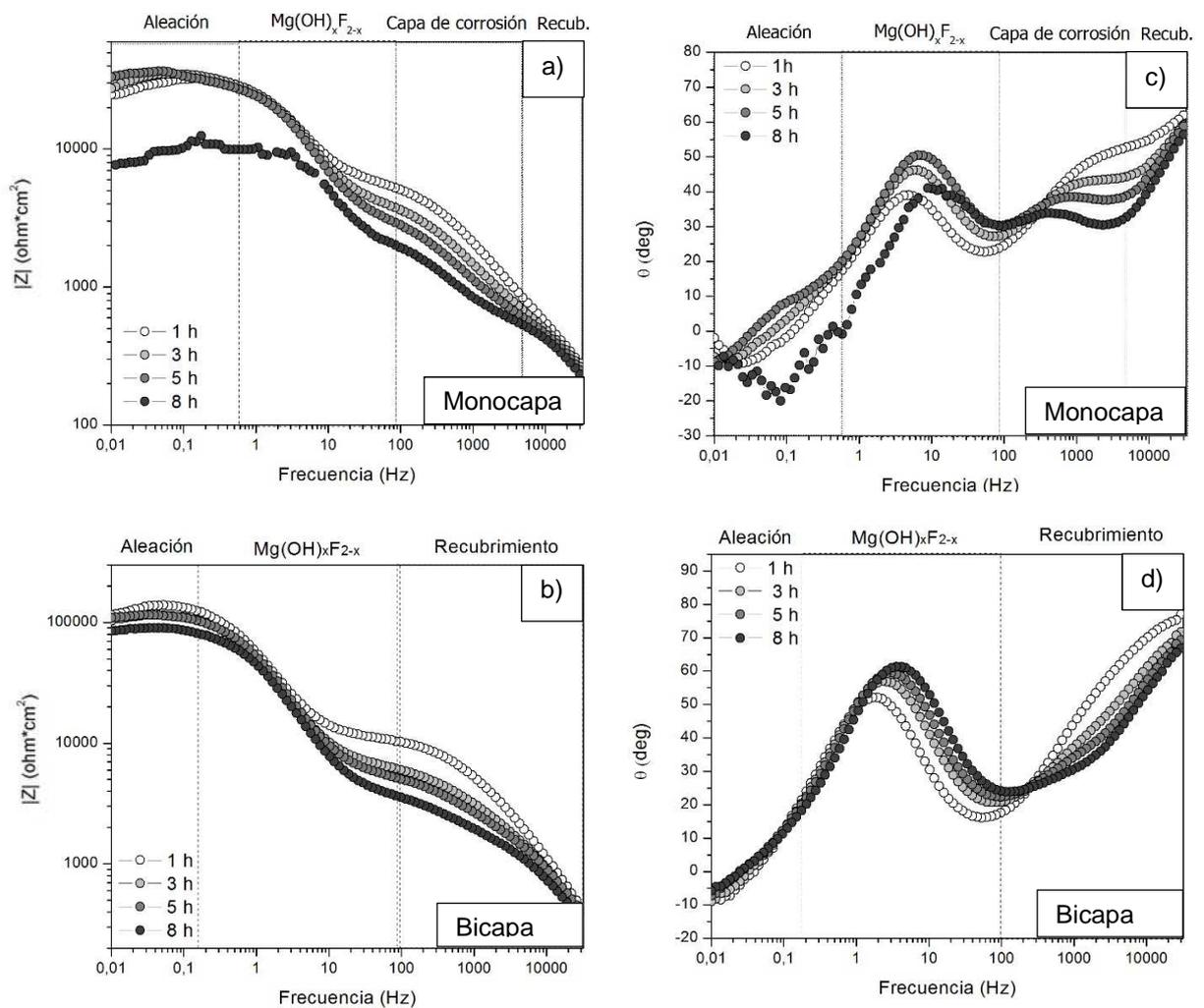
Tabla 8. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 pretratada por 24 h.

t (h)	R_F ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_F (F/cm ²)	R_d ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_d (F/cm ²)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} (F/cm ²)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L (H)	χ^2
1	11094	$7,4 \times 10^{-6}$	79	$4,3 \times 10^{-5}$	-	-	28	40	$4,5 \times 10^{-4}$
3	5102	$1,7 \times 10^{-4}$	5727	$8,5 \times 10^{-6}$	68	$1,2 \times 10^{-4}$	1515	120	$2,5 \times 10^{-3}$
5	212	$3,3 \times 10^{-4}$	879	$8,7 \times 10^{-6}$	997	$1,8 \times 10^{-4}$	323	1815	$1,6 \times 10^{-3}$
8	-	-	1123	$1,5 \times 10^{-2}$	128	$1,9 \times 10^{-5}$	435	40	$2,8 \times 10^{-3}$

Para observar el efecto del pretratamiento en los recubrimientos, en la Figura 24 se presentan los diagramas de Bode para las muestras con pretratamiento de 24 h y posterior deposición del recubrimiento en mono y bicapa. En el caso del recubrimiento monocapa la impedancia total se encuentra alrededor de 40.000 ohm*cm², pero decrece hasta 8.000 ohm*cm², tras 8 horas de inmersión en solución SBF, Figura 24 a); mientras que el recubrimiento bicapa (Figura 24 b)) presenta una mayor impedancia total manteniendo un valor entorno a 100.000 ohm*cm² durante

todo el tiempo de ensayo. Esto se traduce en un aumento de tres órdenes de magnitud de la impedancia total con respecto al material base ($100 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$), lo que está relacionado con el carácter protector que ofrece el recubrimiento, encontrándose en concordancia con los resultados observados en los ensayos de polarización.

Figura 24. Diagramas de Bode de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación ZE41 con pretratamiento de 24 h: a-b) módulo de impedancia y c-d) ángulo de fase.



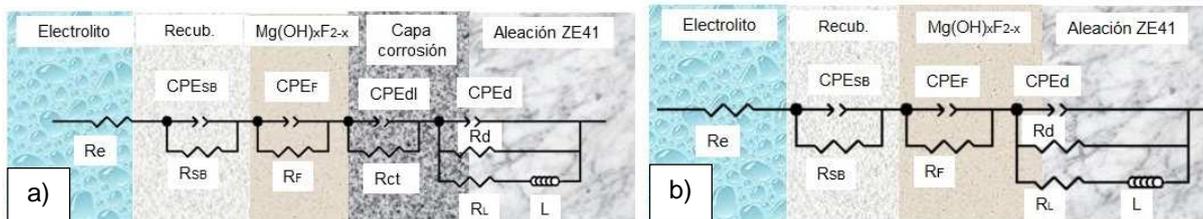
Por otro lado, se observan diferencias marcadas en las constantes de tiempo para cada recubrimiento. En el caso de los recubrimientos monocapa, Figura 24 c), se pueden identificar cinco constantes de tiempo: la primera a altas frecuencias

(~10.000 Hz) puede ser asociada al efecto del recubrimiento barrera; la segunda se alcanza a observar cerca de 500 Hz y puede estar relacionada con la transferencia de carga y los efectos electroquímicos asociados a la formación de productos de las reacciones de corrosión, principalmente $Mg(OH)_2$ e hidrógeno gaseoso; la tercera se encuentra alrededor de 10 Hz y puede asociarse a la película de hidroxifluoruro. Finalmente, las últimas constantes se alcanzan a esbozar a frecuencias menores a 1 Hz, y se relaciona con los procesos de difusión de especies, y un comportamiento inductivo, relacionado con los procesos de adsorción y desorción de dichas especies. Es de resaltar que la presencia de una constante de tiempo asociada a los productos de corrosión puede deberse a que el recubrimiento monocapa presenta defectos no observados o posiblemente a que su espesor no es suficiente para cubrir las microgrietas generadas en la fase T durante el pretratamiento, permitiendo el paso del electrolito y dando lugar al proceso de corrosión.

En el caso de los recubrimientos bicapa, Figura 24 d), se identifican tres constantes de tiempo, la primera a altas frecuencias relacionada con el efecto del recubrimiento barrera; la segunda a frecuencias medias (~10 Hz) asociada a la película de hidroxifluoruro; y, a bajas frecuencias, se alcanzan a esbozar dos constantes de tiempo asociadas a los procesos de difusión y de absorción-desorción de especies como Mg^{2+} , Cl^- y (OH^-) . Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos para el sistema monocapa, no se observa una constante asociada a la transferencia de carga y a la formación de productos de corrosión, lo que indica que el recubrimiento aún confiere buena protección contra el proceso de corrosión, mejorando sustancialmente la resistencia en comparación con los recubrimientos presentados anteriormente.

En la Figura 25 se presentan los circuitos equivalentes asociados al proceso de corrosión para diferentes tiempos de inmersión en SBF, en donde además de los parámetros R_F y CPE_F , se incluyen los parámetros R_{SB} y CPE_{SB} relacionados con la resistencia y la capacitancia no ideal asociadas al efecto del recubrimiento SB. De igual manera, los resultados del ajuste se presentan en la Tabla 9.

Figura 25. Circuitos de ajuste de los espectros de impedancia de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación ZE41 pretratada por 24 h: a) monocapa, b) bicapa.



De forma general, es posible observar una disminución en los valores de R_{SB} con el tiempo de inmersión en SBF; sin embargo, los valores presentados por el sistema bicapa son superiores a los del sistema monocapa, permaneciendo en $4.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ al terminar el ensayo. De igual manera, los valores de R_F , R_d y R_L son mayores para el sistema bicapa, lo que indica que el recubrimiento confiere mejores propiedades protectoras que el recubrimiento aplicado en monocapa, evitando el paso del electrolito hacia el material base.

Conclusiones parciales

Acorde a los resultados obtenidos en esta etapa se concluye que, es posible aplicar un pretratamiento en HF, por 24 horas, de manera efectiva permitiendo incrementar la concentración de ácido acético con el fin de prolongar la estabilidad del sol, sin que tenga lugar la corrosión del material base durante el proceso de inmersión en el sol. Además, debido a la uniformidad de la película de hidroxifluoruro formada, se favorece la correcta deposición del recubrimiento sol-gel bicapa.

De esta manera, es posible obtener un sistema que brinde adecuada protección al material base durante el tiempo de estudio. Por esta razón, se decide continuar la presente investigación empleando un pretratamiento en HF 4% vol. por 24 horas y aplicando los recubrimientos en bicapa.

Tabla 9. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 pretratada y recubierta.

	t (h)	R _{SB} (Ω*cm ²)	CPE _{SB} (F/cm ²)	R _F (Ω*cm ²)	CPE _F (F/cm ²)	R _{ct} (Ω*cm ²)	CPE _{dl} (F/cm ²)	R _d (Ω*cm ²)	CPE _d (F/cm ²)	R _L (Ω*cm ²)	L (H)	χ ²
Monocapa	1	5052	5,4x10 ⁻⁷	530	2,1x10 ⁻⁶	6416	7,6x10 ⁻⁴	26 823	5,2x10 ⁻⁶	31 254	2,8x10 ⁵	2,7x10 ⁻⁴
	3	3624	1,0x10 ⁻⁶	423	2,5x10 ⁻⁷	14 592	3,0x10 ⁻⁵	18 454	4,4x10 ⁻⁶	12 108	2,5x10 ⁵	6,1x10 ⁻⁵
	5	2439	1,3x10 ⁻⁶	534	2,1x10 ⁻⁷	14 894	6,7x10 ⁻⁵	21 799	4,1x10 ⁻⁶	13 669	5,5x10 ⁵	8,6x10 ⁻⁵
	8	1329	1,2x10 ⁻⁶	597	2,6x10 ⁻⁷	3794	4,6x10 ⁻⁴	8226	3,7x10 ⁻⁶	3548	8635	4,2x10 ⁻⁴
Bicapa	1	10 854	1,4x10 ⁻⁷	4641	3,9x10 ⁻³	-	-	129 750	3,4x10 ⁻⁶	264 620	4,2x10 ⁶	5,6x10 ⁻⁴
	3	6705	6,1x10 ⁻⁷	4151	2,1 x10 ⁻³	-	-	107 930	3,5x10 ⁻⁶	198 720	5,9x10 ⁶	8,6x10 ⁻⁴
	5	5799	1,1x10 ⁻⁷	2963	1,3x10 ⁻³	-	-	105 410	3,2x10 ⁻⁶	169 770	9,7x10 ⁶	1,4x10 ⁻³
	8	4008	1,8x10 ⁻⁶	2734	1,3x10 ⁻³	-	-	81 838	3,5x10 ⁻⁶	129 880	8,7x10 ⁶	1,9x10 ⁻³

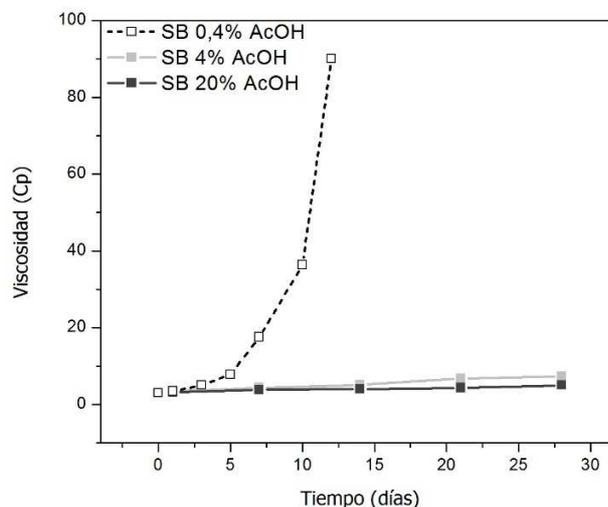
6.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO EN LOS SOLES Y RECUBRIMIENTOS SB

Los soles obtenidos en esta etapa se denominaron soles híbridos barrera (SB) y fueron sintetizados a partir de los precursores TEOS y GPTMS, empleando etanol como solvente y ácido acético como catalizador. Como variables se estudiaron concentraciones de ácido acético de 4 y 20% vol. para diferentes tiempos de envejecimiento. La finalidad fue sintetizar soles estables con el tiempo que permitieran obtener recubrimientos protectores contra el proceso de corrosión.

6.4.1. Caracterización de los soles SB

En la Figura 26 se presentan las curvas de viscosidad de los soles obtenidos con concentraciones 4 y 20% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento. Además, de forma comparativa se presenta la curva obtenida para los soles SB base con concentración de 0,4% vol. AcOH.

Figura 26. Evaluación de la viscosidad de los soles con 0,4, 4 y 20% vol. AcOH.

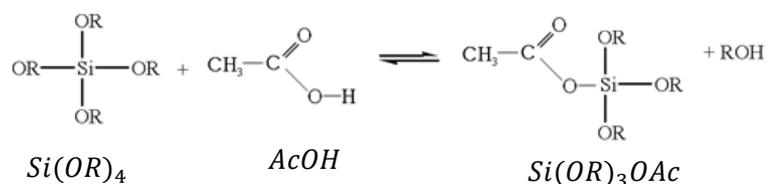


Las curvas de viscosidad presentadas muestran, en general, un aumento en los valores de viscosidad con el tiempo de envejecimiento, asociado al avance en los procesos de hidrólisis y condensación. No obstante, se observa que a mayor concentración de ácido acético la viscosidad se reduce significativamente. Comparando los resultados obtenidos con la curva presentada para los soles SB

base, es notable que los valores de viscosidad son muy inferiores y su aumento con el tiempo de envejecimiento es menos acelerado, de manera que, para los soles SB base, los valores de viscosidad estuvieron entre 3 y 90 cP en 14 días de envejecimiento; mientras para los soles con mayor concentración de ácido acético los valores estuvieron entre 2 y 5 cP en 21 días de envejecimiento.

Este hecho está asociado con el efecto complejante del ácido acético, de manera que a mayor concentración de dicho ácido se fomenta la formación de complejos con los precursores, retardando los procesos de condensación, según se explica en la Figura 27 [100, 101]; así, para una mayor concentración de ácido acético los soles presentan un menor aumento en los valores de viscosidad siendo mucho más estables con el tiempo.

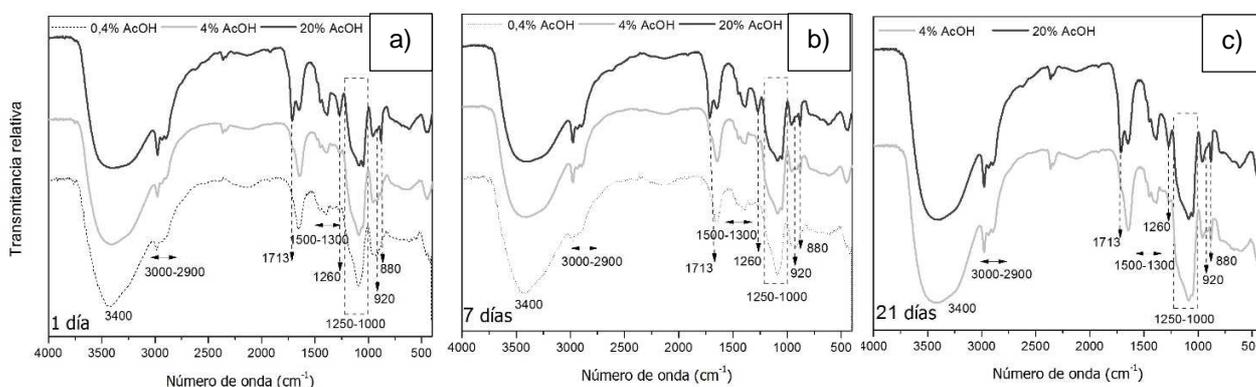
Figura 27. Esquema formación de complejos entre los precursores y el ácido acético.



Continuando con la caracterización de los soles, en la Figura 28 se presentan los espectros IR para tiempos de 1, 7 y 21 días de los soles SB con diferentes contenidos de ácido acético. De manera general, es posible observar las bandas situadas entre 1500-1300 cm⁻¹ y 3000-2900 cm⁻¹ relacionadas con los enlaces C-H de los precursores, y la banda en 3400 cm⁻¹ asociada a los enlaces O-H del solvente y el agua. Además, se observa un incremento, directamente relacionado con la concentración de ácido acético, en la intensidad de las bandas a 1713 y 880 cm⁻¹ asociadas a la tensión C=O y C-O del ácido [91]. Es importante notar que dichas bandas se hacen especialmente intensas para los soles con concentración de ácido acético 20% vol. lo cual podría estar relacionado con que para dicha concentración no todas las moléculas de ácido reaccionan para formar complejos quedando una fracción libre.

De igual manera, se observan cambios en la intensidad de las bandas en 920 y 1260 cm^{-1} con el incremento en la concentración de ácido acético; la primera banda, relacionada con la deformación del anillo epoxídico del precursor GPTMS disminuye su intensidad; mientras la banda en 1260 cm^{-1} asociada a la apertura de dicho anillo incrementa su intensidad, ambos comportamientos parecen indicar que el aumento en la concentración de ácido acético permite la apertura de dicho anillo epoxídico del GPTMS favoreciendo el entrecruzamiento de la red [102, 103].

Figura 28. Espectros IR de los soles obtenidos con diferentes concentraciones de ácido acético para a) 1 día, b) 7 días y c) 21 días de envejecimiento.

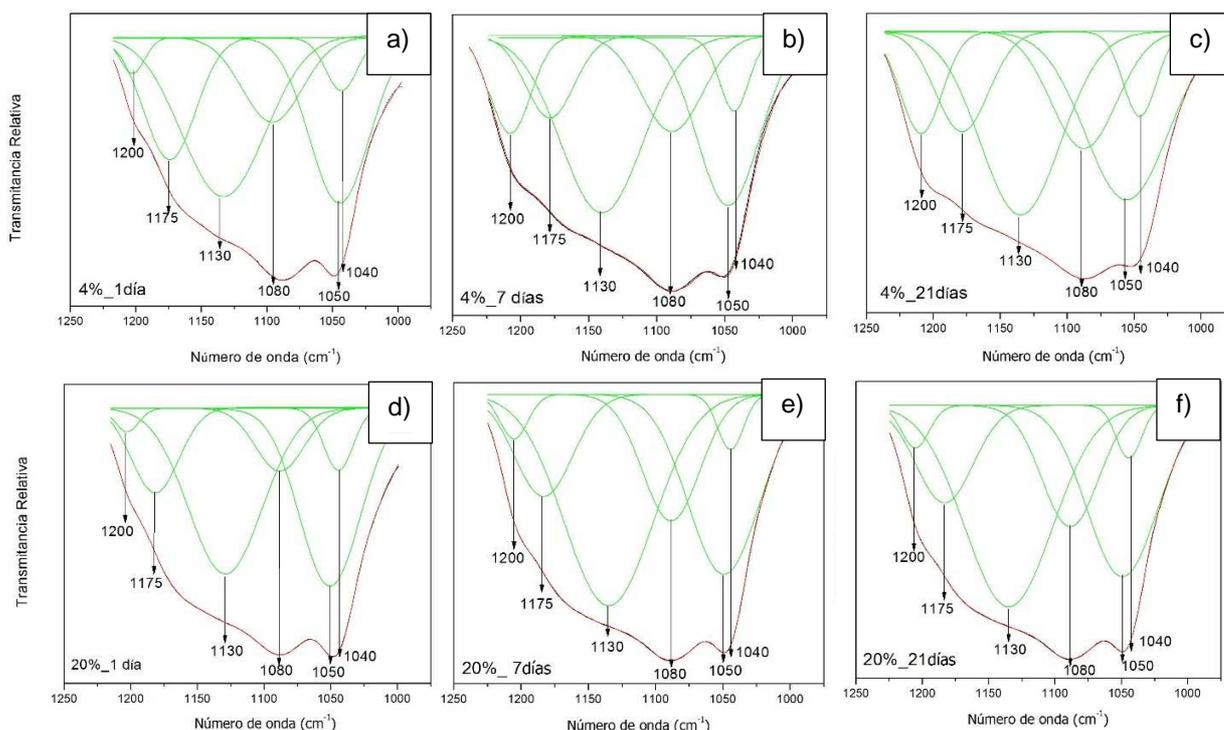


Por otro lado, en la Figura 29 se presenta el análisis por deconvolución realizado en la región de 1250-1000 cm^{-1} , de gran interés para la investigación. Es posible notar con el tiempo de envejecimiento un aumento en las bandas: i) 1200 y 1175 cm^{-1} asociadas a los enlaces Si-OH, debido al avance de las reacciones de hidrólisis y, ii) 1130 y 1040 cm^{-1} asociadas a los enlaces Si-O y Si-O-Si respectivamente, indicando un avance progresivo en la reacciones de condensación.

Respecto a la concentración de ácido acético, se observa que las bandas en 1080 cm^{-1} asociadas a los enlaces Si-O-C presentan una mayor intensidad con el incremento en la concentración de ácido para todos los tiempos de envejecimiento; mientras las bandas asociadas a los enlaces Si-OH presentan menor intensidad. Ambos hechos posiblemente están relacionados con la formación de complejos, en donde las moléculas hidrolizadas (Si-OH) reaccionan preferencialmente con el

ácido acético formando enlaces Si-O-C, lo que retarda el avance de las reacciones de condensación [91, 92].

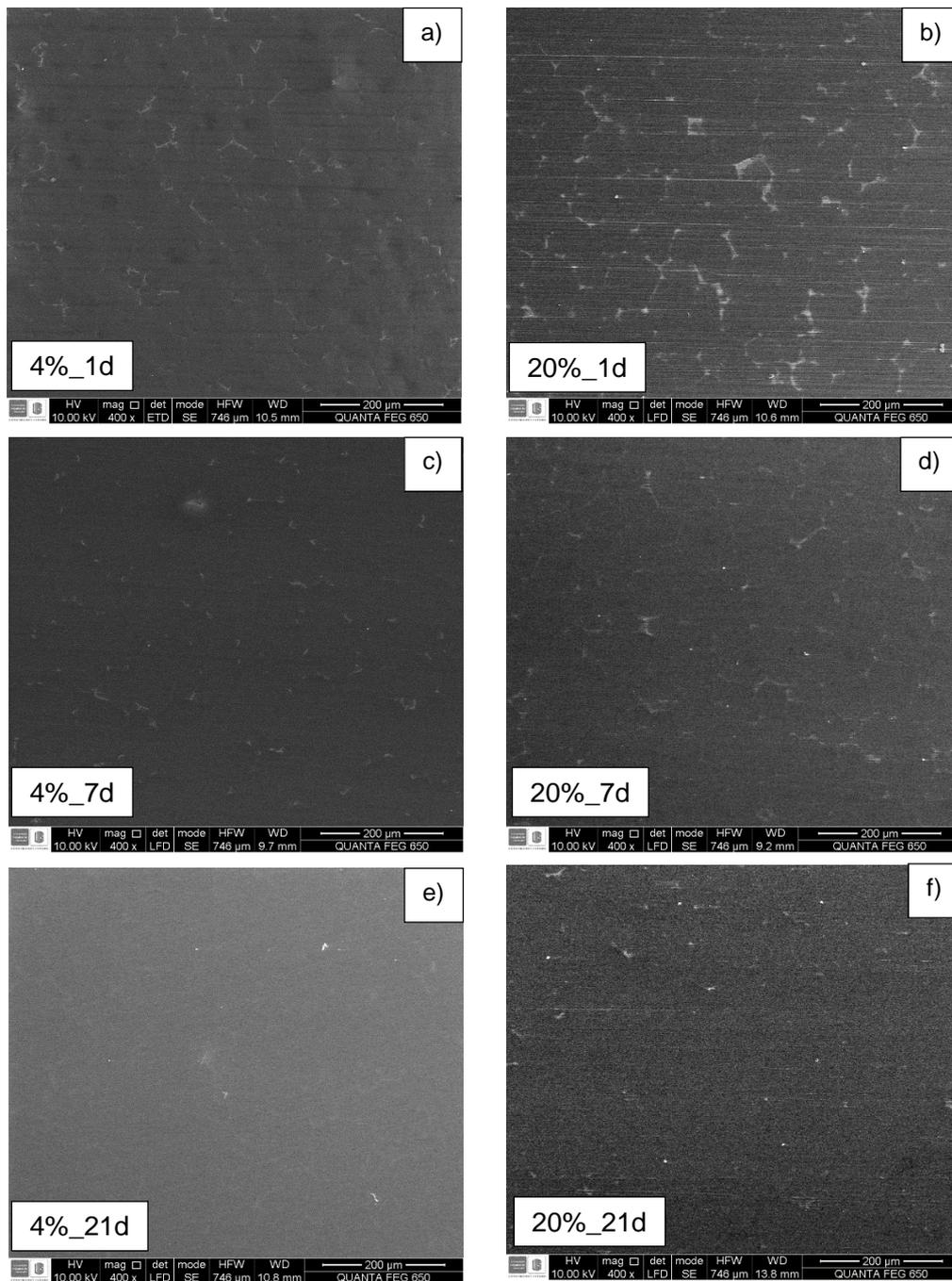
Figura 29. Análisis de la región $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ de los soles con a-c) 4%vol. AcOH, d-f) 20% vol. AcOH y diferentes tiempos de envejecimiento.



6.4.2. Caracterización de los recubrimientos SB

En cuanto a la caracterización de los recubrimientos, en la Figura 30 se presentan las micrográficas electrónicas superficiales de los recubrimientos obtenidos para diferentes tiempos de envejecimiento. En ambos casos, para tiempos cortos (1 día) se obtienen recubrimientos de bajo espesor, siendo visible la microestructura de la aleación y las líneas de desbaste propias de la preparación del material, figuras 30 a) y b). No obstante, para mayores tiempo de envejecimiento es posible observar recubrimientos homogéneos, uniformes y sin evidencia de agrietamiento, figuras 30 c-f) asociado a un mayor grado de condensación del sol.

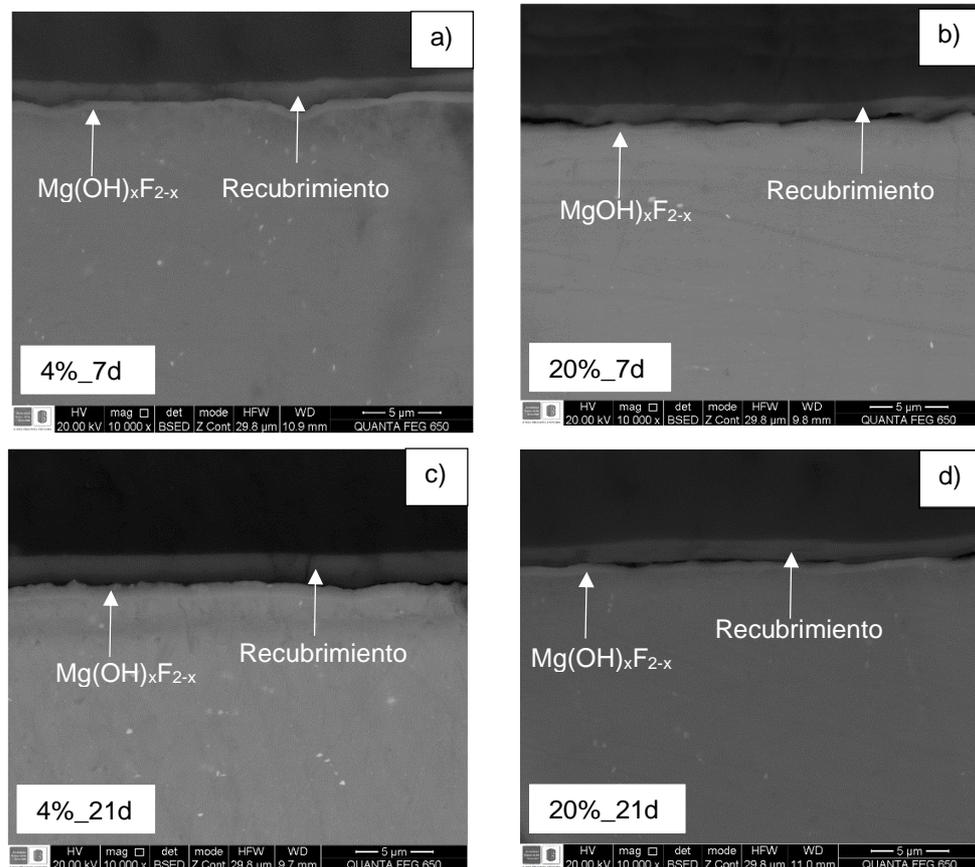
Figura 30. Micrografías electrónicas superficiales (SE) de los recubrimientos obtenidos para diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento.



Además, es importante notar que para los recubrimientos con mayor concentración de ácido se aprecia la microestructura de la aleación, aún para el recubrimiento obtenido con 7 días de envejecimiento del sol, Figura 30 d), lo cual está relacionado con un menor grado de condensación de estos recubrimientos, debido a un mayor efecto complejante del ácido.

Para complementar la caracterización morfológica de los recubrimientos en la Figura 31 se presenta la sección transversal de las muestras recubiertas para tiempos de 7 y 21 días de envejecimiento.

Figura 31. Micrografías electrónicas (BSE) transversales de los recubrimientos obtenidos para diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento.

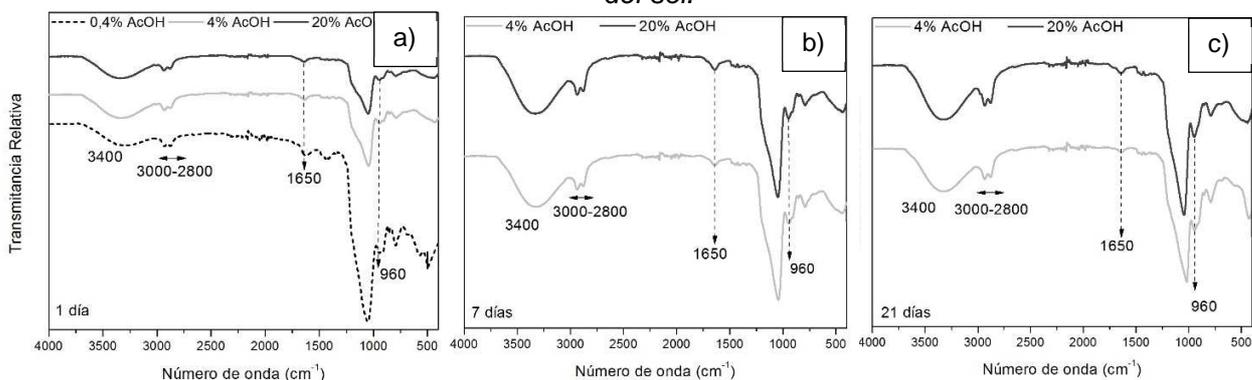


Acorde a lo observado por microscopía electrónica superficial a mayor tiempo de envejecimiento aumenta el espesor del recubrimiento, siendo éste mayor para los

recubrimientos con menor concentración de ácido acético. De esta manera, en el caso de los recubrimientos 4% vol. AcOH el espesor se incrementa de 1,4 a 2 μm entre 7 y 21 días de envejecimiento; mientras, para los recubrimientos con 20% vol. AcOH el espesor aumenta de 900 nm a 1,2 μm , para los mismos tiempos de envejecimiento.

Por otro lado, en la Figura 32 se presentan los espectros ATR de los recubrimientos SB obtenidos para diferentes tiempos de envejecimiento y concentraciones de ácido acético. De forma comparativa se presenta el espectro ATR para el recubrimiento SB base para 1 día de envejecimiento. Es importante recordar que para esta condición no se obtuvieron recubrimientos para tiempos superiores a 5 días, debido a la elevada viscosidad del sol.

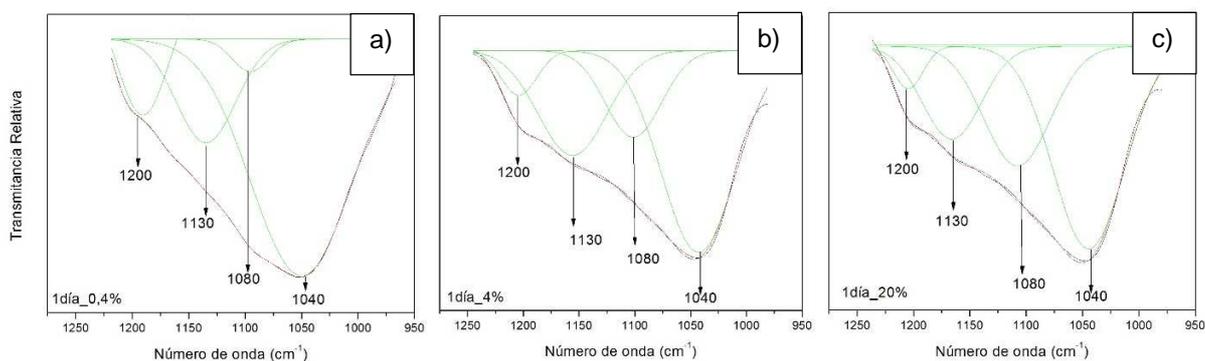
Figura 32. Espectros ATR de los recubrimientos barrera obtenidos con diferentes concentraciones de ácido acético para: a) 1 día, b) 7 días y c) 21 días de envejecimiento del sol.



En general, se observan las bandas a 3400, 1650 y 960 cm^{-1} que indican la presencia de enlaces O-H, pertenecientes a los grupos silanol (Si-OH) que no condensaron. De igual forma, las bandas en el rango entre 3000 y 2800 cm^{-1} , corresponden al grupo metileno ($-\text{CH}_2$) presentes en el precursor GPTMS. Sin embargo, respecto a los espectros IR de los soles, es notoria la desaparición de la banda a 2980 cm^{-1} relacionada con la presencia de enlaces metilo ($-\text{CH}_3$) de los precursores, lo que indica que los precursores se han hidrolizado.

Por otro lado, se puede observar una notable disminución de la banda entre 1200 y 1000 cm^{-1} a mayor concentración de ácido acético, si se compara con el espectro obtenido para los recubrimientos SB con concentración de ácido acético de 0,4% vol. (Figura 32 a)), lo cual está relacionado con una menor velocidad de condensación de la red. En la Figura 33 se presenta el análisis por deconvolución de dicha región para los recubrimientos con diferentes concentraciones de ácido y 1 día de envejecimiento del sol. En todos los espectros se observa claramente que la banda característica del enlace Si-O-Si (1040 cm^{-1}) presenta la mayor intensidad. Por otro lado, al igual que en los espectros IR de los soles, la banda correspondiente a los enlaces Si-O-C (1080 cm^{-1}) incrementa su intensidad con la concentración de ácido acético, debido a efecto complejante del ácido.

Figura 33. Análisis de la región $1250\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ de los soles con 1 día de envejecimiento para los soles SB: a) 0,4% vol AcOH, b) 4% vol. AcOH, c) 20% vol. AcOH.



De forma complementaria, se realizaron mediciones del ángulo de contacto de los recubrimientos obtenidos en función del tiempo de envejecimiento cuyos resultados se presentan en la Tabla 10. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento los valores de ángulo de contacto se incrementan alcanzando valores próximos a 90° acercándose a un comportamiento hidrofóbico. En relación al efecto de la concentración de ácido acético, los recubrimientos con mayor concentración de ácido presentan valores ligeramente superiores. Además, en comparación con los resultados presentados para los recubrimientos SB base

(Tabla 4) el aumento en los valores medidos es de aproximadamente 10°. Este hecho puede estar relacionado con: i) el efecto del ácido en la apertura del anillo epoxídico, lo que favorece el entrecruzamiento de la red y la obtención de recubrimientos más densos; ii) el efecto complejante del ácido acético disminuye los grupos silanol (Si-OH) libres, los cuales presentan carácter hidrofílico; y iii) la presencia de grupos Si-O-C de los complejos formados, que son de carácter hidrofóbico.

Tabla 10. Resultados de las mediciones de ángulo de contacto de los recubrimientos obtenidos.

Recubrimiento		Ángulo derecho	Ángulo izquierdo	Prom. ángulo
4% vol. AcOH	1 día	73,5°	73,3°	73,4°±0,1
	7 días	77,0°	76,4°	76,7°±0,3
	14 días	78,5°	79,0°	78,8°±0,2
	21 días	86,6°	88,5°	87,6°±0,9
	28 días	89,7°	88,8°	89,3°±0,5
20% vol. AcOH	1 día	74,2°	74,6°	74,4°±0,2
	7 días	79,6°	80,2°	79,9°±0,3
	14 días	83,4°	84,4°	83,9°±0,5
	21 días	89,6°	88,1°	88,9°±0,7
	28 días	90,5°	89,8°	90,2°±0,4

6.4.3. Evaluación electroquímica de los recubrimientos SB

6.4.3.1. Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 34 se presentan las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos SB obtenidos con diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento, después de una hora de inmersión en solución SBF a 37±2°C. Así mismo, los parámetros electroquímicos obtenidos del análisis de las curvas se presentan en la Tabla 11.

En general, los resultados obtenidos revelan que, en todos los casos, la densidad de corriente de corrosión de las muestras recubiertas disminuye hasta en 3 órdenes

de magnitud respecto al material descubierto, debido al carácter protector que ofrece el recubrimiento. Además, se observa una leve mejora para los recubrimientos con mayor concentración de ácido acético.

Figura 34. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y recubierta con soles con contenidos de ácido acético de: a) 4% vol. b) 20% vol.

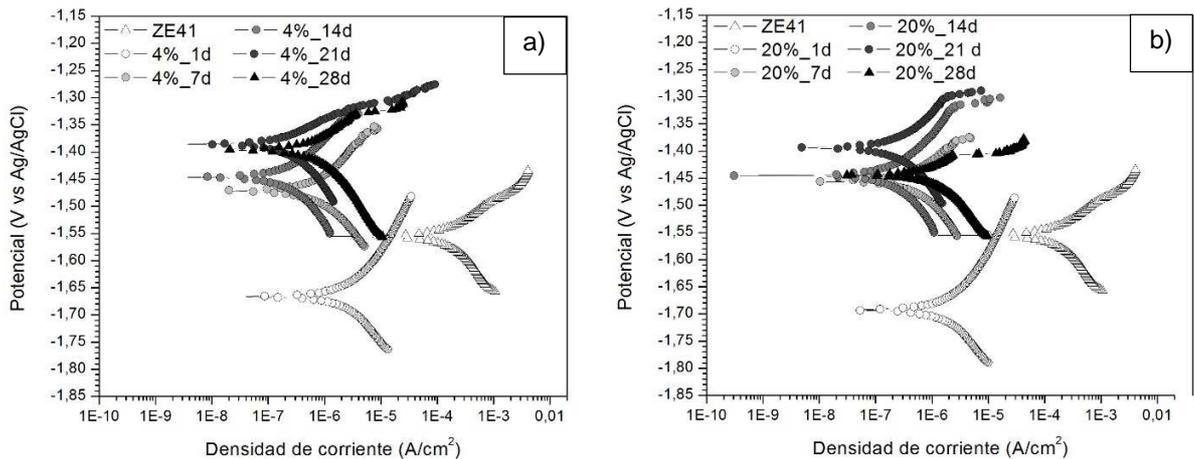


Tabla 11. Parámetros electroquímicos de la aleación base y recubierta con los soles de estudio.

		E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	i_{corr} (A/cm²)
ZE41		-1,55	1,4x10 ⁻⁴
4% vol. AcOH	1 día	-1,67	2,1x10 ⁻⁶
	7 días	-1,47	5,5x10 ⁻⁷
	14 días	-1,45	1,6x10 ⁻⁷
	21 días	-1,39	2,3x10 ⁻⁷
	28 días	-1,40	4,3x10 ⁻⁷
20% vol. AcOH	1 día	-1,69	1,7x10 ⁻⁶
	7 días	-1,46	2,6x10 ⁻⁷
	14 días	-1,44	1,3x10 ⁻⁷
	21 días	-1,39	1,8x10 ⁻⁷
	28 días	-1,44	5,8x10 ⁻⁷

En cuanto a la influencia del tiempo de envejecimiento, se observa que a mayores tiempos la densidad de corriente de corrosión disminuye y el potencial de corrosión aumenta, lo que puede estar relacionado con un mayor grado de condensación de

los recubrimientos. Sin embargo, para el tiempo de envejecimiento de 28 días la densidad de corriente presenta un leve aumento y el potencial de corrosión disminuye, para las dos concentraciones de ácido. Este hecho, puede estar asociado a la aparición de defectos en los recubrimientos debido a su mayor carácter cerámico.

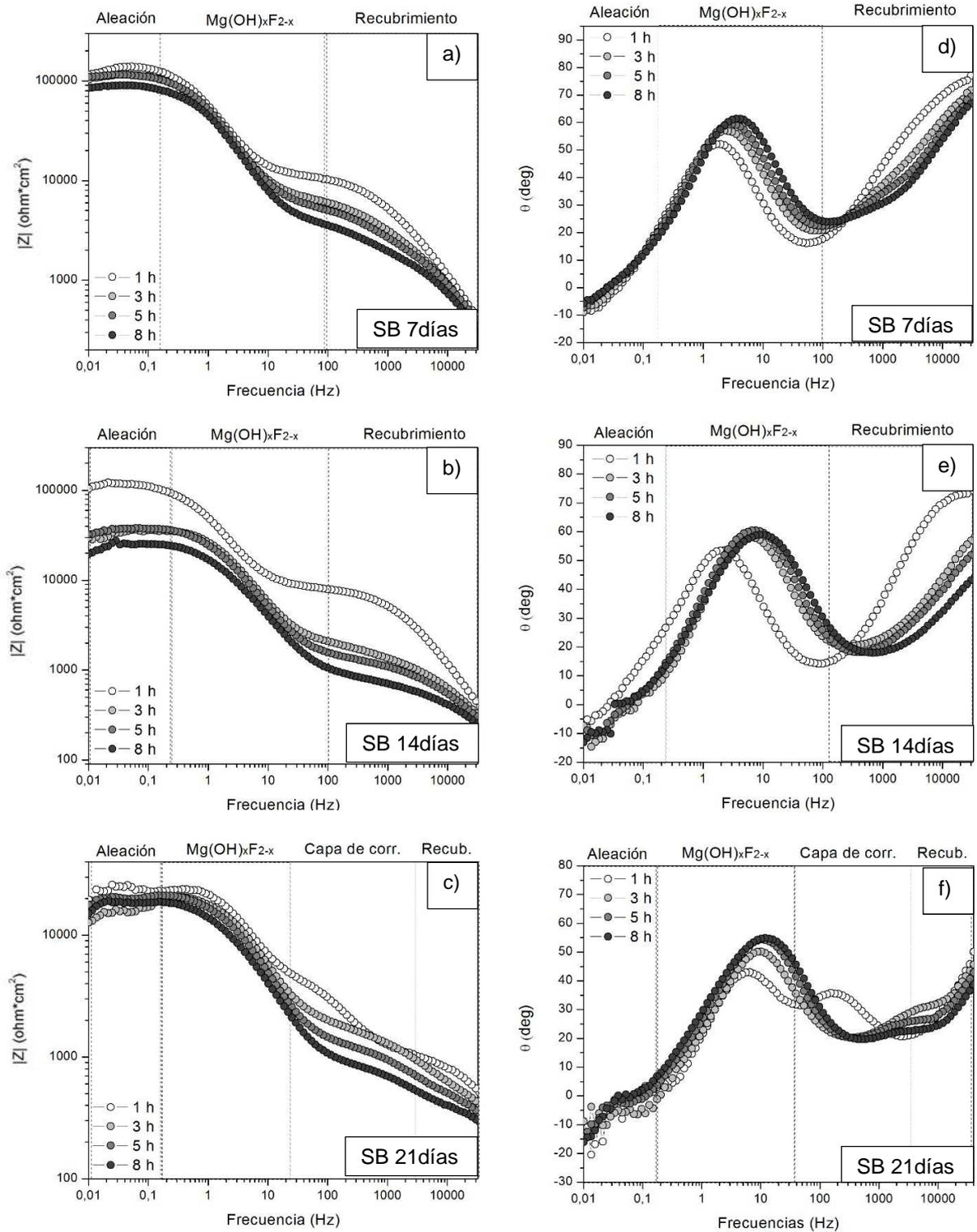
De esta manera, los recubrimientos que brindaron mejor protección para las dos condiciones de ácido acético fueron los obtenidos con soles con 7,14 y 21 días de envejecimiento del sol, con los que se continuó la evaluación electroquímica con el fin de seleccionar las mejores condiciones.

6.4.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los diagramas de Bode de las muestras recubiertas empleando soles con concentración de 4% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento son presentados en la Figura 35. De manera general, es posible observar que la impedancia total de las muestras recubiertas aumenta hasta en 3 órdenes de magnitud respecto al material base ($100 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$), lo cual se encuentra en concordancia con los resultados observados en los ensayos de polarización. Sin embargo, dichos valores decrecen para los recubrimientos obtenidos a mayor tiempo de envejecimiento de los soles.

En el caso de los recubrimientos SB 7 días, el valor de la impedancia total se mantiene entorno a $100.000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ durante las 8 h de ensayo, Figura 35 a). Por otro lado, en la Figura 35 b) se observa que para los recubrimientos SB 14 días los valores de impedancia total presentan un decremento, pasando de 100.000 a $30.000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ en las primeras 3 horas de ensayo y finalizando alrededor de $20.000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$. Por último, en el caso de los recubrimientos SB 21 días de envejecimiento el valor de la impedancia total es significativamente inferior manteniéndose entorno a $15.000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ durante el tiempo de ensayo, Figura 35 c).

Figura 35. Diagramas de bode de la aleación ZE41 recubierta empleando SB 4% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento: a-c) Módulo de impedancia, d-f) Ángulo de fase.



En cuanto a los diagramas de ángulo de fase, figuras 35 d- f), es posible observar cuatro constantes de tiempo, la primera a altas frecuencias (>10.000 Hz) asociada al efecto del recubrimiento SB; una segunda constante a valores cercanos a 10 Hz relacionada con la película de $Mg(OH)_x F_{2-x}$. Es importante notar que dicha constante parece desplazarse a frecuencias mayores con el tiempo de inmersión, lo cual podría estar relacionado, según algunos autores [87], con el intercambio iónico que se lleva a cabo en dicha película en presencia de iones Cl^- . Por último, a bajas frecuencias se muestra levemente una tercera constante de tiempo asociada posiblemente al proceso de difusión de iones, tales como F^- , Cl^- y Mg^{2+} , presentándose así mismo un comportamiento inductivo, relacionado con los procesos de adsorción y desorción de dichas especies. De manera adicional, para los recubrimientos SB 21 días, Figura 35 f), aparece otra constante de tiempo entre 100 y 1.000 Hz, que parece estar relacionada con la transferencia de carga y los efectos electroquímicos por la formación de productos de las reacciones de corrosión. Este hecho estaría asociado con la presencia de defectos superficiales en el recubrimiento, que permitirían el paso del electrolito hacia el material dando inicio al proceso de corrosión para tiempos cortos de ensayo.

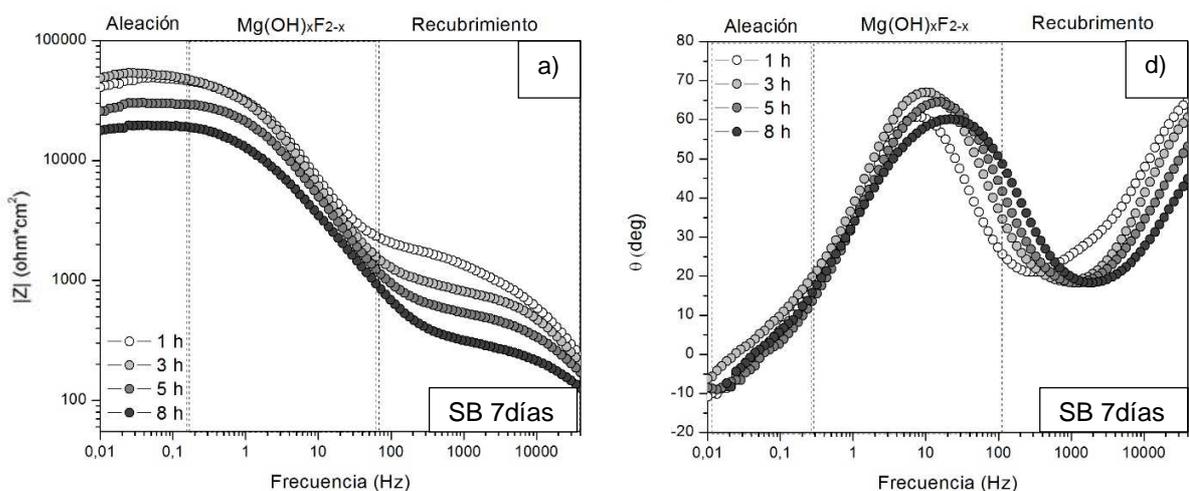
Por otro lado, en la Figura 36 se presentan los diagramas de Bode de las muestras recubiertas empleando soles con concentración de 20% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento. En todos los casos se observa un aumento de la impedancia total respecto al material base de al menos 2 órdenes de magnitud, incrementando su valor para los recubrimientos con mayor tiempo de envejecimiento. En el caso de los recubrimientos SB 7 días se observa que los valores de impedancia decrecen gradualmente de 50.000 a 20.000 $ohm \cdot cm^2$ durante el tiempo de ensayo, Figura 36 a). Por su parte, la impedancia total de los recubrimientos SB 14 días se mantiene alrededor de 100.000 $ohm \cdot cm^2$ durante las primeras horas, pero decrece a 15.000 $ohm \cdot cm^2$ tras 8 h de inmersión en la solución de estudio. Por último, para los recubrimientos SB 21 días se observa una

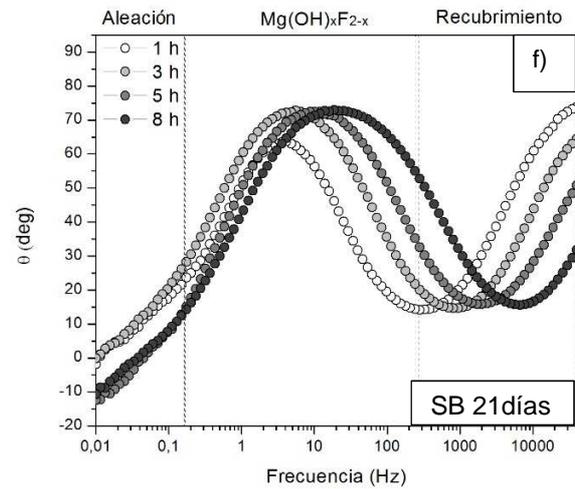
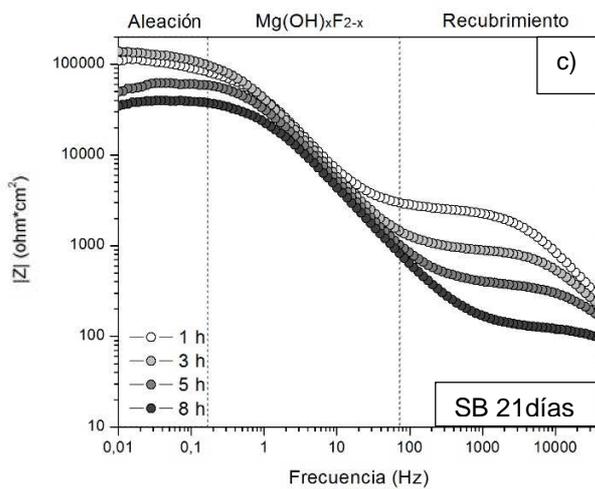
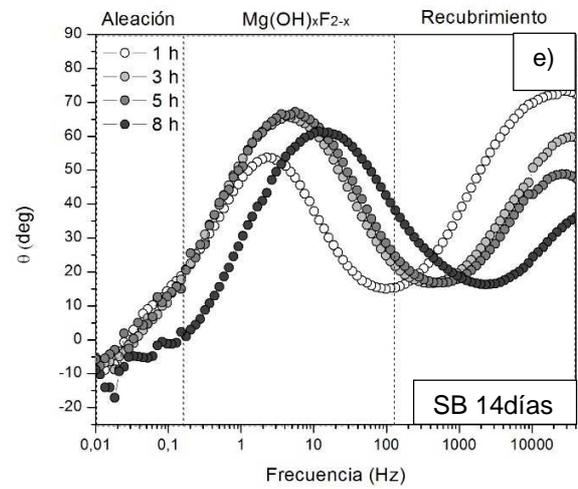
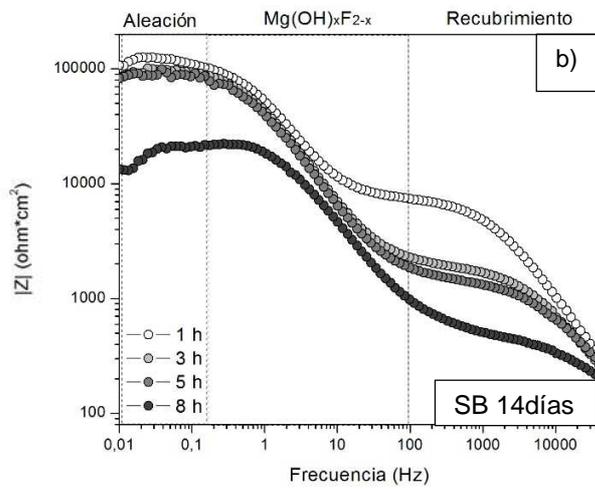
disminución en los valores de impedancia total de 100.000 a 30.000 ohm*cm² durante el tiempo de ensayo, Figura 36 c).

Finalmente, en las figuras 36 d- f) se presentan los diagramas de ángulo de fase de las muestras estudiadas. De igual forma que para los recubrimientos SB 4% AcOH, es posible identificar cuatro constantes de tiempo, una a altas frecuencias (>100.000 Hz) relacionada con el recubrimiento SB; otra a frecuencias cercanas a los 10 Hz asociada a la película de Mg(OH)_xF_{2-x}; y, a bajas frecuencias, la tercera constante asociada a los procesos de difusión de iones a través del recubrimiento y un comportamiento inductivo relacionado con los procesos de adsorción y desorción de especies.

De esta manera, los resultados obtenidos en los ensayos de impedancia muestran que en todos los casos los recubrimientos brindaron protección a la aleación base incrementando su impedancia total en más de dos órdenes de magnitud. Sólo para los recubrimientos SB 4% AcOH 21 días, se observó una nueva constante de tiempo asociada a la transferencia de carga y a los productos de corrosión lo que indica que, aunque en los demás casos se presentó una disminución de la impedancia total con el tiempo de inmersión, el sistema brinda protección a la aleación durante el tiempo de ensayo.

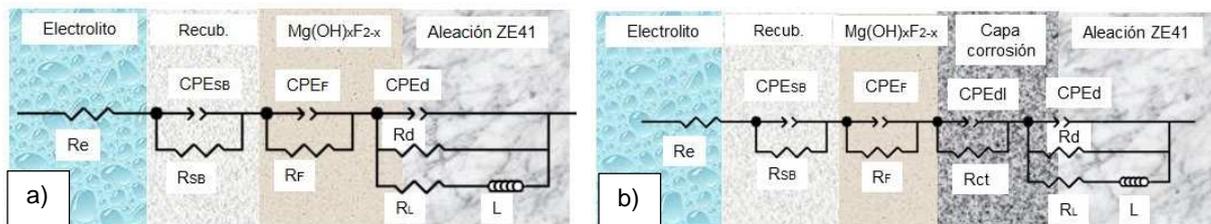
Figura 36. Diagramas de bode de la aleación ZE41 recubierta empleando SB 20% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento: a-c) Módulo de impedancia, d-f) Ángulo de fase.





Los resultados obtenidos permitieron ajustar cada sistema al circuito equivalente que se muestra en la Figura 37 a). Para el recubrimiento SB 4% AcOH y 21 días de envejecimiento se empleó el circuito presentado en la Figura 37 b), en donde se incluyen los parámetros R_{ct} y CPE_{dl} relacionados los efectos electroquímicos por la formación de productos de las reacciones de corrosión. Los valores de los ajustes para los recubrimientos SB 4% AcOH y SB 20% AcOH se presentan en las tablas 12 y 13, respectivamente.

Figura 37. Circuitos de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con: a) soles SB 4 y 20% vol. AcOH, b) SB 4% vol. AcOH y 21 días de envejecimiento.



De forma general, para los recubrimientos obtenidos con las dos concentraciones de ácido acético estudiadas, se presenta un decremento progresivo en los valores de R_{SB} y un aumento de los valores CPE_{SB} con el tiempo de ensayo, indicando un deterioro en las propiedades barrera del recubrimiento. De igual manera, en todos los casos los valores R_F , R_d y R_L disminuyen con el tiempo de ensayo, lo cual puede estar asociado con el paso del electrolito hacia el material, sin que esto implique que para el tiempo de estudio se haya generado corrosión en las muestras.

Por otro lado, los resultados obtenidos para el recubrimiento SB 4% AcOH y 21 días de envejecimiento muestran que, aunque los valores de las resistencias son superiores hasta en 3 órdenes de magnitud respecto a los presentados por el material descubierto, indicando que el sistema aún se encuentra protegido, se evidencia que para dicha condición el recubrimiento no brinda buenas propiedades barrera, asociado posiblemente a la presencia de defectos superficiales.

Es importante notar que los mayores valores de R_{SB} se obtuvieron para los recubrimientos SB 4% AcOH y 7 días de envejecimiento pasando de 10.854 a 4.008 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ y para los recubrimientos SB 20% AcOH y 21 días de envejecimiento pasando de 12.450 a 1.158 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ durante el tiempo de ensayo; además para estas condiciones también se obtuvieron los mayores valores de R_F , R_d y R_L lo que indica que los recubrimientos obtenidos presentaron la mayor resistencia al paso del electrolito, brindando una mayor protección al material frente al proceso de corrosión.

Tabla 12. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con soles SB 4% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento.

	t (h)	R _{SB} (Ω*cm ²)	CPE _{SB} (F/cm ²)	R _F (Ω*cm ²)	CPE _F (F/cm ²)	R _{ct} (Ω*cm ²)	CPE _{dl} (F/cm ²)	R _d (Ω*cm ²)	CPE _d (F/cm ²)	R _L (Ω*cm ²)	L (H)	χ ²
4%_ 7d	1	10 854	1,4x10 ⁻⁷	4641	3,9x10 ⁻³	-	-	129 750	3,4x10 ⁻⁶	264 620	4,2x10 ⁶	5,6x10 ⁻⁴
	3	6705	6,1x10 ⁻⁷	4151	2,1 x10 ⁻³	-	-	107 930	3,5x10 ⁻⁶	198 720	5,9x10 ⁶	8,6x10 ⁻⁴
	5	5799	1,1x10 ⁻⁷	2963	1,3x10 ⁻³	-	-	105 410	3,2x10 ⁻⁶	169 770	9,7x10 ⁶	1,4x10 ⁻³
	8	4008	1,8x10 ⁻⁶	2734	1,3x10 ⁻³	-	-	81 838	3,5x10 ⁻⁶	129 880	8,7x10 ⁶	1,9x10 ⁻³
4%_ 14d	1	7717	6,2x10 ⁻⁸	2541	1,4x10 ⁻⁵	-	-	120 140	3,9x10 ⁻⁶	267 030	7,6x10 ⁶	1,2x10 ⁻³
	3	1896	9,5x10 ⁻⁷	1371	2,0x10 ⁻⁴	-	-	36 223	4,7 x10 ⁻⁶	72 413	8,9x10 ⁶	2,1x10 ⁻³
	5	1366	9,7x10 ⁻⁷	1116	6,9 x10 ⁻⁵	-	-	31 858	5,3 x10 ⁻⁶	41 784	1,1x10 ⁶	5,6x10 ⁻⁴
	8	805,4	1,6x10 ⁻⁶	890,7	1,4x10 ⁻³	-	-	24 728	7,8x10 ⁻⁶	11 905	6,0x10 ⁵	1,1x10 ⁻³
4%_ 21 d	1	1073	1,1x10 ⁻⁷	2822	1,1x10 ⁻²	3359	1,7x10 ⁻⁶	19 246	4,2x10 ⁻⁶	19 246	4,2x10 ⁵	2,1x10 ⁻³
	3	961,1	8,0x10 ⁻⁶	1496	3,3x10 ⁻⁵	2494	9,5x10 ⁻⁶	18 685	4,9x10 ⁻⁶	11 901	1,2x10 ⁵	1,8x10 ⁻³
	5	527,6	9,3x10 ⁻⁶	704,8	1,1x10 ⁻⁶	534,0	1,7x10 ⁻⁷	19 384	5,7x10 ⁻⁶	7 179	8,3x10 ⁵	1,0x10 ⁻³
	8	342,9	1,7x10 ⁻⁶	316,1	6,5x10 ⁻⁷	507,3	3,1x10 ⁻⁷	18 146	8,2x10 ⁻⁶	8 454	7,1x10 ⁵	8,5x10 ⁻⁴

Tabla 13. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación ZE41 recubierta con soles SB 20% vol. AcOH para diferentes tiempos de envejecimiento.

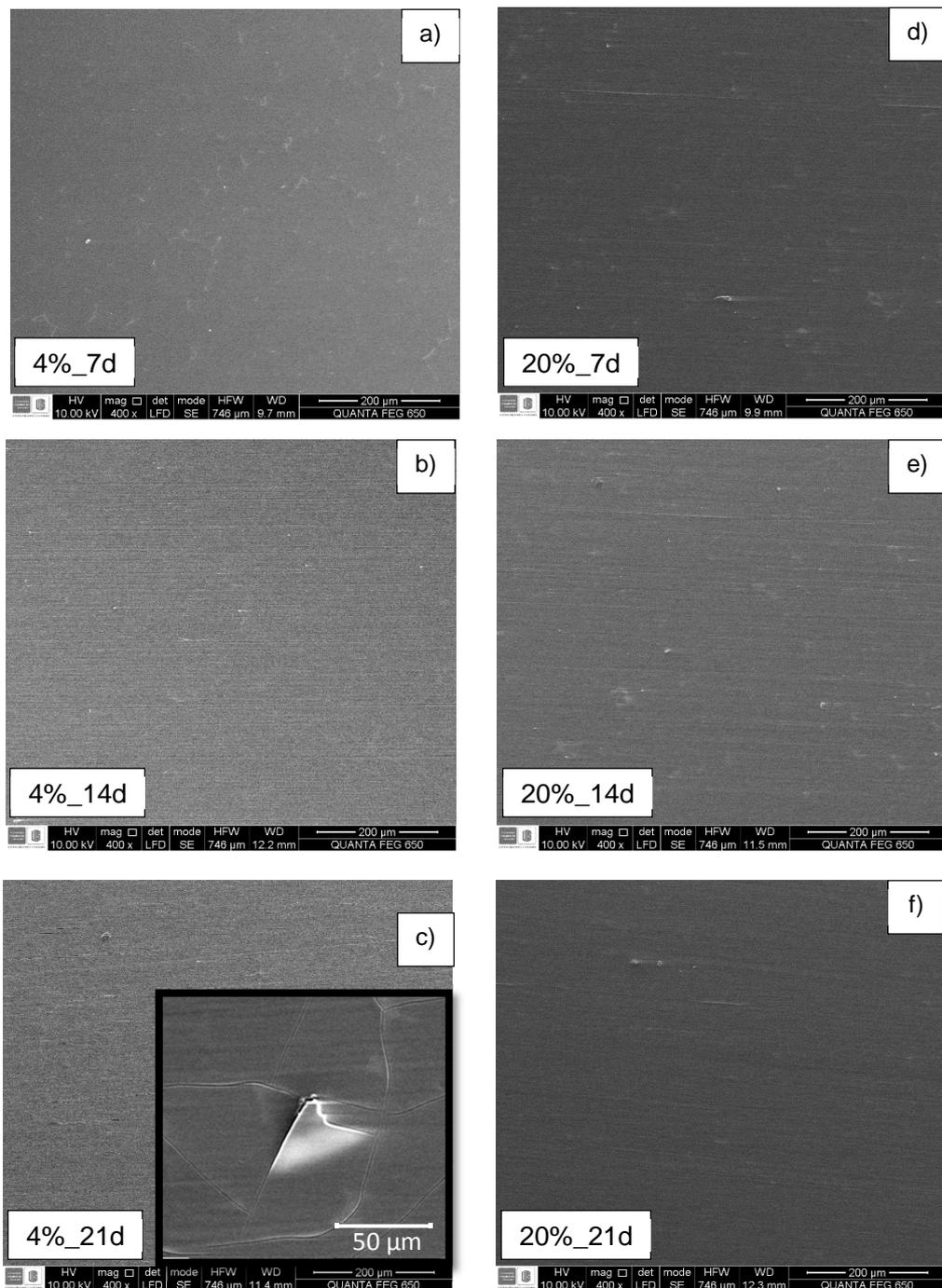
	t (h)	R _{SB} (Ω*cm ²)	CPE _{SB} (F/cm ²)	R _F (Ω*cm ²)	CPE _F (F/cm ²)	R _d (Ω*cm ²)	CPE _d (F/cm ²)	R _L (Ω*cm ²)	L (H)	χ ²
20% _7d	1	6647	1,0x10 ⁻⁵	1296	8,8x10 ⁻⁷	10 339	9,4x10 ⁻⁶	10 786	83 248	2,5x10 ⁻³
	3	1782	4,3x10 ⁻⁶	857,6	2,6x10 ⁻⁷	4384	6,9x10 ⁻⁵	2818	48 564	2,3x10 ⁻³
	5	1077	5,4x10 ⁻⁶	554,3	5,6x10 ⁻⁷	1595	3,2x10 ⁻⁶	1330	3506	4,9x10 ⁻⁴
	8	923,5	1,0x10 ⁻⁵	289,6	7,3x10 ⁻⁷	743,7	9,6x10 ⁻⁵	673	1372	1,0x10 ⁻³
20% _14d	1	7085	6,6x10 ⁻⁸	2840	3,6x10 ⁻⁶	17 307	3,4x10 ⁻³	19 990	79 710	7,7x10 ⁻⁴
	3	1870	1,6x10 ⁻⁷	1184	3,9x10 ⁻⁶	14 507	5,0x10 ⁻³	8243	42 272	8,3x10 ⁻⁴
	5	1390	2,5x10 ⁻⁷	970,2	4,2x10 ⁻⁶	3546	1,6 x10 ⁻³	3082	8406	5,6 x10 ⁻⁴
	8	528,9	2,2x10 ⁻⁶	652,5	1,9x10 ⁻⁴	2904	6,0x10 ⁻⁶	2678	7864	2,6x10 ⁻³
20% _21 d	1	12 450	6,3x10 ⁻⁸	3487	4,1x10 ⁻⁵	65 259	4,4x10 ⁻⁶	57 127	4,5x10 ⁵	6,0x10 ⁻⁴
	3	5 890	9,3x10 ⁻⁸	2296	1,2x10 ⁻⁶	36 971	1,2x10 ⁻⁶	29 298	1,9x10 ⁵	1,9x10 ⁻⁴
	5	3392	2,4x10 ⁻⁷	1224	8,6x10 ⁻⁶	32 552	4,7x10 ⁻⁶	10 447	2,0x10 ⁶	2,3x10 ⁻⁴
	8	1158	2,8x10 ⁻⁷	1387	1,7x10 ⁻⁵	37 344	7,9 x10 ⁻⁶	67 053	1,7x10 ⁶	2,0x10 ⁻⁴

6.4.4. Caracterización de los productos de corrosión

Finalmente, para complementar el estudio se realizó la caracterización superficial de los recubrimientos SB tras 8 horas de inmersión en solución SBF a 37°C, Figura 38. Es posible apreciar que, en la mayoría de los casos, los recubrimientos se encuentran en buenas condiciones y aparentemente no se han afectado tras la inmersión en SBF. Sin embargo, el recubrimiento SB 4% vol. AcOH 21 días de envejecimiento, Figura 38 c), se observa agrietado. Aunque para dicha condición la caracterización del recubrimiento previo a la inmersión no reveló la presencia de grietas o defectos (Figura 30 e)), es posible que el aumento del carácter cerámico de los recubrimientos a elevados tiempos de envejecimiento haya generado defectos no detectados inicialmente, que permitieron el paso del electrolito dando

lugar al proceso de corrosión y a la generación de productos que causaron el agrietamiento del recubrimiento.

Figura 38. Micrografías electrónicas (SE) de los recubrimientos SB después de 8 horas de inmersión en solución SBF.



Conclusiones parciales

Acorde a los resultados obtenidos en esta etapa de la investigación es posible concluir que el aumento en la concentración de ácido acético de los soles favorece la formación de complejos que permiten obtener soles más estables con el tiempo. Además, parece favorecer la apertura del anillo epoxídico del precursor GPTMS lo que incrementaría el entrecruzamiento de la red. Por su parte, los recubrimientos obtenidos se observaron uniformes y homogéneos hecho que permitió ejercer un efecto barrera adecuado, mejorando significativamente la resistencia a la corrosión de la aleación base. De esta manera, acorde a los resultados obtenidos se seleccionaron los recubrimientos SB 4% vol. AcOH y 7 días de envejecimiento y SB 20% vol. AcOH y 21 días de envejecimiento como las mejores condiciones del recubrimiento barrera para continuar con la deposición de los recubrimientos dopados con Ca y Mg.

6.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES DOPADOS Y EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MULTICAPA BARRERA-DOPADO

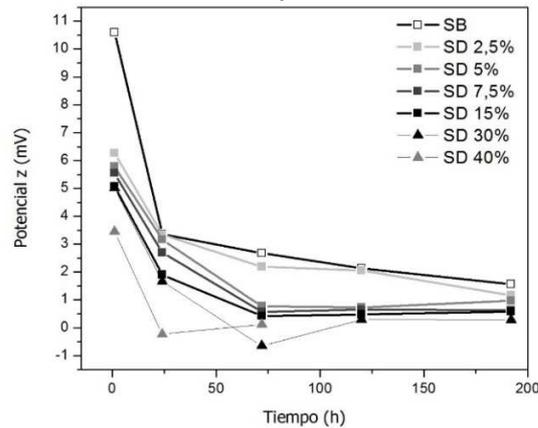
Los soles obtenidos en esta etapa se denominaron soles híbridos dopados (SD) y fueron sintetizados a partir de los precursores TEOS y GPTMS empleando etanol como solvente y ácido acético al 20% vol. como catalizador. Además, a la solución de ácido acético se le adicionaron como agentes dopantes nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en proporciones molares iguales desde 2,5 hasta 40% de ambos dopantes, respecto a los precursores. Como variables se estudiaron diferentes concentraciones de agentes dopantes y tiempos de envejecimiento. Los recubrimientos SD fueron depositados sobre los recubrimientos SB bicapa seleccionados en la etapa anterior con la finalidad de favorecer la bioactividad superficial del sistema.

6.5.1. Caracterización de los soles SD

Con el fin de estudiar la influencia de los agentes dopantes en el sistema se determinó el potencial Z de los soles con diferentes concentraciones de sales y

tiempos de envejecimiento de hasta 8 días. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 39, donde de forma comparativa se incluyen además los resultados obtenidos para los soles SB (sin contenido de agentes dopantes).

Figura 39. Evolución del potencial Z de los soles SD con diferentes contenidos de dopantes.



Las mediciones del potencial Z permiten determinar la interacción entre coloides individuales estableciendo que, los coloides cargados se repelen unos a otros impidiendo la formación de aglomerados y manteniendo así la suspensión estable; mientras que, los coloides sin carga se encuentran libres para chocar y aglomerar favoreciendo su precipitación [104, 105].

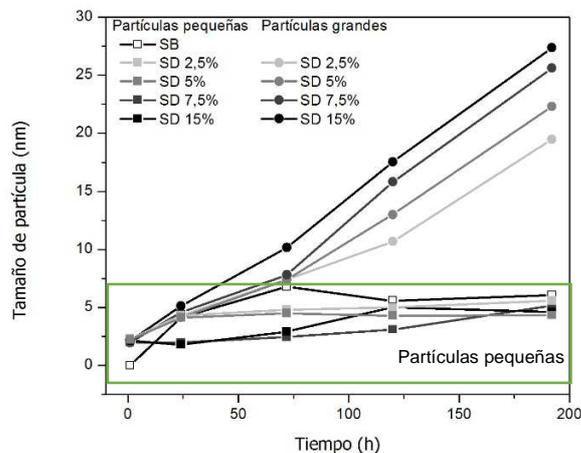
Los resultados obtenidos muestran, en todos los casos, una disminución acelerada en los valores de potencial Z durante el primer día, posiblemente relacionado con el inicio de las reacciones de hidrólisis que dan lugar a la formación de grupos silanol (Si-OH), que están cargados negativamente [106]. En cuanto a los soles SB, se observa un valor inicial de potencial Z de 10,6 mV que, después del primer día, decrece progresivamente hasta aproximadamente 2 mV. Por su parte, los soles SD presentan valores de potencial Z inferiores a los obtenidos por los soles SB, disminuyendo a mayor concentración de dopantes; lo cual puede estar relacionado con un aumento en la tendencia a la aglomeración debido a la mayor presencia de sales en el sol. En este sentido, los soles SD con concentración de dopantes de 2,5%, muestran un comportamiento similar al de los soles SB; mientras que para

concentraciones superiores, el valor de potencial Z disminuye hasta el tercer día y posteriormente se mantiene entre 0-1 mV.

Por último, para los soles SD con mayores concentraciones de dopantes, 30 y 40%, se observa un punto mínimo en el tercer y primer día respectivamente, lo cual puede estar relacionado con la sobresaturación de las sales en el sol, ya que después de este tiempo se observó, de manera experimental, precipitación de las sales, presentando gelificación después de 9 y 3 días, respectivamente. Por esta razón, se descarta continuar con la caracterización de los soles con concentraciones de 30 y 40% de agentes dopantes.

Por otro lado, en la Figura 40 se presentan los resultados obtenidos en las mediciones de DLS, en donde se determinó el tamaño promedio de las partículas que se encuentran en el sol a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento.

Figura 40. *Tamaño de partícula de los soles SD con diferentes contenidos de dopantes.*

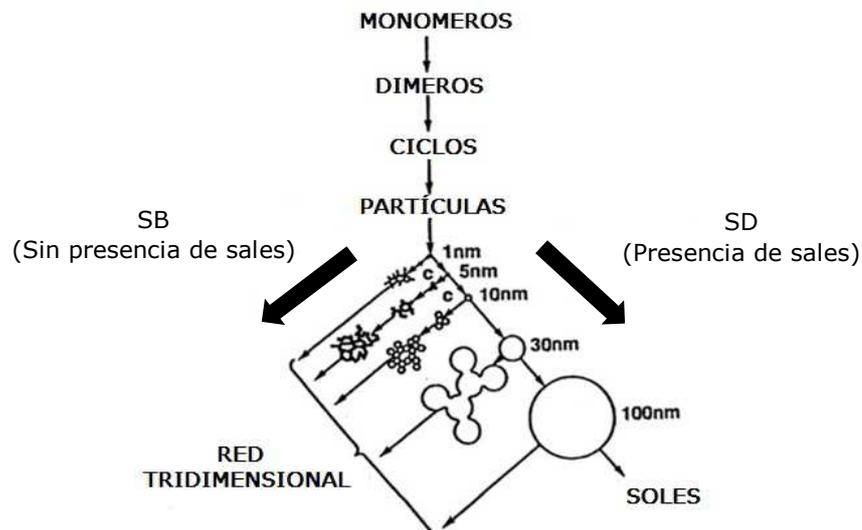


En cuanto a los soles SB se observa que el tamaño promedio de las partículas que se encuentran en suspensión aumenta progresivamente de 4 a 6 nm, lo cual está relacionado con el avance de los procesos de polimerización en el interior del sol que darán lugar a la formación de la red tridimensional. Mientras que, para los soles SD los resultados muestran la presencia de partículas con tamaños promedio diferentes: una de ellas con tamaño promedio entre 2 y 5 nm que presenta un

crecimiento progresivo; mientras el segundo tipo de partícula muestra un crecimiento acelerado, proporcional a la concentración de dopantes, llegando a alcanzar tamaños de 28 nm para los soles SD 15%. Es decir, la presencia de agentes dopantes parece fomentar la aparición de partículas de mayor tamaño, que presentan un crecimiento exponencial con el tiempo de envejecimiento del sol.

Este hecho está relacionado con el proceso de polimerización de los soles, descrito en la Figura 41, que comienza con las reacciones de hidrólisis y condensación que dan lugar a dímeros de la forma Si-O-Si, cuya unión forma cadenas y posteriormente partículas en 3D. Dependiendo de las condiciones de síntesis de los soles (pH, tipo de precursores, etc.), las partículas formadas tienen un tamaño inicial entre 2-5 nm; dichas partículas crecen con el tiempo y se unen en cadenas para formar redes que se extienden en el medio líquido hasta que el sol se convierte en gel [74]. En este sentido, la presencia de agentes dopantes en el sol, en este caso sales de calcio y magnesio, podrían actuar como puntos de nucleación ocasionando un crecimiento acelerado de las partículas.

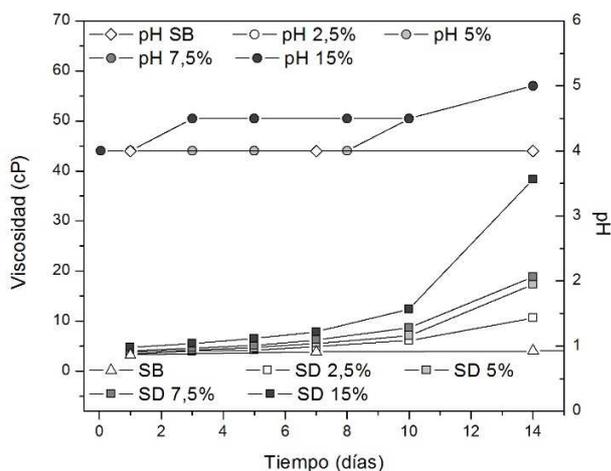
Figura 41. Proceso de polimerización de los soles.



Fuente: Modificado de Sol-gel science. Brinker y Scherer [74].

Continuando con la caracterización de los soles, en la Figura 42 se presentan las curvas de evolución de viscosidad y pH de los soles SD con diferentes concentraciones de sales y tiempos de envejecimiento hasta 14 días.

Figura 42. Evolución de la viscosidad y pH de los soles SD.



Es posible observar un aumento en los valores de pH de los soles SD respecto a los soles SB, asociado a la presencia de las sales de calcio y magnesio. Dicho incremento podría estar relacionado con la formación de productos secundarios debido a reacciones de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} provenientes de las sales, que pueden dar lugar a la formación de: i) acetatos de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) y magnesio ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), productos de la reacción con el acetato (CH_3COO^-) proveniente de la disociación del ácido acético en agua; y/o ii) hidróxidos de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), debido a la interacción de los iones con el medio acuoso. Ambos compuestos son de carácter básico, lo cual podría generar un aumento en el pH de los soles dopados.

Además, con el tiempo de envejecimiento se presentan cambios en los valores de pH para los soles SD con diferentes concentraciones de dopantes; para los soles con concentraciones de 2,5 y 5% se observa un incremento de 4 a 5 a partir del séptimo día de envejecimiento. Por su parte, los soles SD 7,5 y 15% presentan un aumento de 4 a 4,5 al tercer día de envejecimiento, alcanzando de igual manera un pH de 5 después de 14 días. Dicho comportamiento podría estar asociado a la

activación de los precursores debido al consumo de iones H^+ del catalizador, lo cual parece ser más acelerado para los soles con mayor concentración de dopantes.

Por otro lado, las curvas de viscosidad de los soles SD muestran un incremento en los valores de viscosidad proporcional al contenido de agentes dopantes. Especialmente, a partir del décimo día de envejecimiento los valores de viscosidad presentan un incremento acelerado, comparado con los resultados obtenidos para los soles SB, comportamiento más acentuado para los soles con mayor concentración de dopantes.

Este hecho indica que la presencia de dopantes acelera las reacciones de condensación reduciendo los tiempos de gelificación del sol; lo cual podría relacionarse con:

- i) El consumo de iones acetato del ácido acético para la formación de acetatos de calcio y magnesio; como se estudió en el capítulo anterior, el ácido acético forma complejos que permiten aumentar la estabilidad del sol; en este sentido, al reducir la formación de complejos la velocidad de gelificación se incrementa.
- ii) La interacción entre los hidróxidos de calcio y magnesio formados con las moléculas hidrolizadas de los precursores, lo cual aumentaría los sitios de nucleación para el crecimiento de la red debido a la formación de estructuras de $CaO-SiO_2$ y $MgO-SiO_2$. Este hecho estaría en concordancia con los resultados obtenidos durante la caracterización de los soles SD por DLS.

Finalmente, con el fin de estudiar el efecto de la concentración de dopantes en los soles y recubrimientos, se estableció 7 días como tiempo de envejecimiento de los soles SD. En la Figura 43 se muestran los espectros IR de los soles SD con 7 días de envejecimiento y de forma comparativa se incluye el espectro IR del sol SB 20% vol. AcOH y 7 días de envejecimiento. De manera general, es posible observar las bandas situadas entre $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ y $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ relacionadas con los

enlaces C-H de los precursores; la banda en 3400 cm^{-1} asociada a los enlaces O-H del solvente y del agua, y la banda a 1713 cm^{-1} asociada a la tensión C=O del ácido (Figura 43 a)). Respecto a la influencia de los agentes dopantes, se observan cambios en las bandas a 1650 y 1350 cm^{-1} , la primera asociada a los enlaces O-H de los grupos silanol (Si-OH) indicando un mayor grado de hidrólisis de los soles y la segunda, está relacionada con la presencia de ion nitrato (NO_3^-) debido posiblemente a la disociación de las sales según las ecuaciones (3 y 4).

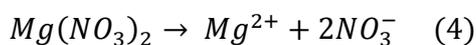
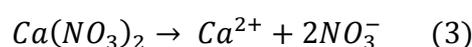
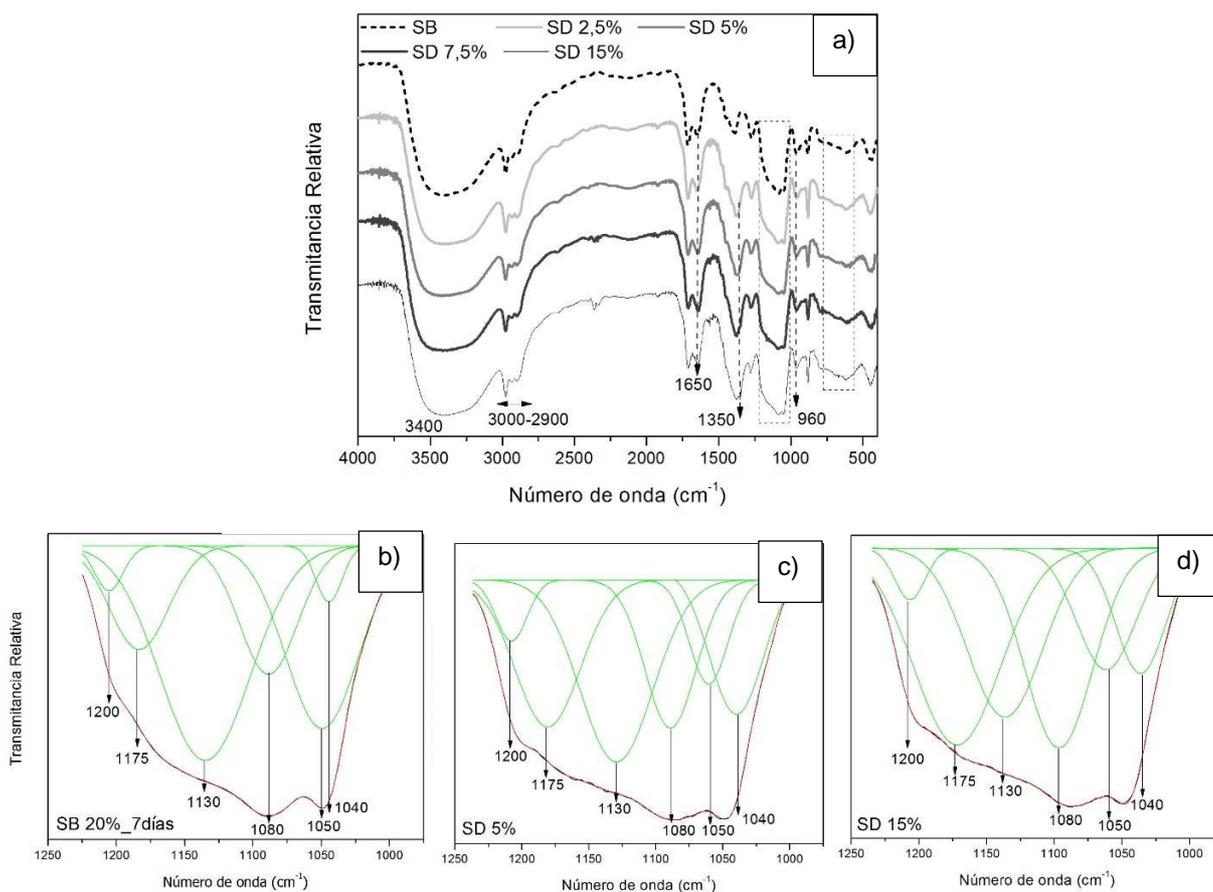


Figura 43. Espectros IR de los soles SD obtenidos.



No fue posible identificar bandas asociadas a enlaces Si-O-Ca y Si-O-Mg, como evidencia de que los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} se hayan unido a la red. Algunos autores [107] han reportado que la banda a 960 cm^{-1} se asocia a los enlaces Si-O-Ca; aunque se observa un incremento en intensidad con la concentración de dopantes, ésta banda también se asocia a los enlaces Si-OH de los grupos silanol. Por su parte, los enlaces Si-O-Mg según algunos autores [108], se pueden identificar en la región de $700\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, sin embargo en los espectros obtenidos no se observa ningún cambio notorio en esta región. Adicionalmente, al ser la concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} baja, dificulta la observación de una respuesta en los espectros IR.

Por otro lado, el análisis por deconvolución de la zona entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, Figura 43 b-d), muestra un incremento en las bandas a 1200 , 1175 y 1040 cm^{-1} , las primeras asociadas a los enlaces Si-OH y la última a los enlaces Si-O-Si. Ambos hechos confirman que la presencia de agentes dopantes incrementan el número de moléculas hidrolizadas y aceleran las reacciones de condensación.

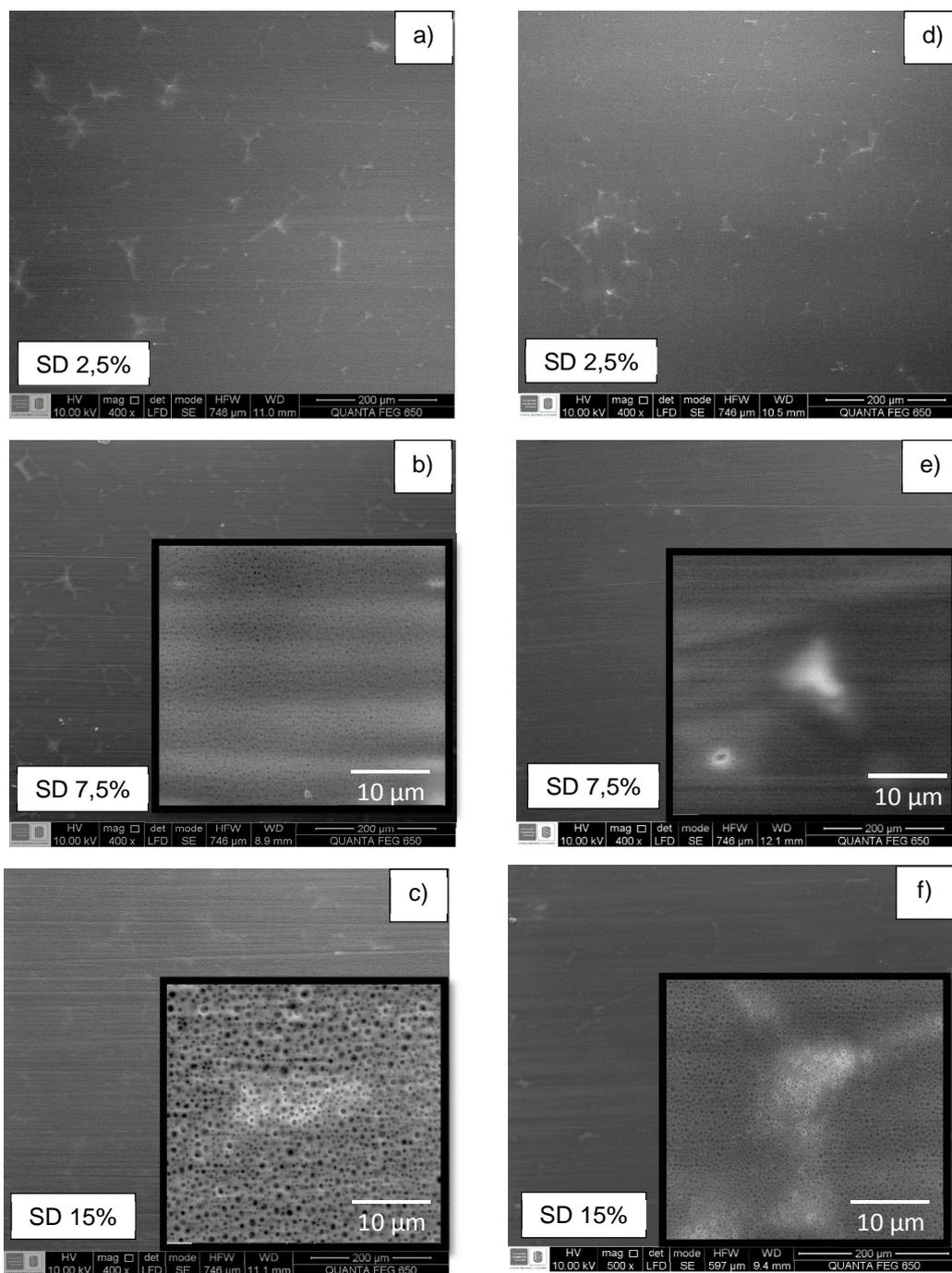
6.5.2. Caracterización de los recubrimientos multicapa barrera-dopado

En la Figura 44 se presentan las micrográficas electrónicas de los recubrimientos multicapa barrera-dopado (SB-SD). Se debe recordar que durante la evaluación de los recubrimientos SB se seleccionaron dos condiciones: SB 4% vol. AcOH y 7 días y SB 20% vol. AcOH y 21 días. Sobre estos recubrimientos se depositaron los recubrimientos SD con diferentes contenidos de agentes dopantes y 7 días de envejecimiento.

Es posible observar, en todos los casos, recubrimientos homogéneos, uniformes y sin agrietamiento aparente. Además, para los recubrimientos con mayores concentraciones de dopantes se evidencia la aparición de porosidad, que puede estar asociada al incremento en la velocidad de las reacciones de condensación y a la posible apertura de la red debido a la incorporación de iones de calcio y magnesio. De esta manera, los recubrimientos con concentraciones de 7,5% y 15%

presentaron porosidad con diámetro de poro aproximado entre 100-200 nm y 300-600 nm, respectivamente.

Figura 44. Micrografías electrónicas (SE) de los recubrimientos SB-SD: a-c) SB 4% vol. AcOH, d-f) SB 20% vol. AcOH.



Adicionalmente, se observa un cambio notorio para los recubrimientos SB-SD 15% con diferente recubrimiento barrera, de manera que a mayor concentración de ácido acético del recubrimiento barrera el tamaño de poro se reduce en aproximadamente 200 nm, según se observa en las figuras 44 c y f). Este resultado parece indicar que existe una interacción entre los recubrimientos barrera y dopado.

Para complementar la caracterización de los recubrimientos en la Figura 45 se presenta la sección transversal de los recubrimientos multicapa barrera-dopado SB 20% vol. AcOH y 21 días de envejecimiento SD 7,5 y 15%. Además, en la Tabla 14 se presentan los valores de espesor promedio aproximado de los recubrimientos estudiados.

Figura 45. Micrografías electrónicas (BSE) de los recubrimientos SB 20% vol. AcOH –SD.

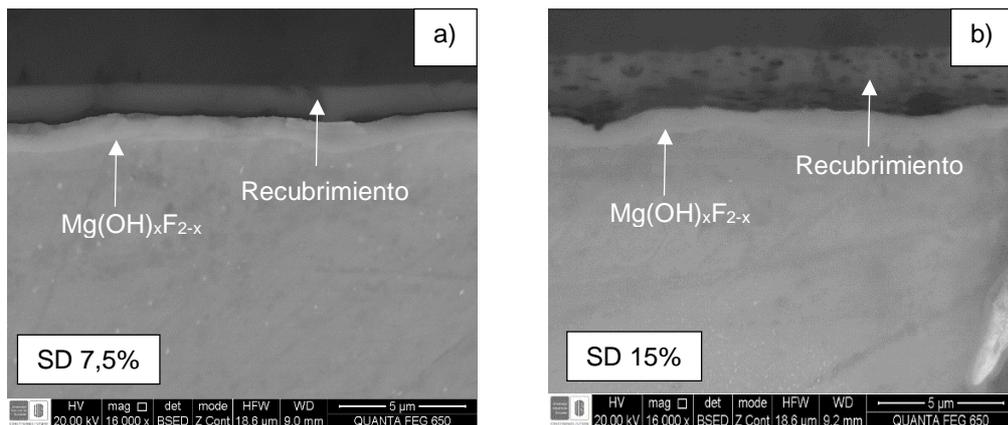


Tabla 14. Espesores de los recubrimientos SB-SD.

	SD 2,5%	SD 7,5%	SD 15%
SB 4%_7d	1,2 µm	1,4 µm	2,0 µm
SB 20%_21d	1,0 µm	1,2 µm	1,8 µm

Los resultados obtenidos muestran, de manera general, un aumento en los espesores de los recubrimientos barrera-dopado conforme se incrementa la concentración de dopantes, lo cual puede estar asociado con el aumento en los

valores de viscosidad de los soles SD. Además, se observa que los sistemas barrera-dopado presentan mayores espesores para los recubrimientos SB 4% y 7 días de envejecimiento. Por otro lado, a partir de las micrografías no es posible observar una separación definida entre los recubrimientos SB y SD; por el contrario, en el caso de los recubrimientos SB-SD 15%, Figura 45 b), se aprecia que el recubrimiento es completamente poroso. Este hecho confirma la existencia una interacción entre los recubrimientos barrera y dopado, relacionado posiblemente con la presencia de los agentes dopantes, que hace que el recubrimiento barrera se unifique con el recubrimiento dopado.

6.5.3. Evaluación electroquímica de los recubrimientos SB-SD

6.5.3.1. Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 46 se presentan las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos multicapa SB-SD obtenidos para diferentes concentraciones de agentes dopantes después de una hora de inmersión en solución SBF a 37°C. De forma comparativa, en ambos casos, se presentan las curvas obtenidas para los recubrimientos barrera SB. Así mismo, los parámetros electroquímicos obtenidos del análisis de las curvas se presentan en la Tabla 15.

En general, los resultados obtenidos muestran que los recubrimientos barrera-dopado disminuyen la densidad de corriente de corrosión hasta en 2 órdenes de magnitud respecto al material base. Sin embargo, a mayor concentración de dopantes se observa un aumento en los valores densidad de corriente, debido posiblemente a la presencia de porosidad en los recubrimientos, lo cual disminuye el efecto protector, ya que permite el paso del electrolito hacia el material base. De esta manera, aunque los recubrimientos SB presentan buena protección al material base, la posible interacción de los recubrimientos barrera y dopado impide que se mantenga la misma resistencia a la corrosión en el sistema barrera-dopado.

En este sentido, los recubrimientos multicapa SB 20% vol. AcOH-SD presentan los menores valores de densidad de corriente de corrosión, lo cual se relaciona con un mayor grado de protección de este sistema.

Figura 46. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos multicapa SB-SD: a) SB 4% vol. AcOH y 7 días, b) SB 20% vol. AcOH y 21 días de envejecimiento.

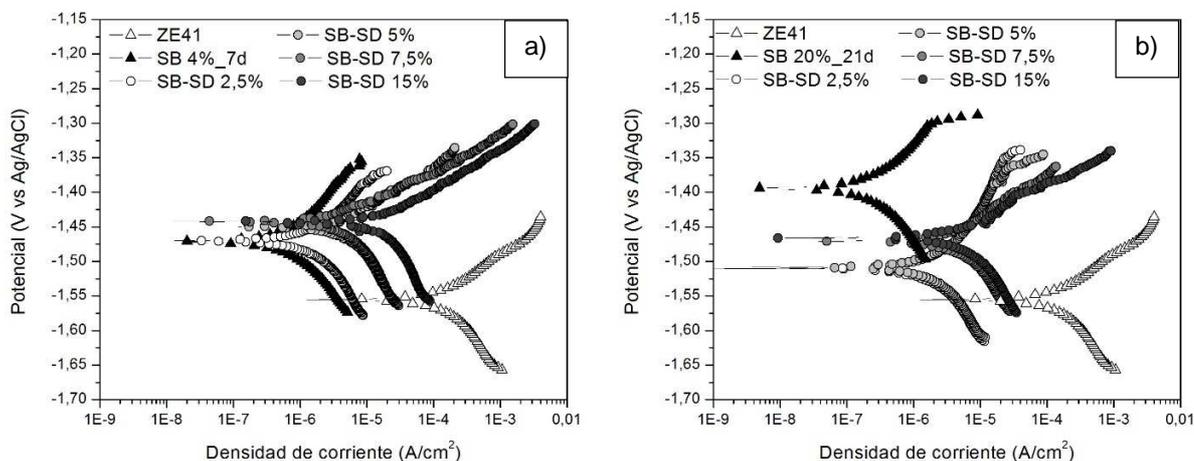


Tabla 15. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos SB-SD obtenidos

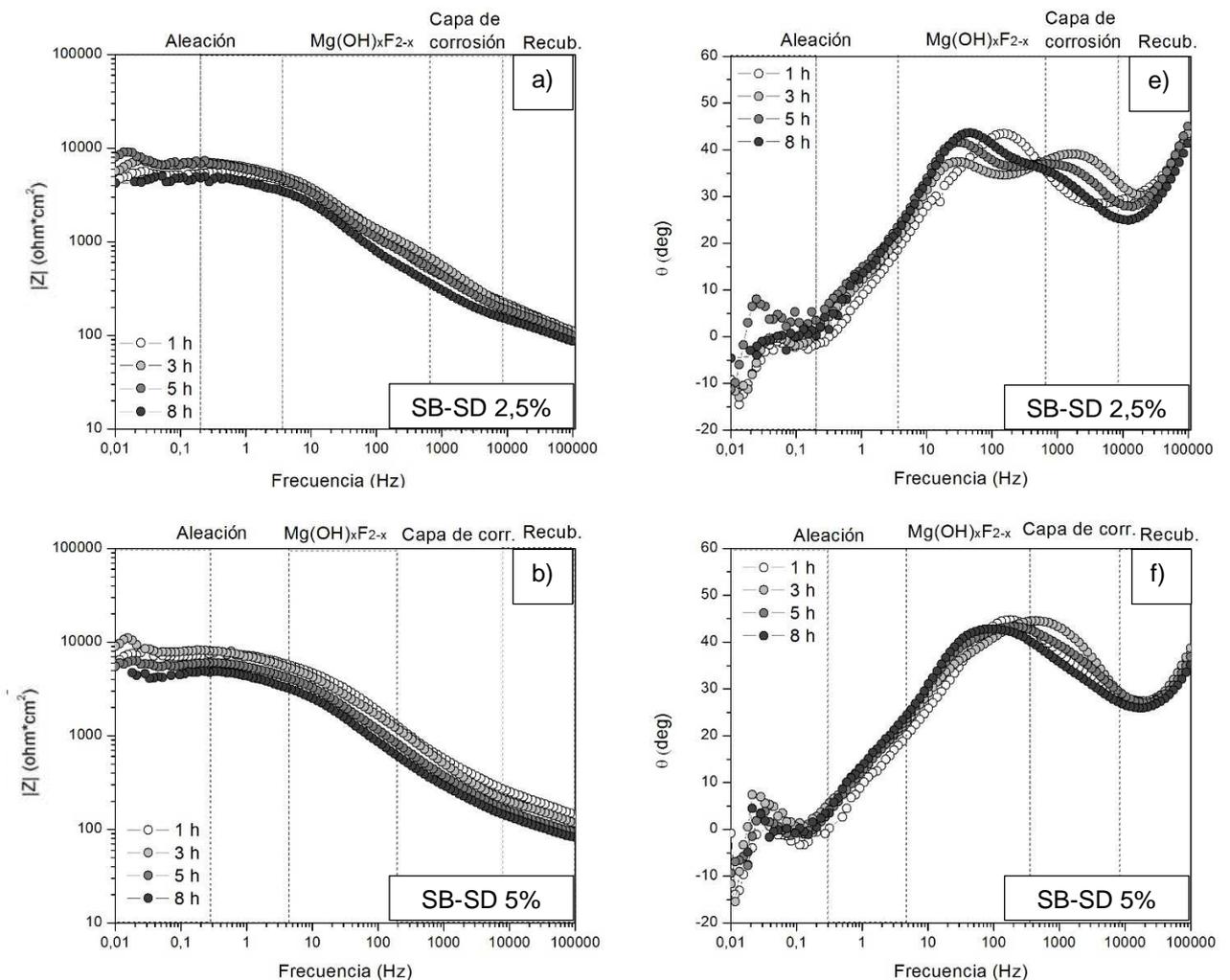
		E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	i_{corr} (A/cm²)
ZE41		-1,55	1,4x10 ⁻⁴
SB 4%vol. AcOH_7 d		-1,47	5,5x10 ⁻⁷
SB 4% vol. AcOH	SD 2,5%	-1,47	1,4x10 ⁻⁶
	SD 5%	-1,45	4,5x10 ⁻⁶
	SD 7,5%	-1,44	5,2x10 ⁻⁶
	SD 15%	-1,44	2,2x10 ⁻⁵
SB 20%vol. AcOH_21 d		-1,39	1,8x10 ⁻⁷
SB 20% vol. AcOH	SD 2,5%	-1,51	1,5x10 ⁻⁶
	SD 5%	-1,51	2,0x10 ⁻⁶
	SD 7,5%	-1,47	3,9x10 ⁻⁶
	SD 15%	-1,47	4,9x10 ⁻⁶

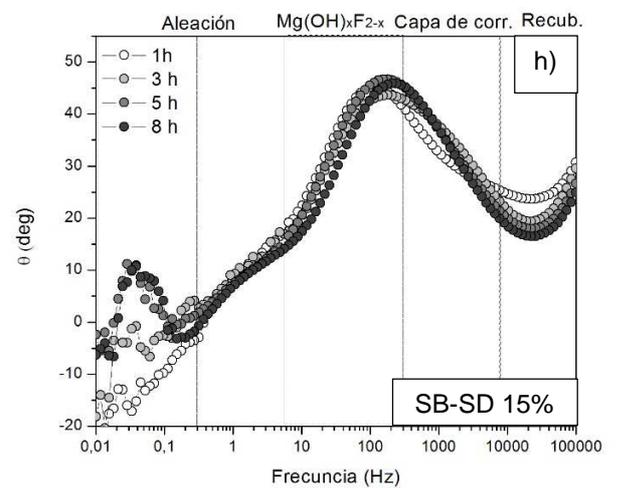
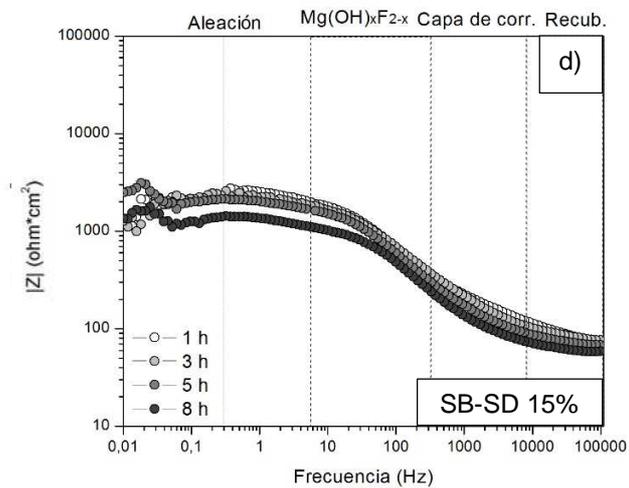
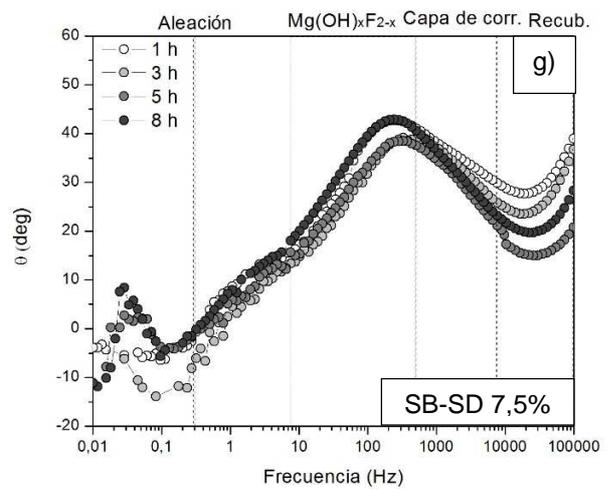
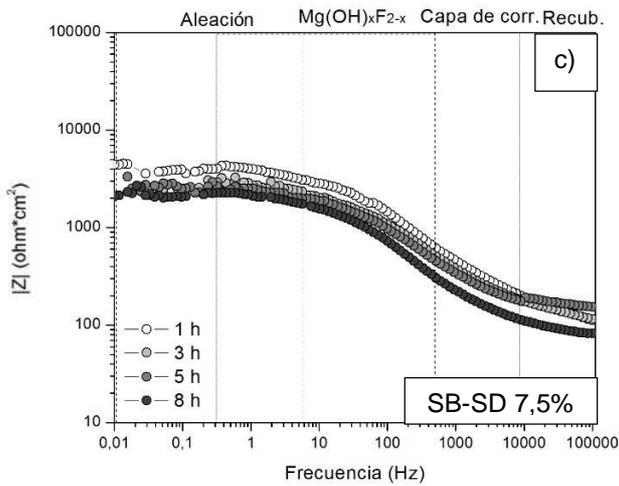
6.5.3.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Continuando con la evaluación de los recubrimientos multicapa barrera-dopado, en la Figura 47 se presentan los diagramas de Bode para las muestras recubiertas con los soles SB 4% vol. AcOH y SD para diferentes concentraciones de dopantes. En general, se observa un aumento de hasta dos órdenes de magnitud de la impedancia total comparado con el material base (100 ohm*cm²), lo cual se

encuentra en concordancia con los resultados observados en los ensayos de polarización. Sin embargo, dichos valores disminuyen, hasta en un orden de magnitud, para los recubrimientos con mayor concentración de dopantes; lo cual puede estar relacionado con un menor grado de protección, debido al incremento en la porosidad de dichos recubrimientos. En el caso de los recubrimientos SB-SD 2,5 y 5%, figuras 47 a-b), la impedancia total se encuentra entre 10.000 y 4.000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$; mientras que, para los recubrimientos con mayores concentraciones de dopantes, 7,5% y 15%, la impedancia total se mantiene entre 3.000 y 1.000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, figuras 47 c-d).

Figura 47. Diagramas de Bode de la aleación ZE41 recubierta empleando SB 4% vol. AcOH-SD: a-d) Módulo de impedancia, e-h) Ángulo de fase.



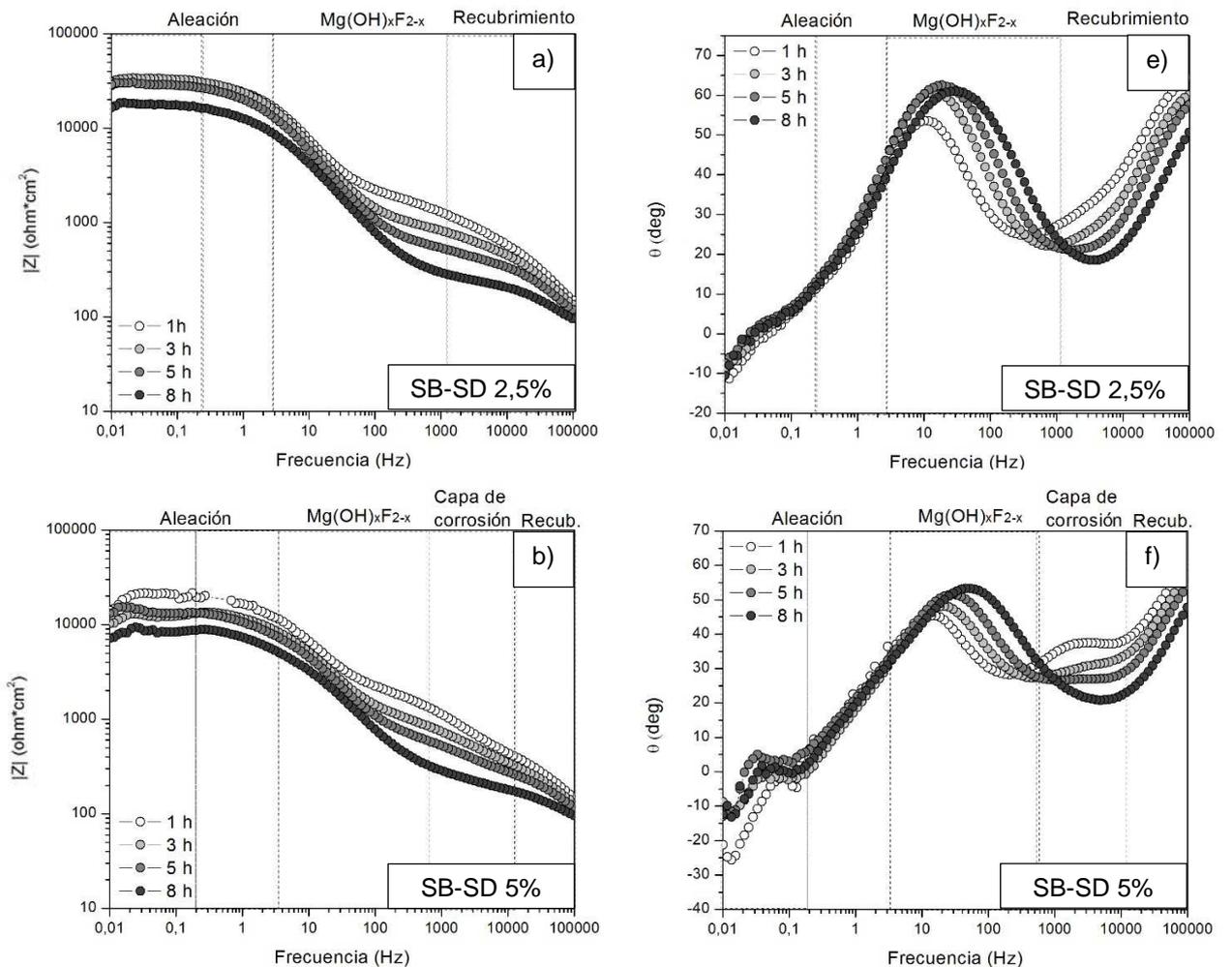


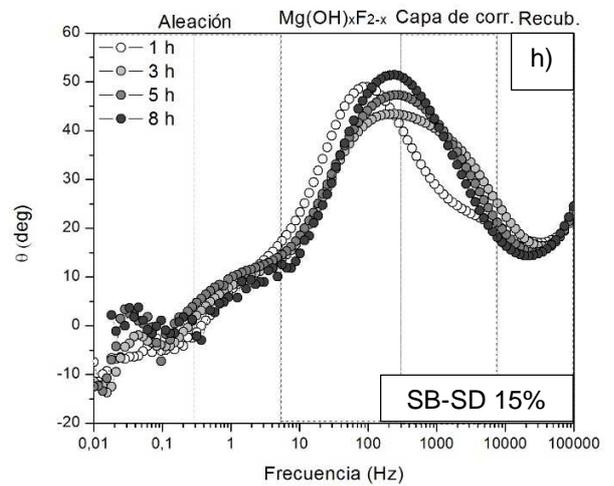
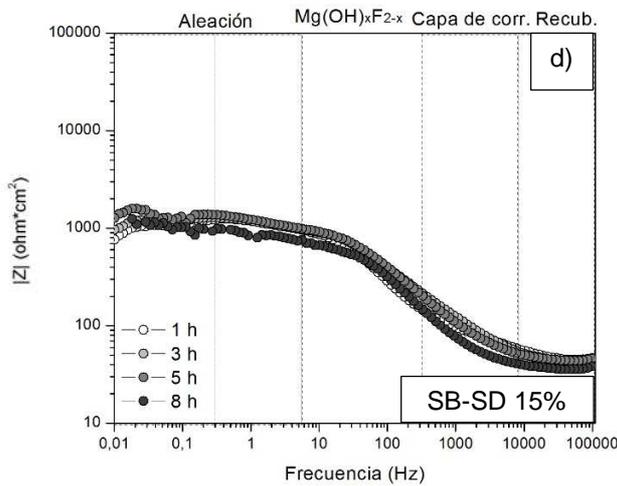
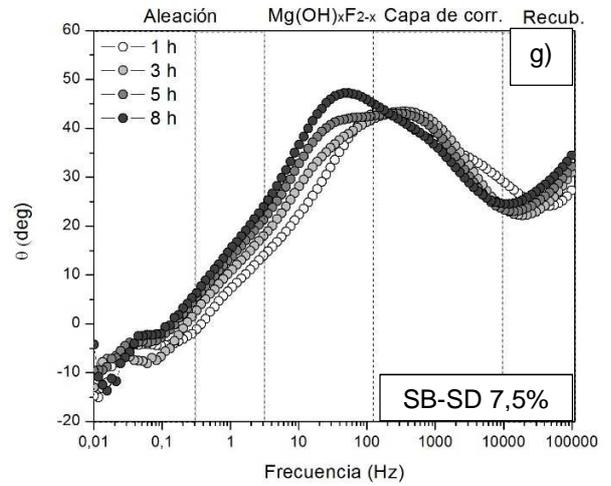
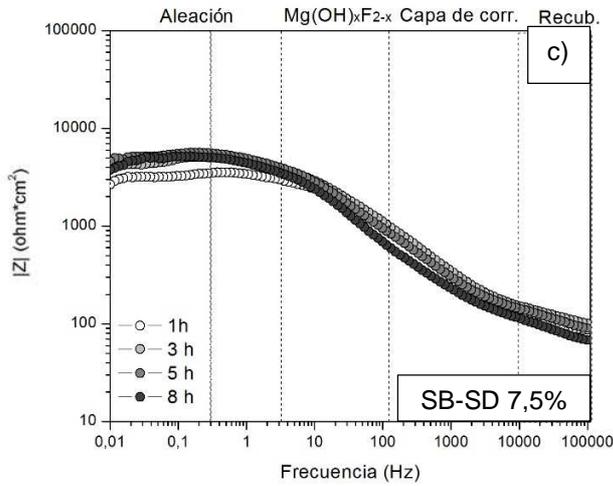
Por otro lado, en todos los casos se observan cinco constantes de tiempo: la primera a altas frecuencias (~ 10.000 Hz) que puede ser asociada al efecto de los recubrimientos SB-SD; a medianas frecuencias (10-10.000 Hz) se alcanzan a observar dos constantes de tiempo, que podrían estar asociadas a la capa de hidroxifluoruro de magnesio y a los efectos electroquímicos por la formación de los productos de la reacción de corrosión, que pueden incluir hidróxido de magnesio e hidrógeno gaseoso. Finalmente, a bajas frecuencias (<1 Hz) se encuentran las constantes asociadas a los procesos de difusión de iones y de absorción-desorción de especies como Mg^{2+} , F^- , OH^- , Cl^- , entre otras. No obstante, se presentan diferencias en la zona de medianas frecuencias para los recubrimientos SD con diferentes concentraciones de dopantes, asociado posiblemente al debilitamiento

de la película de $Mg(OH)_x F_{2-x}$ debido a su interacción con los iones Cl^- del medio. De manera que, con el tiempo de inmersión para los recubrimientos con mayor contenido de dopantes se observa mayor influencia de la constante de tiempo asociada a la formación de productos de corrosión. Este hecho indica que para dicha condición el recubrimiento no está ejerciendo un adecuado efecto protector, permitiendo el paso del electrolito.

En cuanto a los sistemas SB 20% vol. AcOH-SD, en la Figura 48 se presentan los diagramas de Bode para las muestras recubiertas para diferentes concentraciones de dopantes.

Figura 48. Diagramas de Bode de la aleación ZE41 recubierta empleando SB 20% vol AcOH y 21 días de envejecimiento-SD: a-d) Módulo de impedancia, e-h) Ángulo de fase.





De igual manera que para los recubrimientos SB-SD presentados anteriormente, se observa un aumento de hasta dos órdenes de magnitud de la impedancia total comparado con el material base; sin embargo, este valor disminuye para los recubrimientos SD con mayor concentración de agentes dopantes. No obstante, se obtuvieron mejores resultados para los recubrimientos SB 20% vol. AcOH-SD en comparación con los recubrimientos SB 4%vol. AcOH-SD, debido posiblemente al menor grado de porosidad que presentaron los recubrimientos.

En el caso de los recubrimientos SB-SD 2,5% los valores de impedancia total descienden de 40.000 a 20.000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ después de 8 horas de ensayo, Figura 48 a). Mientras que, para los recubrimientos con mayores concentraciones de

dopantes los valores de impedancia total son menores y se mantienen durante todo el tiempo de ensayo entre 20.000 y 7.000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ para los recubrimientos SB-SD 5%, entre 5.000 y 2.000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ para los recubrimientos SB-SD 7,5% y por último entre 1.000 y 700 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ para los recubrimientos SB-SD 15%, figuras 48 b-d).

Por otro lado, en las figuras 48 e-h) se presentan los diagramas de Bode de ángulo de fase de los sistemas estudiados. Es importante notar que en el caso de los recubrimientos SB-SD 2,5% (Figura 48 e)) se presenta un comportamiento similar a los recubrimientos barrera presentados en la sección anterior (sección 6.4), Figura 36, en donde se identifican cuatro constantes de tiempo asociadas a: los recubrimientos, la película de hidroxifluoruro y los procesos de difusión de iones y absorción-desorción de especies; lo cual indica que el sistema confiere buenas propiedades de protección para el tiempo de estudio, ya que no se presenta una constante asociada a la formación de productos de corrosión. Para los demás sistemas estudiados se observa el mismo comportamiento descrito para los recubrimientos SB 4% vol. AcOH-SD; de manera que, a altas frecuencias se observa una constante asociada a los recubrimientos, a bajas frecuencias se presentan las constantes asociadas a los procesos de difusión y de absorción-desorción de especies, y en la región de frecuencias medianas se observan dos constantes de tiempo que podrían ser asociadas nuevamente a la película de hidroxifluoruro y a los efectos electroquímicos por la formación de productos de las reacciones de corrosión. Para los recubrimientos SB-SD 5% dichas constantes se observan claramente, mientras que, para los recubrimientos SB-SD 7,5% y 15% se observan un cambios en dicha región que no permiten diferenciar fácilmente ambas constantes de tiempo, lo cual puede estar asociado al proceso de disolución de la capa de hidroxifluoruro.

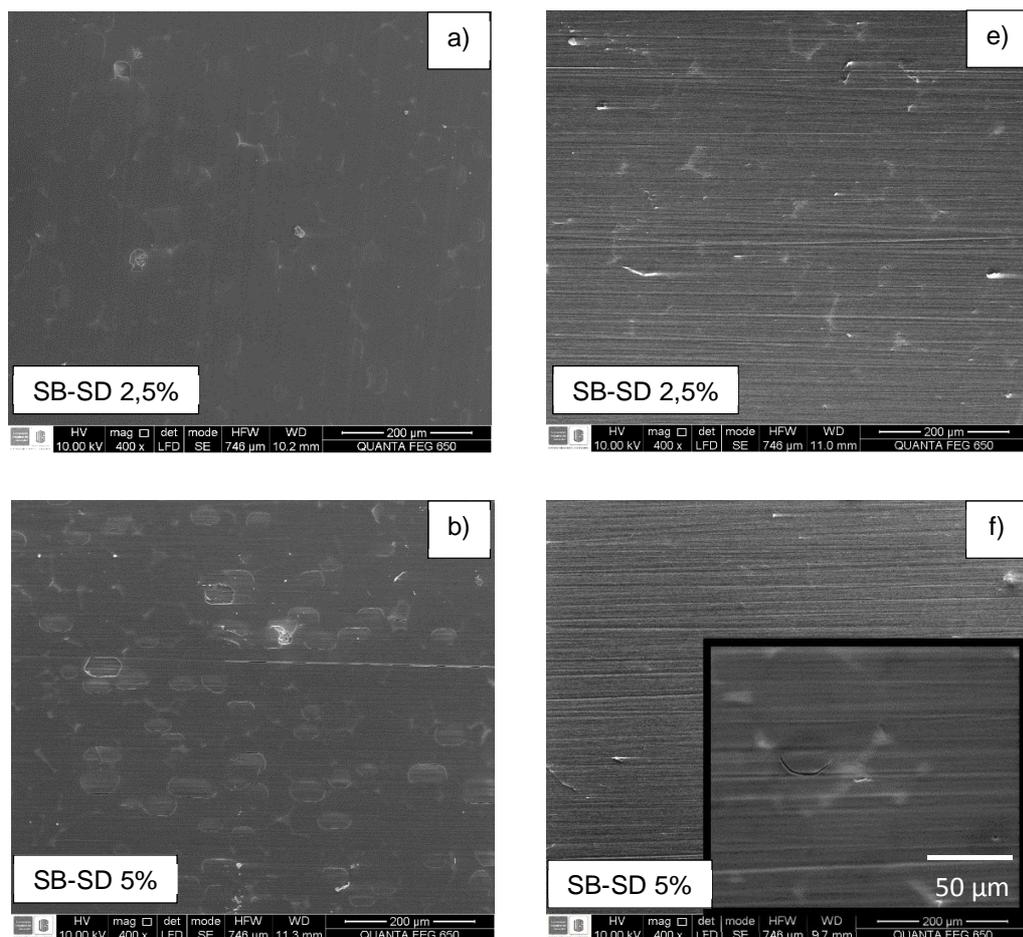
De esta manera, los resultados obtenidos durante la evaluación electroquímica para ambos sistemas, muestran que la adición de sales de calcio y magnesio afecta la resistencia a la corrosión del sistema barrera-dopado, acelerando su degradación con el incremento de dopantes.

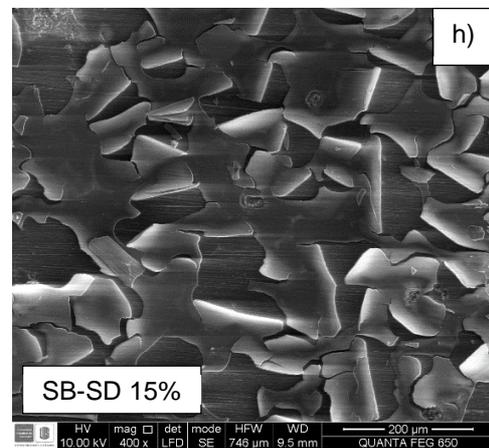
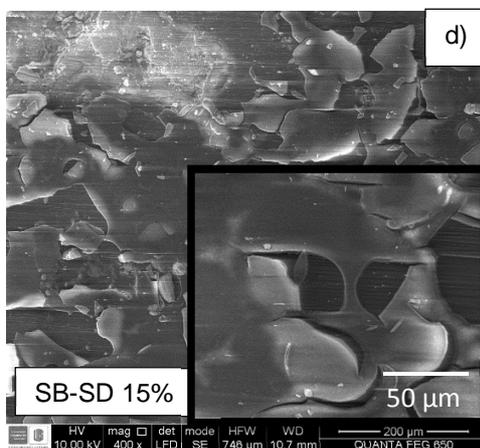
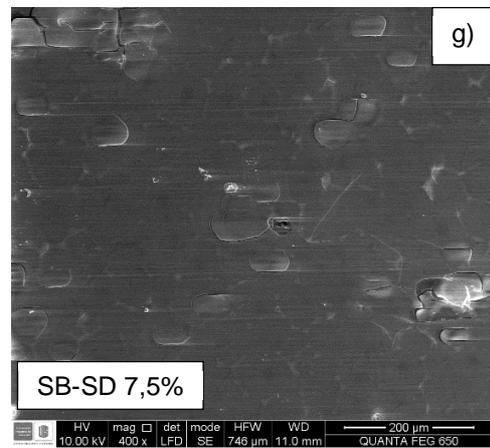
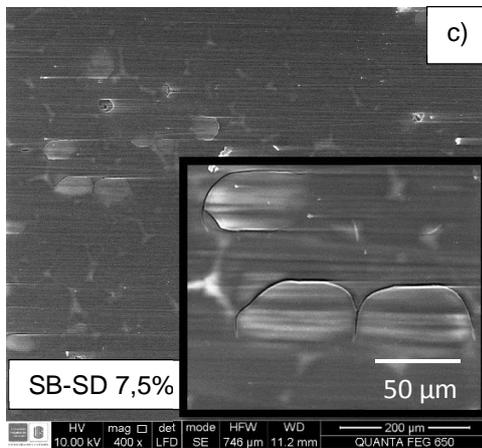
6.5.4. Caracterización de los productos de corrosión

Con el fin de observar el estado de los recubrimientos después del ensayo, se realizó la caracterización superficial de los recubrimientos SB-SD tras 8 horas de inmersión en solución SBF a $37 \pm 2^\circ\text{C}$, Figura 49.

De forma general, en la mayoría de muestras evaluadas se observa la aparición de pequeños defectos en la superficie del recubrimiento en forma de semicírculos, que comienzan a aparecer especialmente cerca a la fase T. Este efecto ha sido reportado por otros autores [87], quienes atribuyen su aparición a la acumulación de productos de corrosión bajo el recubrimiento, así como a la evolución de hidrógeno.

Figura 49. Micrografías electrónicas (SE) de los recubrimientos SB-SD después de 8 horas de inmersión en solución SBF: a-d) SB 20% AcOH_21d, e-h) SB 4% AcOH_7d.





En este sentido, dada la morfología porosa de los recubrimientos dopados, éstos podrían permitir más fácilmente el paso del electrolito generando corrosión del material base, lo que da lugar a la formación de hidróxido de magnesio e hidrógeno gaseoso, que generan esfuerzos internos en el recubrimiento ocasionando su agrietamiento y posterior desprendimiento.

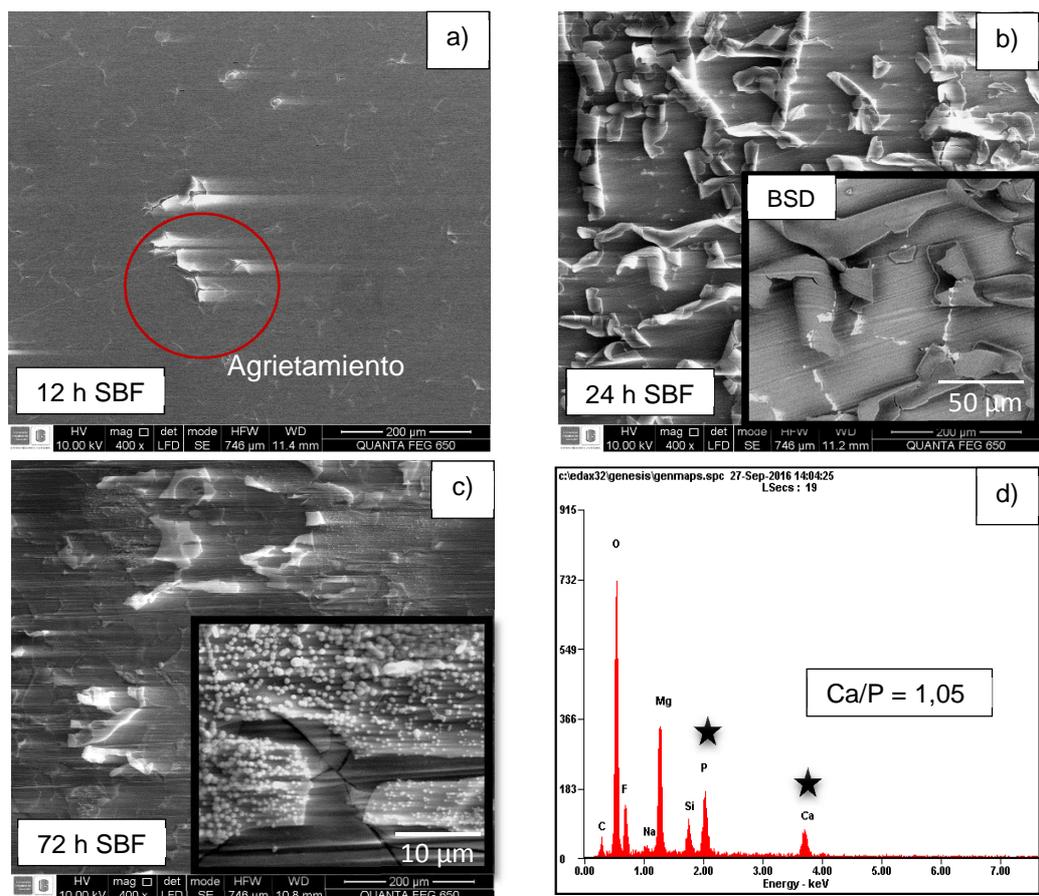
Acorde a los resultados de la evaluación electroquímica, a mayor concentración de dopantes del recubrimiento SD, la resistencia a la corrosión de los recubrimientos se reduce. De esta manera, las muestras con mayor concentración de dopantes parecen ser afectadas más rápidamente, evidenciando mayor desprendimiento del recubrimiento, figuras 49 d y h).

No obstante, es importante notar que el sistema barrera-dopado en el cual se empleó el recubrimiento SB 20% vol. AcOH presenta mayor resistencia a la corrosión, especialmente para los recubrimientos SD con menor concentración de dopantes, figuras 49 e y f). Por esta razón, se selecciona este sistema para continuar con la caracterización de los recubrimientos.

6.5.5. Ensayos de inmersión

Con el fin de observar la aparición y crecimiento de precipitados ricos en calcio y fósforo se estudiaron los recubrimientos SB-SD 2,5% y SB-SD 15% para diferentes tiempos de inmersión en SBF a $37\pm 2^\circ\text{C}$. En la Figura 50 se presenta el análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SD 2,5%.

Figura 50. Análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SD 2,5% después de inmersión en solución SBF.

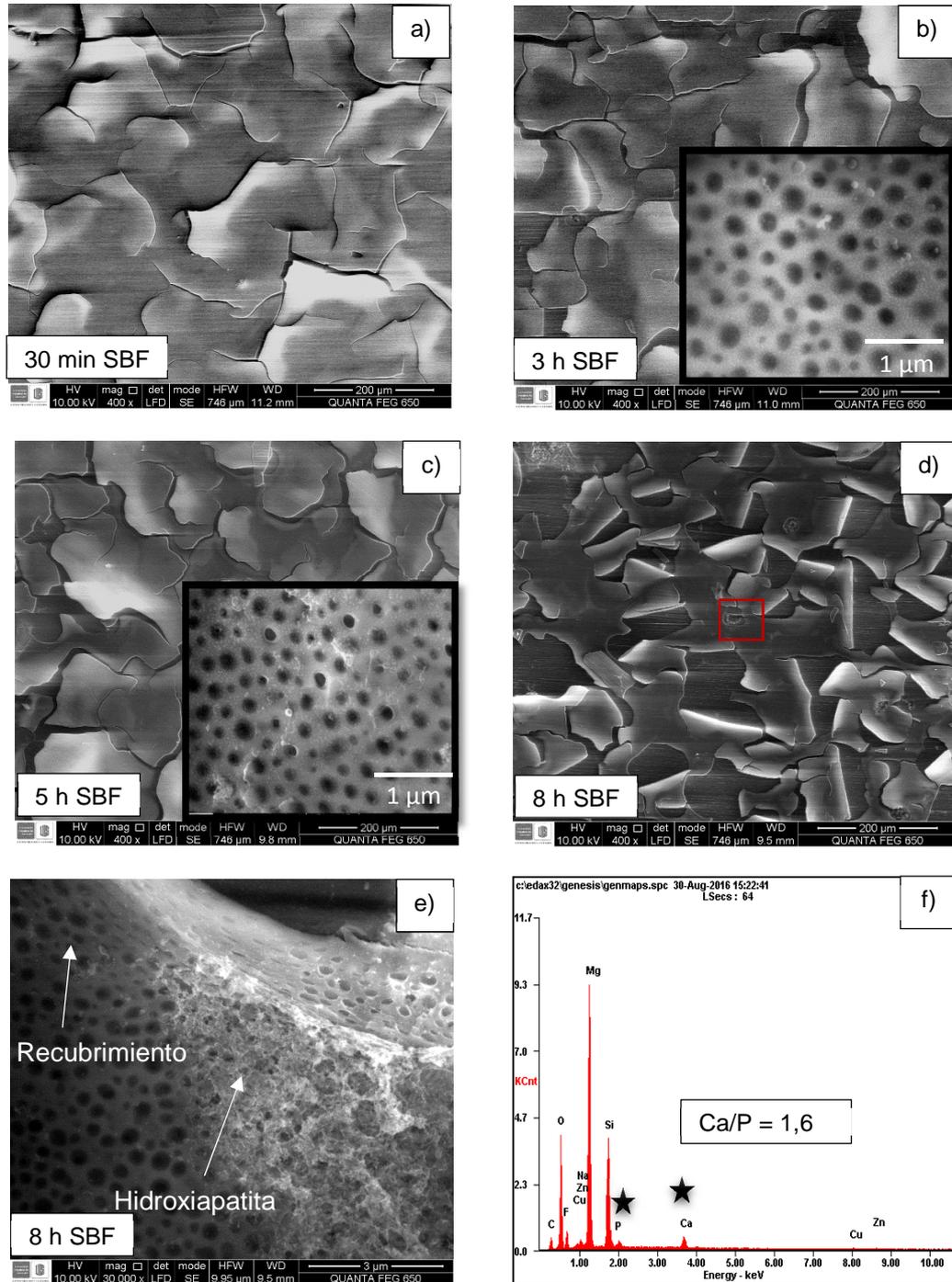


Se observa que con el tiempo, ocurre el mismo efecto que para los recubrimientos SB-SD con mayores concentraciones de dopantes, en el cual comienzan a aparecer grietas en la superficie del recubrimiento, Figura 50 a), que con el tiempo, ocasionan el desprendimiento del mismo, Figura 50 b). No obstante, para tiempos de inmersión en SBF de 72 h se observa formación de precipitados en algunas zonas donde todavía había presencia del recubrimiento, Figura 50 c), cuya morfología ha sido reportada por otros autores como característica de las apatitas [50, 83, 109]. Un análisis EDX de dichos precipitados muestran que contienen Ca y P en una relación estequiométrica $Ca/P = 1,05$; aunque la relación es menor a la que presenta la hidroxiapatita (1,67), podría indicar la formación de alguna especie de la familia de fosfatos cálcicos. De acuerdo a la relación estequiométrica podría tratarse de un fosfato dicálcico, según lo reportado por Dorozhkin [23].

Finalmente, en la Figura 51 se presenta el análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SD 15%; debido a que el grado de protección de este sistema es menor, se seleccionaron menores tiempos de inmersión. De manera general, se observa levantamiento del recubrimiento desde tiempos cortos, Figura 51 a). No obstante, a partir de 3 horas de inmersión en la solución de estudio, Figura 51 b), se presenta la aparición de una fina capa sobre el recubrimiento, la cual parece crecer con el tiempo de inmersión.

En la Figura 51 e) se muestra el detalle de la superficie del recubrimiento después de 8 horas de inmersión en SBF. Se observa como el recubrimiento se consume para dar lugar a la formación de una nueva capa. Un análisis EDX, Figura 51 f), revela que dicha capa contiene Ca y P en una relación 1,6; que corresponde a la relación presentada por la hidroxiapatita. La formación de esta capa puede ser debida a la interacción de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y Si^{4+} del recubrimiento, con los iones Ca^{2+} y PO_4^{-3} de la solución de estudio [110]; razón por la cual dicha capa sólo parece formarse en la superficie del recubrimiento. Este hecho parece indicar que una mayor concentración de dopantes favorece la precipitación de fosfatos cálcicos en la superficie del recubrimiento a menores tiempos de inmersión.

Figura 51. Análisis SEM-EDX de los recubrimientos SB-SD 2,5% después de inmersión en solución SBF.



Es importante tener en cuenta que según lo reportado por Kokubo [83], los ensayos de inmersión para la evaluación de la bioactividad se realizan hasta un tiempo máximo de 4 semanas; sin embargo, el sistema barrera-dopado, no brindó una adecuada protección, por lo que para tiempos de inmersión superiores probablemente el recubrimiento habría desaparecido y sólo se observaría la respuesta del material base.

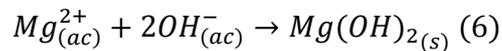
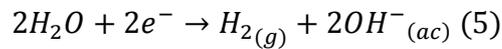
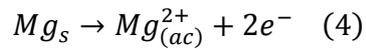
Conclusiones parciales

Acorde a los resultados obtenidos en esta etapa de la investigación es posible concluir que, la adición de sales de calcio y magnesio como agentes dopantes aceleran las reacciones de condensación de los soles, lo que causa un aumento en la porosidad de los recubrimientos. Por otro lado, se presentó una interacción entre los recubrimientos SB y SD, que impidió mantener las buenas propiedades protectoras de los recubrimientos SB. De esta manera, a mayor concentración de dopantes se observó menor resistencia a la corrosión asociada posiblemente al aumento de porosidad de los recubrimientos. No obstante, con el tiempo de inmersión, se presentó precipitación de fosfatos cálcicos en la superficie de los recubrimientos, la cual se observó a menores tiempos de inmersión en SBF para los recubrimientos con mayor concentración de dopantes.

6.6 MECANISMOS DE INTERACCIÓN CON EL MEDIO DE ESTUDIO

6.6.1. Mecanismo de interacción aleación ZE41/medio

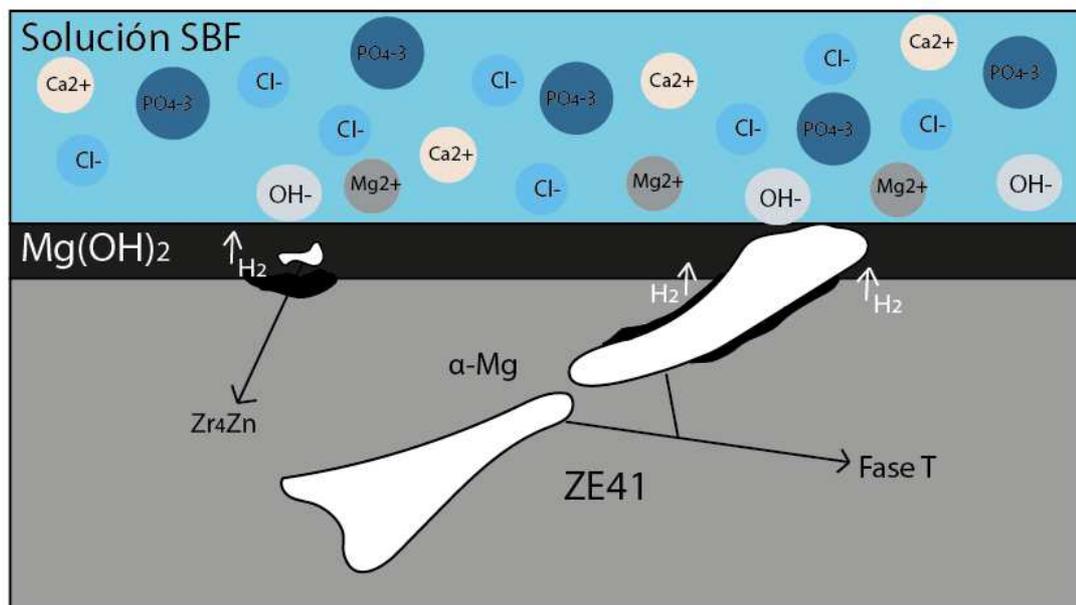
Como se observó en los resultados presentados, la aleación de magnesio ZE41 exhibe una baja resistencia a la corrosión en la solución SBF. Durante su inmersión en el medio se llevan a cabo simultáneamente dos procesos: i) formación de la película de $Mg(OH)_2$ en la superficie de la matriz como resultado de la disolución metálica (ecuaciones 4 y 6); y ii) corrosión microgalvánica debido a la presencia de microconstituyentes catódicos, lo que da lugar a la evolución de hidrógeno (ecuación 5) [84].



El proceso de corrosión comienza por la disolución de las zonas adyacentes a la fase T (zonas anódicas) viéndose incrementada por las zonas catódicas, promoviendo la formación de una película de productos de corrosión. Sin embargo, dicha película no es estable y no ofrece ningún tipo de protección al material, siendo afectada por la continua formación de hidrógeno gaseoso. En la Figura 52 se presenta el mecanismo de corrosión propuesto para la aleación ZE41.

De esta manera, el diseño de recubrimientos que actúen como barrera entre la aleación y el medio agresivo se hace de vital importancia para su protección.

Figura 52. Mecanismo de corrosión de la aleación de magnesio ZE41.



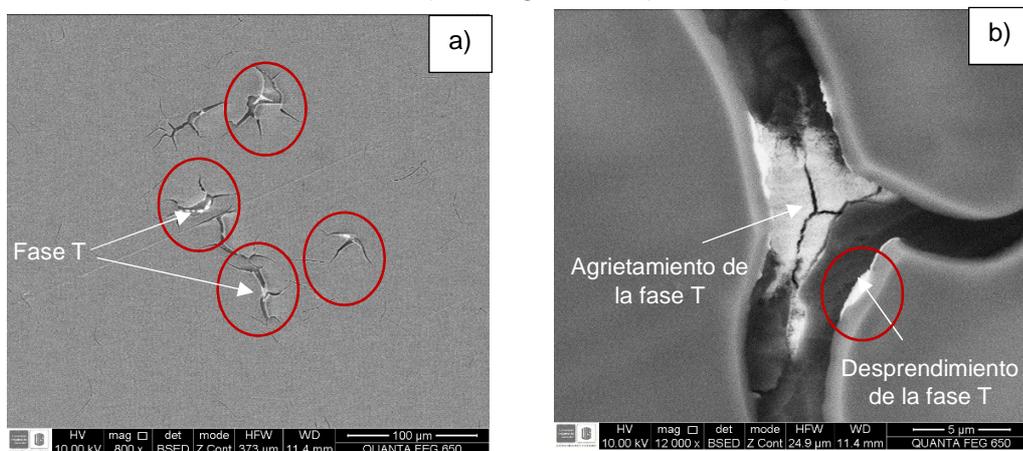
6.6.2. Mecanismo de interacción recubrimientos SB/medio

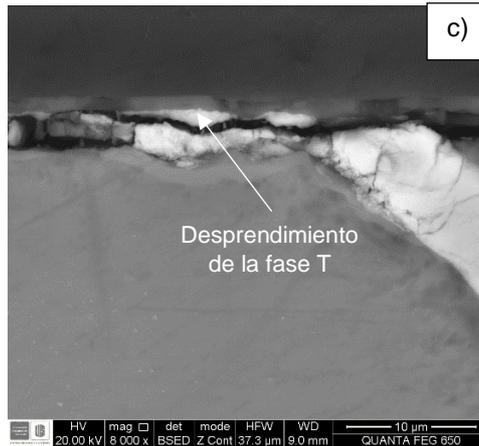
De acuerdo al estudio de las variables de síntesis de los soles se estableció que, para lograr recubrimientos con buenas características es necesario emplear catálisis ácida durante la síntesis de los soles. Sin embargo, debido a la elevada reactividad del material, éste se ve afectado durante su inmersión en el sol. Por esta razón, se planteó como alternativa realizar un pretratamiento. Según el estudio realizado en la sección 7.3, mediante inmersión en HF 4% vol. por 24 horas es posible obtener una capa estable de hidroxifluoruro de magnesio que protege a la aleación durante su inmersión en el sol favoreciendo una adecuada deposición del recubrimiento.

De esta manera, los recubrimientos híbridos sol-gel barrera (SB) brindaron al sustrato una barrera de protección contra el medio de estudio. Sin embargo, a tiempos prolongados de inmersión, el sustrato empieza a sufrir corrosión.

Un estudio más profundo sobre el mecanismo de corrosión de los recubrimientos SB permitió determinar que el pretratamiento afecta fuertemente a la fase T de la aleación: además de las grietas reportadas inicialmente, parece que se genera disolución y debilitamiento de la fase, lo cual favorece su desprendimiento parcial de la matriz, como se observa en la Figura 53.

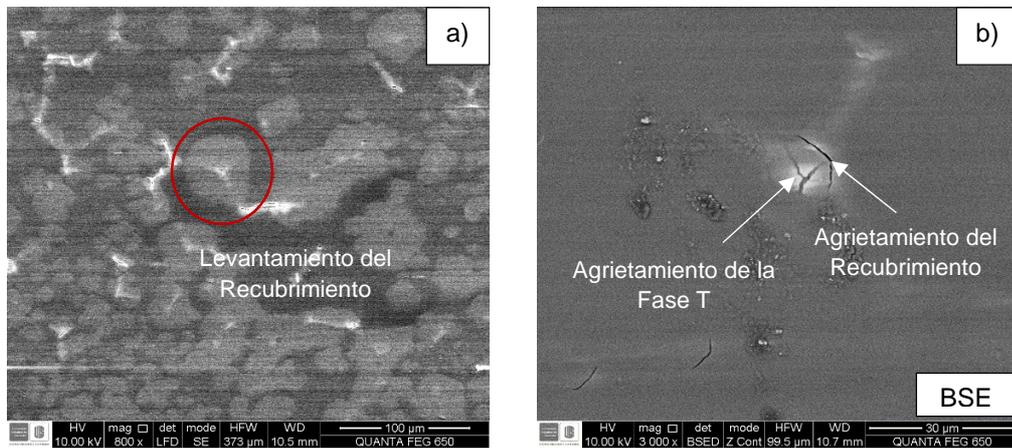
Figura 53. Micrográficas electrónicas (BSE) de aleación pretratada y recubierta tras 48 horas de inmersión en SBF: a) Vista general, b) Detalle, c) Sección transversal.





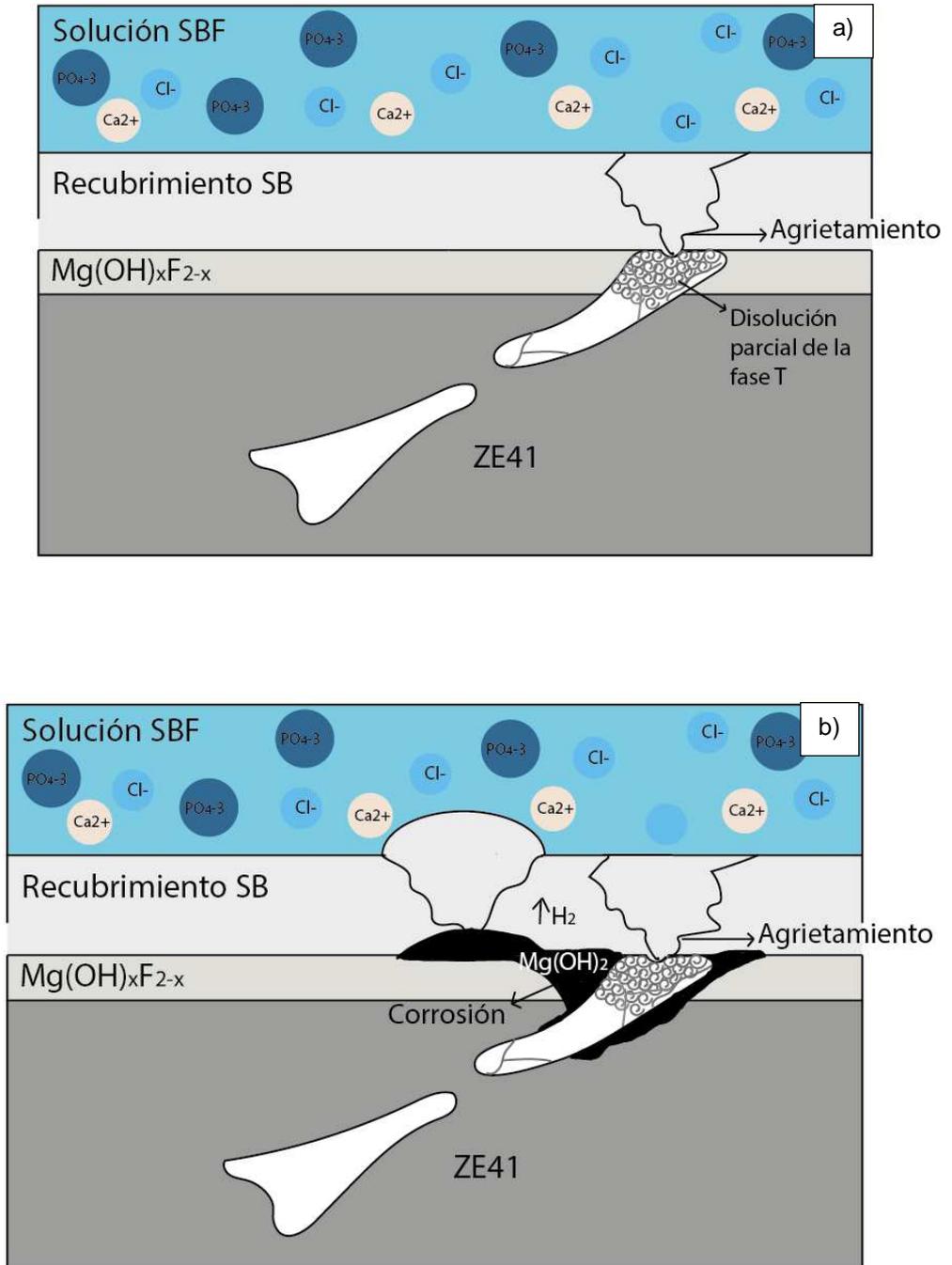
De esta manera, la fase T se constituye como un punto débil por donde puede penetrar el electrolito progresivamente, lo cual genera el levantamiento y posterior agrietamiento del recubrimiento debido a la formación de productos de las reacciones de corrosión, principalmente hidróxido de magnesio e hidrógeno gaseoso, Figura 54. Esto, finalmente conlleva al desprendimiento del recubrimiento, dejando expuesta a la película de hidroxifluoro, que no brinda una protección duradera debido a su carácter biodegradable.

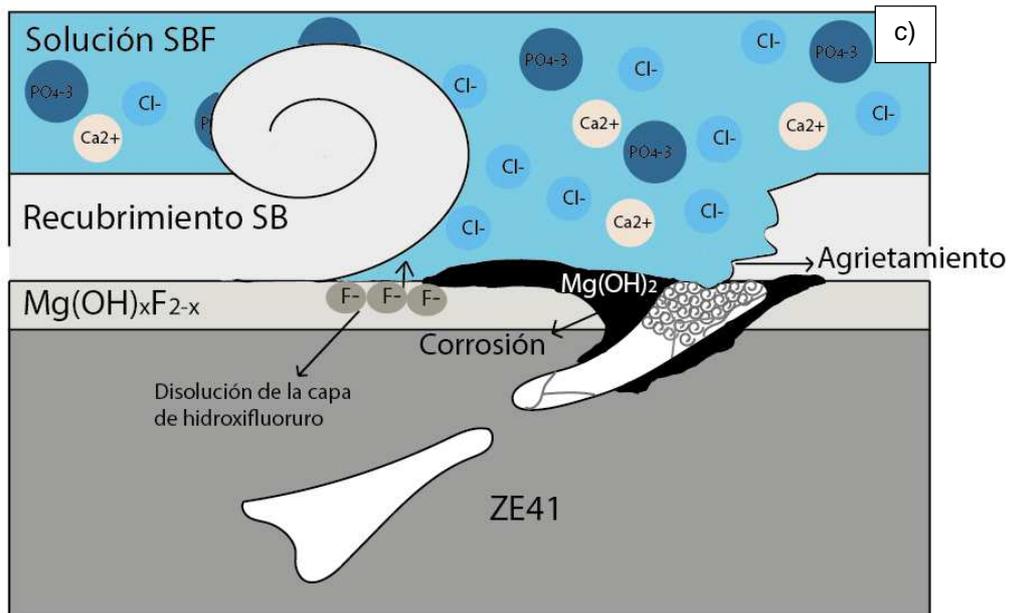
Figura 54. Micrografías electrónicas de la aleación pretratada y recubierta tras 12 horas de inmersión en SBF: a) Vista general, b) Detalle.



En este sentido, se propuso el mecanismo presentado en la Figura 55, en donde se plantearon tres etapas acorde al tiempo de inmersión en el medio de estudio.

Figura 55. Mecanismo de interacción recubrimiento SB/medio de estudio.



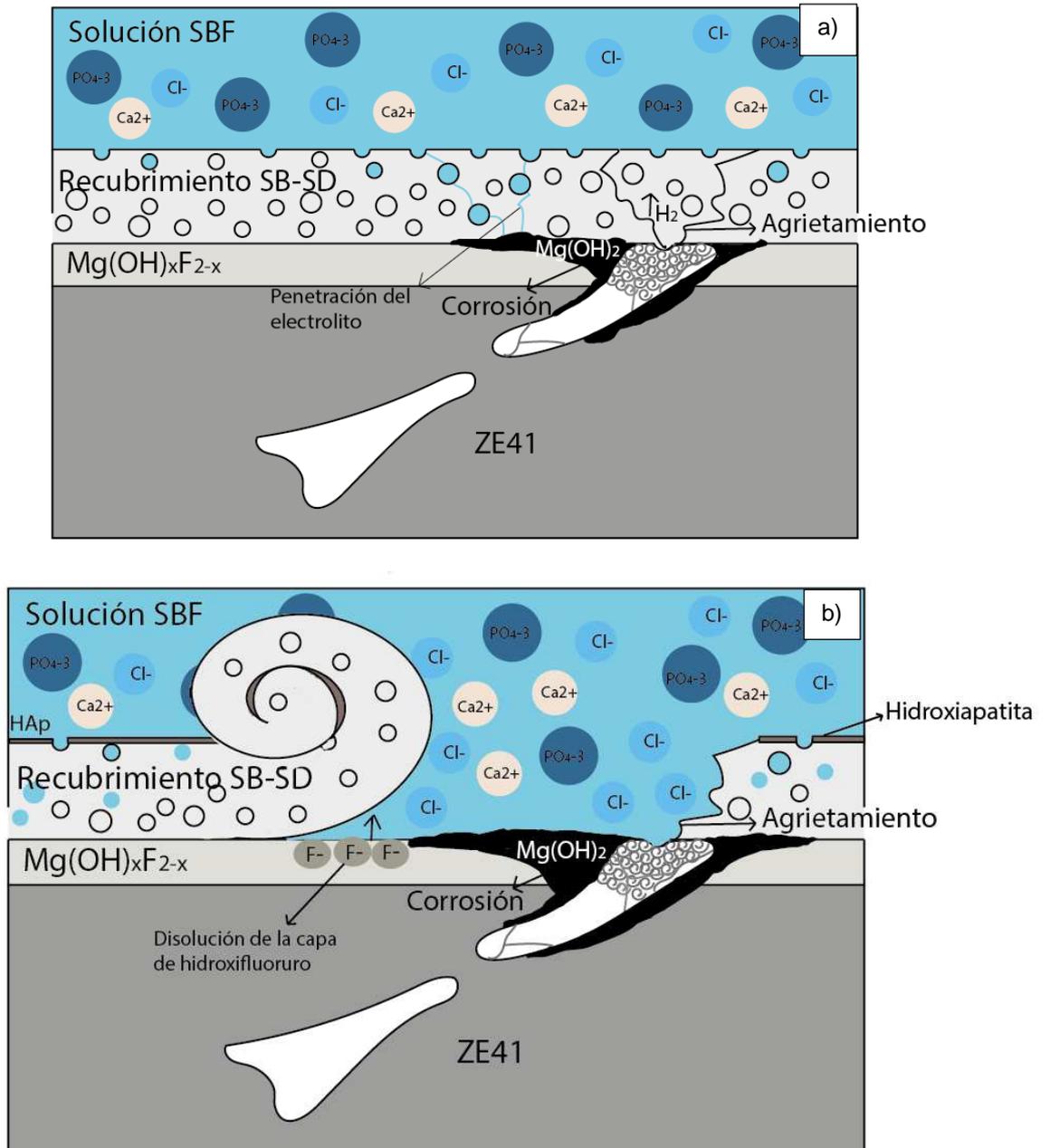


6.6.3. Mecanismo de interacción recubrimientos SB-SD/medio

Por otro lado, los recubrimientos SB-SD mostraron una menor resistencia a la corrosión, lo cual evidencia una interacción entre los recubrimientos barrera-dopado que no permitió conservar las propiedades barrera del recubrimiento SB. Además, se observó que la resistencia a la corrosión disminuye a mayor contenido de dopantes. Este hecho se asocia al efecto de las sales en el sol, las cuales aceleran el proceso de condensación de los soles, obteniéndose recubrimientos con mayor porosidad, lo que facilita la penetración del electrolito. De esta manera, para los sistemas SB-SD el mecanismo de degradación ocurre con mayor velocidad debido a que el electrolito penetra más rápidamente, generando la acumulación de productos de corrosión bajo el recubrimiento, que causa su desprendimiento. En cuanto a la precipitación de especies ricas en calcio y fósforo se observó que los recubrimientos SD con mayor concentración de dopantes presentan crecimiento de una capa delgada de hidroxiapatita a tiempos cortos de inmersión en la solución SBF, mientras que para los recubrimientos SD con menores concentraciones se requieren mayores tiempos de inmersión.

Finalmente, en la Figura 56 se presentan los mecanismos de interacción propuestos para los recubrimientos SB-SD 15%, para tiempos iniciales Figura 56 a) así como para mayores tiempos de inmersión, Figura 56 b).

Figura 56. Mecanismo de interacción recubrimiento SB-SD/medio de estudio.



7. CONCLUSIONES GENERALES

- Mediante un control adecuado de las variables de síntesis del proceso sol-gel fue posible obtener un sistema barrera/dopado que permitió aumentar la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio ZE41 y favoreció la precipitación de fosfatos cálcicos en su superficie.
- En cuanto a los soles barrera, se observó que la concentración de ácido acético tiene un papel importante en la síntesis de los soles, ya que actúa como catalizador y agente complejante, su aumento favoreció la estabilidad del sol y la densidad de los recubrimientos barrera.
- Empleando un pretratamiento en HF fue posible obtener recubrimientos barrera homogéneos y uniformes, que brindaron adecuada protección a la aleación de magnesio ZE41 durante el tiempo de estudio. Sin embargo, se observó que la fase T de la aleación se afectó considerablemente por el ataque del HF lo que generó, para mayores tiempos de inmersión, agrietamiento y desprendimiento del recubrimiento.
- En cuanto a los soles dopados, se observó que las sales de calcio y magnesio adicionadas como agentes dopantes, aceleran la velocidad de condensación de los soles, disminuyendo sus tiempos de gelificación y aumentando la porosidad de los recubrimientos.
- Los recubrimientos barrera-dopado presentaron una interacción que impidió conservar las propiedades protectoras de los recubrimientos barrera, observándose una disminución de la resistencia a la corrosión conforme se aumentó el contenido de dopantes, debido al aumento de porosidad de los recubrimientos. Sin embargo, se favoreció la precipitación de una fina capa

de hidroxiapatita para los recubrimientos con mayores contenidos de dopantes en menores tiempos de inmersión.

8. RECOMENDACIONES

- Estudiar con mayor profundidad el proceso de interacción entre los recubrimientos, evaluando la posibilidad de aplicar tratamientos térmicos entre la deposición de capas.
- Evaluar un pretratamiento diferente empleando precursores menos agresivos, que limiten el ataque selectivo de las fases secundarias presentes en la aleación.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sumita, M., Hanawa, H., Teoh S.H, *Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials*. Materials science and engineering, 2004. **24**: p. 753.
2. Satre, R., San Román, J., *J. Aza de biomateriales Biomateriales*, ed. F.E. Iberica. Vol. 3. 2004, Italia.
3. Witte, F., et al., *Degradable biomaterials based on magnesium corrosion*. Opinion in Solid State and Materials Science, 2008. **12**: p. 63-72.
4. Maruyama, N., Mori , D., Hiromoto, H., Nakamura, M., *Fatigue strength of 316L-type stainless steel in simulated body fluids*. Corrosion Science, 2011. **53**: p. 2222-2227.
5. Milavec-Puretic, V., D. Orlic, and A. Marusic, *Sensitivity to metals in 40 patients with failed hip endoprosthesis*. Arch Orthop Trauma Surg, 1998: p. 383.
6. Ng, W.F., M.H. Wong, and F.T. Cheng, *Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution*. Surface & Coating Technology, 2010. **204**: p. 1823.
7. Gastaldi, D., et al., *Continuum damage model for bioresorbable magnesium alloy devices*. J. Mech Behav of Biomedical Materials 2011. **4**: p. 325-365.
8. Shaw, A., *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. 2003. **13A**: p. 692.
9. Carboneras, M. and e. al, *Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium*. Corrosion Science, 2011. **53**: p. 1433-1439.
10. Carboneras, M. and e. al, *Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradables en aplicaciones temporales de reparación ósea*. Revista metalugía, 2010. **46**: p. 86-92.
11. Shadanbaz, S. and G. Dias, *Calcium phosphate coating on magnesium alloys for biomedical applications-Review*. acta biomaterialia, 2012. **8**: p. 20-30.

12. Fathi, M. and A. Mohammadi, *preparation and characterization of sol-gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant* Materials science and engineering, 2007. **474**: p. 128-133.
13. Cárdenas, D., P. Acevedo, and E. Códoba, *Síntesis y caracterización de compuestos hidroxiapatita/TiO₂ para aplicaciones biomédicas*. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, 2013. **33**(2): p. 214-224.
14. Zheng, S., *Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals*. J Sol Gel Technology, 2010. **54**: p. 174-187.
15. Varela, J., E. Reyes, and E. Rubio-Rosas, *Crecimiento en fluidos simulados de hidroxiapatita sobre películas de PMMA-sílice-CaO*. Redalyc, 2011. **24**: p. 92-95.
16. Rueda, L., *Evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales de calcio para mejorar la bioactividad de aleaciones de magnesio*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander, 2013.
17. Xin, Y., T. Hu, and P.K. Chu, *In vitro studies of biomedical magnesium alloys in simulated physiological environment: A review*. Acta biomaterialia, 2011. **7**: p. 1452-1459.
18. Pardo, A., et al., *Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions*. Corrosion Science, 2008. **50**: p. 1796-1806.
19. Gil, F.J., P. Ginebra, and J.A. Planell, *Metales y aleaciones para la sustitución de tejidos duros*. Biomecánica, 1999. **13**: p. 37-79.
20. Guo, Z., et al., *Co-Cr-Mo alloy for orthopedic implant application enhanced corrosion and tribocorrosion properties by nitrogen ion implantation*, in *Applied surface science*. 2015.
21. Lyndon, J.A., B.J. Boyd, and N. Birbilis, *Metallic implant drug/device combinations for controlled drug release in orthopaedic applications*. Journal of Controlled Release, 2014. **179**: p. 63-75.
22. Okazaki, Y. and E. Gotoh, *Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro*. biomaterial science, 2005. **26**: p. 11-21.

23. Dorozhkin, S., *Calcium orthophosphate coatings in magnesium and its biodegradable alloys*. Acta biomaterialia, 2014. **10**: p. 1919-1934.
24. Zhang, S.X., et al., *Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial*. Acta biomaterialia, 2010. **6**: p. 626-640.
25. Gu, X., et al., *In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys* biomaterial science, 2009. **30**(4): p. 484-498.
26. López, A.J., E. Otero, and J. Rams, *Sol-gel silica coatings on ZE41 magnesium alloy for corrosion protection*. Surface & Coating Technology, 2010. **205**: p. 2375-2385.
27. Xue, D., et al., *Corrosion protection of biodegradable magnesium implants using anodization*. Materials science and engineering, 2010. **31**: p. 215-223.
28. Coy, A.E., et al., *Aleaciones de magnesio: una alternativa potencial en la fabricación de implantes biomédicos*. Revista colombiana de materiales, 2013. **5**: p. 256-261.
29. Piliar, R.M., *Sol-gel surface modification of biomaterials*, in *Surface coating and modification of metallic biomaterials*, W. publishing, Editor. 2015: Canada. p. 185-217.
30. Zomorodian, A., et al., *Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in hank's solution*. Surface & Coating Technology, 2012. **206**: p. 4368-4375.
31. Han, Y. and a. et, *Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials*. J. Non-Cryst. Solids, 2007. **353**: p. 313-320.
32. Murillo-Gutiérrez, N.V., et al., *Protection against corrosion of magnesium alloys with both conversion layer and sol-gel coating*. Surface & Coating Technology, 2013. **232**: p. 606-615.
33. Lamaka, S.V., *Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy*. Electrochemical Acta, 2008: p. 4773-4783.
34. Zhong, X., et al., *A novel approach to heal the sol-gel coatings system on magnesium alloy for corrosion protection*. Electrochemical Acta, 2010. **55**: p. 2424-2429.

35. Brusciotti, F. and e. al, *Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy*. Corrosion Science, 2013. **67**: p. 82-90.
36. Shi, H., F. Liu, and E. Han, *Corrosion protection of AZ91D magnesium alloy with sol-gel coating containing 2-methyl piperidine*. Progress in Organic Coatings 2009. **66**(3): p. 183-191.
37. Murillo-Gutiérrez, N.V., et al., *Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Elektron 21 magnesium alloy*. Applied surface science, 2014. **309**: p. 62-73.
38. Tan, A.L.K., et al., *Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium*. Surface & Coating Technology, 2005. **198**: p. 478-482.
39. Turner, I.G., *Orthopaedic coatings*, in *Coatings for biomedical applications*, w. publishing, Editor. 2012.
40. Choudhury, P. and D.C. Agrawal, *Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates*. Surface & Coating Technology, 2011. **206**: p. 360-365.
41. Liu, D.-M., Q. Yang, and T. Troczynski, *Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates*. Biomaterials, 2002. **23**: p. 691-698.
42. Tsui, Y.C., *Adhesion of plasma sprayed coatings*, in *Department of Materials Science and Metallurgy*. 1996, University of Cambridge: UK.
43. Mohseni, E., E. Zalnezhad, and A.R. Bushroa, *Comparative investigation on the adhesion of hidroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implante: A review*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014. **48**: p. 238-257.
44. Quiroga, S., *Efecto de la composición de los recubrimientos mixtos de biovidrio/TiO₂ en sus características bioactivas* in *Escuela de Ingeniería Química*. 2011, Universidad Industrial de Santander: Colombia.
45. Sierra, J.H., et al., *Evaluación electroquímica de recubrimientos de biovidrio/Al₂O₃ soportados sobre acero inoxidable AISI 316L y su relación con el carácter bioactivo de las películas*. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, 2014. **35**: p. 1-14.

46. Fathi, M. and A. Mohammadi, *Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant*. Materials Processing Technology, 2009. **209**(3): p. 1385-1391.
47. Pourhashem, S. and A. Afshar, *Double layer bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol-gel method*. Ceramics International, 2014. **40**: p. 993-1000.
48. Jones, J.R., *Review of bioactive glass: From Hench to hybrids*. Acta biomaterialia, 2013. **9**: p. 4457-4486.
49. Fan, W., et al., *Fabrication and characterization of a hydroxyapatite–methylcellulose composite coating on the surface of AZ31 magnesium alloy*. Materials Letters, 2015. **152**: p. 32-35.
50. Rojaee, R., M. Fathi, and K. Raeissi, *Controlling the degradation rate of AZ91 magnesium alloy via sol-gel derived nanostructured hydroxyapatite coating*. Materials science and engineering, 2013. **33**: p. 3817-3825.
51. Shen, S., et al., *Influence of heat treatment on bond strength and corrosion resistance of sol–gel derived bioglass–ceramic coatings on magnesium alloy*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2015. **45**: p. 166-174.
52. Zhao, H., et al., *The influence of alkali pretreatments of AZ31magnesium alloys on bonding of bioglass–ceramic coatings and corrosion resistance for biomedical applications*. Ceramics International 2014. **41**: p. 4590-4600.
53. Dou, Y., et al., *45S5 bioactive glass–ceramic coated AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance*. Surface & Coating Technology, 2013. **228**: p. 154-161.
54. Wang, Y., M. Wei, and J. Gao, *Improve corrosion resistance of magnesium in simulated body fluid by dicalcium phosphate dehydrate coating*. Materials science and engineering, 2009. **29**: p. 1311-1316.
55. García, M., *Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales*, in *Departamento de Química*. 2012, Universidad Politécnica de Valencia: Valencia.

56. Galio, A.F. and a. et, *Inhibitor-doped sol-gel coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31*. Surface & Coating Technology, 2010. **204**: p. 1479-1485.
57. Fumio, K. and a. et, *Facile method for preparing organic/inorganic hybrid capsules using amino-functional silane coupling agent in aqueous media*. Journal of Colloid and interface Science, 2010. **349**: p. 70-76.
58. Zhijian, W. and a. et, *Effects of surface coating on the controlled release of vitamin B1 from mesoporous silica tablets*. journal of Controlled Release, 2007. **119**: p. 215-221.
59. Ballarre, J., et al., *Improving the osteointegration and bone-implant interface by incorporation of bioactive particles in sol-gel coatings of stainless steel implants*. Acta biomaterialia, 2010. **6**(4): p. 1601-1609.
60. Ballarre, J., et al., *Protective hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel: Surface characterization*. Applied surface science, 2007. **253**(17): p. 7260-7264.
61. Cheng, X., et al., *Influence of calcium ion deposition on apatite-inducing ability of porous titanium for biomedical applications*. Acta Biomaterialia, 2009. **5**: p. 1808-1820.
62. Souza, M.T., et al., *Effect of magnesium ion incorporation on the thermal stability, dissolution behavior and bioactivity in Bioglass-derive glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **38**: p. 57-65.
63. Yamasaki, Y., et al., *Action of FGMgCO3Ap-collagen composite in promoting bone formation*. Biomaterials 2003. **24**: p. 4913-4920.
64. Tan, L. and e. al, *Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy*. Trans Nonferrous Met. Soc. China, 2010. **20**: p. 648-654.
65. Zang, C. and e. al., *Preparation of calcium phosphate coating on Mg-1.0Ca alloy*. Trans Nonferrous Met. Soc. China, 2010. **20**: p. 655-659.
66. Li, P. and e. al., *Apatiteformation induced by silica gel in a simulated body fluid*. J. American Ceramic Society, 1992. **75**: p. 2094-2097.

67. Rueda, L.M., et al., *Diseño de recubrimientos multicapa barrera-biomimético base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio Elektron 21 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos*. Revista de Metalurgia, 2016. **52**(3): p. 1-15.
68. Caballero, T. and E. Rondón, *Evaluación de la resistencia a la corrosión y la bioactividad de recubrimientos híbridos sol-gel multicapa depositados sobre el acero inoxidable AISI 316L*, in *Escuela de Ingeniería Química*. 2014, Universidad Industrial de Santander.
69. Forero, L. and N. Rivera, *Desarrollo y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel barrera-bioactivo con sales de calcio sobre el acero inoxidable AISI 316L*, in *Escuela de Ingeniería Química*. 2015, Universidad Industrial de Santander.
70. Castro, Y., *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética a partir de suspensiones sol-gel*. 2008, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
71. Wang, D., *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*. Organic Coatings, 2009. **64**: p. 327-338.
72. Voevodin, N., *Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors*. Surface & Coating Technology, 2009. **140**: p. 24-28.
73. Rosero, N., M. Aparicio, and A. Durán, *Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras*, in *Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámicas y Vidrio (CSIC)*. 2011, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid, España.
74. Brinker, C. and G. Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press. 1990, USA.
75. Rojas, M., *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método de sol-gel*. 2012, Madrid, España: Editorial UNED.
76. Barry, C. and M. Grant, *Ceramic materials, Science and Engineering*. 2007, New York, USA: Springer.

77. Moutarlier, V. and a. et, *Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors*. Surface & Coating Technology, 2008. **202**: p. 2052-2058.
78. Lee, B. and E. Pope, *Chemical processing of ceramics*. 1994, New York, USA: Marcel Dekker.
79. Yañez, C., *Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO₂:8%Y₂O₃ mediante la técnica sol-gel*. 2008, Instituto Politécnico Nacional: México D.C, México.
80. Remolina, 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*. 2014, Universidad Industrial de Santander.
81. ASTM, *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. 1970, ASTM International.
82. ASTM, *Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement*. 2013, ASTM international.
83. Kokubo, T. and H. Tkadama, *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* Biomaterials, 2006. **27**: p. 2907-2915.
84. Coy, A.E., et al., *Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion*. Corrosion Science, 2010. **52**.
85. Ascencio, M., M. Pekguleryuz, and S. Omanovic, *An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time*. Corrosion Science, 2014. **87**.
86. Ascencio, M., M. Pekguleryuz, and S. Omanovic, *An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The effect of electrolyte renewal*. Corrosion Science, 2015. **91**.
87. Córdoba, L.C., M.F. Montemor, and T. Coradin, *Silane/TiO₂ coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid*. Corrosion Science, 2016. **104**: p. 152-161.

88. Cai, Y., et al., *Improvement of bioactivity with magnesium and fluorine ions incorporated hydroxyapatite coatings via sol-gel deposition on Ti6Al4V alloys*. Thin Solid Films, 2009. **517**.
89. Choudhary, R., S. Koppala, and S. Swamiappan, *Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis*. Journal of Asian Ceramic Societies, 2015. **3**.
90. Limpo, J., J. Rubio, and J.L. Oteo, *Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato*. Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1993. **32**(1): p. 31-35.
91. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, ed. 0-470-85427-8. 2004: wiley.
92. Samuneva, B., et al., *Sol-gel synthesis and structure of silica hybrid biomaterials*. journal of Non-crystalline solids, 2008. **354**: p. 733-740.
93. Peña, R., A.F. Rubio, and J. Rubio, *Study of the hydrolysis and condensation of aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy*. Journal of Materials and Science, 2007. **42**: p. 595-603.
94. Ohtsuki, C., T. Kokubo, and T. Yamamuro, *Mechanism of apatite formation on CaO-SiO₂-P₂O₅ glasses in a simulated body fluid*. Journal of Non-crystalline solids, 1992. **143**: p. 84-92.
95. Rojas, L., et al., *Síntesis y evaluación de recubrimientos base fluoruro empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación Elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables* Revista Ion, 2015. **28** **(2)**: p. 7-21.
96. Da Conceicao, T.F., et al., *Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour*. Thin Solid Films 2010. **518**.
97. Da Conceicao, T.F., et al., *Controlled degradation of a magnesium alloy in simulated body fluid using hydrofluoric acid treatment followed by polyacrylonitrile coating*. Corrosion Science, 2012. **62**.

98. Barajas, J.D. and J.C. Joya, *Evaluación de recubrimientos de MgF₂ sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables* in *Escuela de Ingeniería Química*. 2014, Universidad Industrial de Santander. p. 49.
99. Zhu, Y., et al., *Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31*. *Applied surface science*, 2011. **257**: p. 6129-6137.
100. Wang, A.Q. and T.D. Golden, *Electrodeposition of oriented Cerium oxide films*. *International Journal of Electrochemistry*, 2013. **2013**: p. 248-258.
101. Bahrami, M., et al., *Preparation and evaluation of corrosion behavior of GPTMS-TEOS hybrid coatings containing Zr and Ce on aluminum alloy 6061-T6*. *J Sol Gel Technology*, 2015. **76**: p. 552-561.
102. Vignesh, R. and M. Sethuraman, *Corrosion protection behaviour of sol-gel derived N,N-dimethylthiorea doped 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane on aluminium*. *Organic Coatings*, 2014. **77**(1): p. 136-141.
103. Zandi-zand, R., A. Ershad-langroudi, and A. Rahimi, *Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection*. *Progress in Organic Coatings*, 2005. **53**: p. 286-291.
104. Bhattacharjee, S., *DLS and Zeta potential-what they are and what they are not*. *Journal of Controlled Release*, 2016. **235**: p. 337-351.
105. Cervantes, A. *Potencial Z: Un curso completo en 5 minutos*. Universidad Autónoma de México, 2009. 1-11.
106. Álvarez, D., et al., *Assessment of ZnO nanoparticles as anticorrosive pigment in hybrid sol-gel films*. *Progress in Organic Coatings*, 2016. **96**: p. 3-12.
107. Ma, J., et al., *Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-P₂O₅ bioglass*. *Ceramics International*, 2010. **36**: p. 1911-1916.
108. Silva, A.M.B., et al., *Structure of SiO₂-MgO-Na₂O glasses by FTIR, Raman and ²⁹Si MAS NMR*. *Journal of Molecular Structure*, 2011. **986**: p. 16-21.

109. Li, P., K. Groot, and T. Kokubo, *Bioactive Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂-TiO₂ Composite Coating prepared by Sol-Gel Process*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1996. **7**: p. 27-34.
110. Kokubo, T., *Surface chemistry of bioactive glass-ceramics*. *Journal of Non-crystalline solids*, 1990. **120**: p. 138-151.

BIBLIOGRAFÍA

ASCENCIO, M., M. PEKGULERYUZ, AND S. OMANOVIC, *An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time*. Corrosion Science, 2014. **87**.

BRUSCIOTTI, F. and et. al, *Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy*. Corrosion Science, 2013. **67**: p. 82-90.

CARBONERAS, M. and e. al, *Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium*. Corrosion Science, 2011. **53**: p. 1433-1439.

CÓRDOBA, L.C., M.F. MONTEMOR, AND T. CORADIN, *Silane/TiO₂ coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid*. Corrosion Science, 2016. **104**: p. 152-161.

COY, A.E., et al., *Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion*. Corrosion Science, 2010. **52**.

DOROZHKIN, S., *Calcium orthophosphate coatings in magnesium and its biodegradable alloys*. Acta biomaterialia, 2014. **10**: p. 1919-1934.

KOKUBO, T. AND H. TKADAMA, *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* Biomaterials, 2006. **27**: p. 2907-2915.

KOKUBO, T., *Surface chemistry of bioactive glass-ceramics*. Journal of Non-crystalline solids, 1990. **120**: p. 138-151.

LÓPEZ, A.J., E. OTERO, AND J. RAMS, *Sol-gel silica coatings on ZE41 magnesium alloy for corrosion protection*. Surface & Coating Technology, 2010. 205: p. 2375-2385.

MURILLO-GUTIÉRREZ, N.V., et al., *Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Elektron 21 magnesium alloy*. Applied surface science, 2014. **309**: p. 62-73.

ROSERO, N., M. APARICIO, AND A. DURÁN, *Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras*, in *Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámicas y Vidrio (CSIC)*. 2011, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid, España.

SHADANBAZ, S. AND G. DIAS, *Calcium phosphate coating on magnesium alloys for biomedical applications-Review*. acta biomaterialia, 2012. **8**: p. 20-30.

SUMITA, M., HANAWA, H., TEOH S.H, *Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials*. Materials science and engineering, 2004. **24**: p. 753.

WANG, Y., M. WEI, AND J. GAO, *Improve corrosion resistance of magnesium in simulated body fluid by dicalcium phosphate dehydrate coating*. Materials science and engineering, 2009. **29**: p. 1311-1316.

WITTE, F., et al., *Degradable biomaterials based on magnesium corrosion*. Opinion in Solid State and Materials Science, 2008. **12**: p. 63-72.

ZHENG, S., *Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals*. J Sol Gel Technology, 2010. **54**: p. 174-187.

ZOMORODIAN, A., et al., *Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in hank's solution*. Surface & Coating Technology, 2012. **206**: p. 4368-4375.

ANEXOS

ANEXO A

Tabla 1. Concentración iónica nominal de la solución SBF.

<i>Ión</i>	<i>Concentración iónica (mM)</i>	
	<i>Plasma</i>	<i>SBF</i>
<i>Na⁺</i>	142,0	142,0
<i>K⁺</i>	5,0	5,0
<i>Mg²⁺</i>	1,5	1,5
<i>Ca²⁺</i>	2,5	2,5
<i>Cl⁻</i>	103,0	147,8
<i>HCO₃⁻</i>	27	4,2
<i>HPO₄²⁻</i>	1,0	1,0
<i>SO₄²⁻</i>	0,5	0,5
<i>pH</i>	7,2-7,4	7,4