

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA BARRERA-  
BIOVIDRIO BASE TEOS-GPTMS CON ADICIÓN DE CALCIO COMO  
ELEMENTO MODIFICADOR DE RED SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI  
316L**

**TESIS DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

**EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2018**

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA BARRERA-  
BIOVIDRIO BASE TEOS-GPTMS CON ADICIÓN DE CALCIO COMO  
ELEMENTO MODIFICADOR DE RED SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI  
316L**

**EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
MAGÍSTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**Director**

**FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales**

**Codirectora**

**ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA**

**Doctora en Ciencia y Tecnología de los Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2018**

## *AGRADECIMIENTOS*

*A Dios, porque sin él nada es posible. Gracias por la vida, salud y la familia que me ofreciste, y gracias por colmarme de paciencia y sabiduría en esta etapa de mi vida, mi Maestría.*

*A los directores de mi tesis, el Dr. Fernando Viejo y la Dra. Ana Coy, quienes con su conocimiento, experiencia, dedicación y colaboración formaron parte de éste gran logro. Gracias por la confianza depositada en mí, como persona, investigador y profesional.*

*A mis compañeros del GIMAT, los ingenieros Claudia, Silvia, Carlos y Diego, quienes con sus palabras me motivaron a culminar la tesis a pesar de las adversidades.*

*Agradecimiento especial a la Ingeniera Tatiana Caballero, quien con sus consejos y apoyo me permitió ver la luz cuando todo parecía oscuridad.*

*A la Universidad Industrial de Santander, especialmente a las escuelas de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales e Ingeniería Química por la formación brindada.*

*A todas las personas que de alguna u otra forma me apoyaron en la realización del presente proyecto.*

*¡Mil gracias!*

**DEDICADO A:**

*Dios, porque es él quien me permite alcanzar cada uno de los logros en mi vida.*

*A mis padres, Omar Rondón y María Rincón, por su amor y apoyo incondicional en todas y cada una de las decisiones de mi vida, porque me hacen saber que puedo ser mejor que cualquier obstáculo... Ustedes son mi mejor regalo, mi mayor motivación y mi eterna felicidad.*

*A mi nonita Esperanza, por sus consejos y cariño, y por siempre mostrar orgullo de mis triunfos.*

*A mi nonita Josefina, "mi viejita", porque ni la muerte evita que te olvide y te siga amando.*

*A toda mi familia, en especial a mis tías Miriam y Rosalba, quienes con su amor me recuerdan que tengo dos madres más.*

*A mis suegros, Patricia y Martin, por su confianza y apoyo.*

*A Tatiana Caballero, con quien la vida me cruzó y enredó de la forma más bella posible. A ella, que con su amor, lealtad y paciencia me acompaña de la mano hacia un mejor futuro; y a quien hoy tengo el placer de llamar mi amor, mi pareja, ¡mi medio limón!, con quién orgullosamente comencé a escribir nuestra propia historia, nuestra familia.*

*A mi mejor amigo, por regalarme a cada instante un mundo de felicidad e infinita fidelidad... A ti mi cucarrón, Teddy.*

**Eyvind A. Rondón**

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	16
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE .....	19
2. OBJETIVOS.....	32
2.1.OBJETIVO GENERAL.....	32
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
3. METODOLOGÍA.....	33
3.1.MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO .....	34
3.2. SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA (SB) .....	34
3.3.DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA (SB) .....	35
3.3.1. Deposición de los recubrimientos SB.....	35
3.3.2. Caracterización química y microestructural de los recubrimientos SB. ....	35
3.3.3. Caracterización electroquímica de los recubrimientos SB.....	36
3.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS DE BIOVIDRIO CON CALCIO (SBCa).....	37
3.4.1. Síntesis de los soles híbridos de biovidrio SBCa. ....	37
3.4.2. Caracterización de los soles híbridos de biovidrio SBCa. ....	38
3.5.DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA BARRERA-BIOVIDRIO (SB-SBCa).....	39
3.5.1. Deposición de los recubrimientos SB-SBCa. ....	39
3.5.2. Caracterización de los recubrimientos SB-SBCa. ....	39
3.5.3. Evaluación de la bioactividad <i>in vitro</i> de los recubrimientos SB-SBCa. ....	39
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	40
4.1.CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA (SB).....	40
4.1.1. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). ....	40
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido.....	45

4.2.CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA .....	47
4.2.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	48
4.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica. ....	52
4.2.3. Microscopía electrónica de barrido después de EIE. ....	61
4.3.MECANISMO DE PERMEACIÓN DE LA SOLUCIÓN A TRAVÉS DE LOS RECUBRIMIENTOS SB.....	63
4.4.CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS DE BIOVIDRIO CON CALCIO (SBCa).....	66
4.4.1. Caracterización reológica.....	66
4.4.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR). ....	67
4.5.CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA SB-SBCa .....	72
4.5.1. Microscopía electrónica de barrido.....	72
4.5.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica. ....	73
4.5.3. Microscopía electrónica de barrido después de EIE. ....	81
4.5.4. Evaluación de la bioactividad <i>in vitro</i> . ....	84
5. CONCLUSIONES .....	87
6. RECOMENDACIONES.....	88
BIBLIOGRAFÍA.....	89
ANEXOS.....	101

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de las actividades llevadas a cabo durante la investigación...	33
Figura 2. Evolución de espectros ATR de los recubrimientos a diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento térmico con respecto al espectro IR del sol: a) y b) Espectro general; c) y d) Región $850-1250\text{ cm}^{-1}$ .....	41
Figura 3. Mecanismo de condensación de los recubrimientos barrera durante el tratamiento térmico (adaptado de [63]). .....	44
Figura 4. Micrográficas electrónicas superficiales a 400x de los recubrimientos SB obtenidos bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico. ....	46
Figura 5. Micrografía electrónica transversal a 20.000x del recubrimiento barrera después de tratamiento térmico a $120^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.....	47
Figura 6. Curva de OCP y polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 316L después de inmersión en solución PBS a $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ por 1h.....	48
Figura 7. Curvas de OCP para los recubrimientos SB a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico después de inmersión en PBS a $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ por 1h: Recubrimientos a a) 2h; b) 4h; c) 8h; d) 24h.....	49
Figura 8. Curvas de polarización para los recubrimientos SB a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico después de inmersión en PBS a $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ por 1h: Recubrimientos a a) 2h; b) 4h; c) 8h; d) 24h.....	50
Figura 9. Densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) de los recubrimientos SB en función de las condiciones de tratamiento térmico empleado.....	51
Figura 10. Diagrama de Bode del acero inoxidable AISI 316L para diferentes tiempos de inmersión ( $t_{\text{inm}}$ ) en solución PBS a $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ . ....	52
Figura 11. Diagramas de Bode de los recubrimientos SB a 24h de tratamiento para diferentes $t_{\text{inm}}$ en PBS a $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ : a) y b) $60^{\circ}\text{C}$ ; c) y d) $80^{\circ}\text{C}$ ; e) y f) $105^{\circ}\text{C}$ ; g) y h) $120^{\circ}\text{C}$ . .....	53
Figura 12. Diagramas de Bode de los recubrimientos SB a $120^{\circ}\text{C}$ de tratamiento para diferentes $t_{\text{inm}}$ en PBS a $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ : a) y b) 2h; c) y d) 4h; e) y f) 8h; g) y h) 24h. ....	56

Figura 13. Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los diagramas de EIE: a) Material base; b) Recubrimientos SB. ....	57
Figura 14. Comportamiento de los parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE de los recubrimientos SB a diferentes condiciones de tratamiento térmico: a) y b) $R_{SB/SIn}$ ; c) y d) $CPE_{SB/SIn}$ ; e) y f) $R_{MB/SB}$ ; g) y h) $CPE_{MB/SB}$ .....	58
Figura 15. Micrografías electrónicas superficiales a 400x de los recubrimientos SB a 24h de tratamiento térmico: a) y b) 60°C; c) y d) 120°C. ....	61
Figura 16. Micrografías electrónicas superficiales a 400x de los recubrimientos SB a 120°C de tratamiento térmico: a) y b) 2h; c) y d) 24h. ....	62
Figura 17. Mecanismo de interacción de la solución PBS con los recubrimientos SB. .....	64
Figura 18. Evolución de la viscosidad de los soles híbridos de biovidrio con calcio. .....	66
Figura 19. Evolución de espectros IR de los soles híbridos SBCa con respecto al espectro IR del sol SB, para diferentes tiempos de envejecimiento: a), c) y e) Espectro general; b), d) y f) Región 1000-1550 $cm^{-1}$ . ....	68
Figura 20. Análisis IR de la región 920-990 $cm^{-1}$ de los soles SBCa con 1 día de envejecimiento: a) 90S10C; b) 80S20C; c) 70S30C; d) 60S40C. ....	70
Figura 21. Análisis IR de la región 920-990 $cm^{-1}$ de los soles 80S20C a diferentes tiempos de envejecimiento: a) 1 día; b) 7 días; c) 14 días. ....	71
Figura 22. Esquema representativo de la red híbrida de los soles SBCa. ....	71
Figura 23. Micrografías electrónicas superficiales a 3.000x de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa para diferentes tiempos de envejecimiento. ....	72
Figura 24. Diagramas de Bode de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa con 1 día de envejecimiento, para diferentes $t_{inm}$ en PBS a $36\pm 1^\circ C$ : a) y b) 1h; c) y d) 8h. ....	74
Figura 25. Diagramas de Bode de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa con 7 día de envejecimiento, para diferentes $t_{inm}$ en PBS a $36\pm 1^\circ C$ : a) y b) 1h; c) y d) 8h. ....	76

Figura 26. Diagramas de Bode de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa con 14 día de envejecimiento, para diferentes $t_{inm}$ en PBS a $36\pm 1^\circ\text{C}$ : a) y b) 1h; c) y d) 8h. .....	77
Figura 27. Circuito equivalente empleado para el ajuste de los diagramas de EIE de los recubrimientos multicapa SB-SBCa. ....	78
Figura 28. Comportamiento de los parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE de los recubrimientos multicapa SB-SBCa a diferentes tiempos de envejecimiento, después de 8h de inmersión en PBS. Resistencia y capacitancia de la interfase: a) y b) SBCa/SIn; c) y d) SB/SBCa; e) y f) MB/SB.....	79
Figura 29. Micrografías electrónicas superficiales a 3.000x de los recubrimientos multicapa SB-SBCa con 1 día de envejecimiento.....	82
Figura 30. Micrografías electrónicas superficiales a 3.000x de los recubrimientos multicapa SB-SBCa con 14 día de envejecimiento.....	83
Figura 31. Micrografías electrónicas superficiales a 3.000x de los recubrimientos multicapa SB-SBCa después de 7 días inmersión en solución PBS a $36\pm 1^\circ\text{C}$ . ....	85

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición (% en peso) del acero inoxidable AISI 316L.....	34
Tabla 2. Composición de los soles híbridos de biovidrio SBCa sintetizados. ....	37
Tabla 3. Parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE obtenidos para el acero inoxidable 316L para diferentes tiempos de inmersión en solución PBS a $36\pm 1^\circ\text{C}$ .....	101
Tabla 4. Parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE obtenidos de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de inmersión en solución PBS a $36\pm 1^\circ\text{C}$ . .....	101
Tabla 5. Parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE obtenidos para los recubrimientos multicapa SB-SBCa para diferentes tiempos de envejecimiento y 8h de inmersión en solución PBS a $36\pm 1^\circ\text{C}$ .....	103

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Tablas de ajustes de los parámetros electroquímicos de los diagramas EIE a partir de circuitos equivalentes para los recubrimientos SB.....	101
Anexo B. Tablas de ajustes de los parámetros electroquímicos de los diagramas EIE a partir del circuito equivalente para los recubrimientos multicapa SB-SBCa. .....	103

## **RESUMEN**

**TÍTULO:** DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA BARRERA-BIOVIDRIO BASE TEOS-GPTMS CON ADICIÓN DE CALCIO COMO ELEMENTO MODIFICADOR DE RED SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI 316L\*.

**AUTOR:** EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Biovidrio, acero inoxidable AISI 316L, recubrimientos sol-gel, tratamiento de curado.

## **CONTENIDO:**

En el presente estudio se realizó la síntesis de recubrimientos híbridos multicapa barrera-biovidrio por el método sol gel sobre el acero inoxidable AISI 316L de potencial aplicación en el diseño de implantes ortopédicos. La síntesis se realizó a partir de una mezcla del precursor inorgánico, TEOS, y orgánico, GPTMS, empleando etanol como solvente y ácido acético/ácido nítrico como catalizador/estabilizante. Se prepararon soles SB a partir de condiciones estudiadas previamente para el diseño de recubrimientos barrera frente al proceso de corrosión, denominados recubrimientos SB, tratados térmicamente a diferentes condiciones de tiempo y temperatura. Posteriormente, sobre los recubrimientos SB se depositaron películas de biovidrio con contenido en calcio en diferentes concentraciones molares para el diseño de recubrimientos multicapa barrera-biovidrio, llamados recubrimientos SB-SBCa. Los resultados del presente trabajo permitieron observar que, a medida que las condiciones de tratamiento térmico incrementaban, los recubrimientos SB mostraban mejor resistencia a la corrosión del acero, reduciendo la densidad de corriente de corrosión entre uno y dos órdenes de magnitud y conservando sus propiedades protectoras con el tiempo. Por otro lado, la presencia de calcio como modificado de red en la red híbrida del recubrimiento, permitió observar la presencia de fosfatos de calcio en la superficie de la película SBCa después del ensayo inmersión en PBS (Phosphate Buffered Saline), mostrando en los recubrimientos la habilidad para formar apatitas sobre su superficie.

---

\*Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

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

## **ABSTRACT**

**TITLE:** DEVELOPMENT OF BARRIER-BIOGLASS MULTILAYER HYBRID COATINGS BASE TEOS-GPTMS WITH ADDITION OF CALCIUM AS NETWORK MODIFIER ELEMENT ON THE AISI 316L STAINLESS STEEL\*.

**AUTHOR:** EYVIND ANDRÉS RONDÓN RINCÓN\*\*

**KEYWORDS:** Bioglass, AISI 316L stainless steel, sol-gel coatings, curing treatment.

## **CONTENTS**

In the present study, multilayer hybrid sol-gel coatings were synthesized on the AISI 316L stainless steel, employed in the fabrication of orthopedic implants. Hybrid sols were obtained from a mixture of inorganic precursor, TEOS, and organic, GPTMS, using ethanol as solvent and acetic acid/nitric acid as catalyst/stabilizer. SB sols were prepared from previously studied conditions for the design of barrier coatings against the corrosion process, known as SB coatings, thermally treated at different time and temperature conditions. Subsequently, over the SB coatings were deposited bioglass films with calcium content in different molar concentrations for the design of multilayer barrier-bioglass coatings, known as SB-SBCa coatings. The results of the present study allowed to observe that, when the thermal treatment conditions increased, the SB coatings showed better resistance to corrosion than the steel, reducing the corrosion current density between one and two orders of magnitude and retains its protective properties with time. On the other hand, the presence of calcium as network modifier element in the hybrid network of the coating, allowed to observe the presence of calcium phosphates on the surface of the SBCa film after the immersion test in PBS (Phosphate Buffered Saline), showing in the coatings the ability to form apatites on its surface.

---

\*Degree Project. Researching modality.

\*\*Physical and Chemical Engineering Faculty, Metallurgical Engineering and Materials Science School. Advisors: Dr. Fernando Viejo Abrante and Dr. Ana Emilse Coy Echeverría.

## INTRODUCCIÓN

Diariamente la población está expuesta a diferentes tipos de accidentes o enfermedades que pueden llegar a causar traumas en el tejido óseo a corto o largo plazo en las personas, aumentando la necesidad de cirugías de implantología ortopédica. Este hecho ha impactado directamente en la investigación relacionada con el desarrollo de biomateriales empleados para tal fin <sup>1</sup>.

Entre los materiales empleados para la fabricación de implantes ortopédicos se destacan las aleaciones de cobalto-cromo, de titanio y el acero inoxidable austenítico AISI 316L. Este último es ampliamente usado debido a que posee buenas propiedades mecánicas y es la alternativa más económica en el diseño de implantes <sup>2</sup>.

Sin embargo, el uso de los implantes metálicos presenta ciertas limitaciones debido a que pueden sufrir pérdida de sus propiedades mecánicas o desgaste corrosivo en ambientes fisiológicos, dando lugar a la liberación de cationes de los elementos aleantes, que pueden ocasionar reacciones no deseadas en el organismo <sup>3</sup>.

Por otra parte, el estudio de la bioactividad es un factor importante debido a que la superficie del implante metálico es bioinerte, cumpliendo únicamente la función de soporte <sup>4</sup>. Con relación a este inconveniente, se han planteado varias soluciones

---

<sup>1</sup> Marjan Bahrami Nasab, Mohd Roshdi Hassan and Barkawi Bin Sahari, 'Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review', *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 24.2 (2010), 69–82; U. Kamachi Mudali, T. M. Sridhar and Baldev Raj, 'Corrosion of Bio Implants', *Sadhana*, 28.3–4 (2003), 601–37 <<http://doi.org/10.1007/BF02706450>>.

<sup>2</sup> C. García, S. Ceré and A. Durán, 'Bioactive Coatings Prepared by Sol-Gel on Stainless Steel 316L', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348 (2004), 218–24 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.172>>.

<sup>3</sup> María Antonia Lizarbe, 'Sustitutivos de Tejidos: De Los Biomateriales a La Ingeniería Tisular', *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*, 101.1 (2007), 227–49.

<sup>4</sup> K de Groot, J G Wolke and J a Jansen, 'Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants.', *Journal of Engineering in Medicine*, 212.2 (1998), 137–47 <<http://doi.org/10.1243/0954411981533917>>; Débora Alejandra Inzunza, 'Preparación de Recubrimientos Nanoestructurados Para La Oseointegración de Superficies de Titanio' (Universidad de Chile, 2012) <<http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>>.

buscando modificar las características superficiales del implante, en su gran mayoría a través de recubrimientos. Dentro de estos, en la actualidad se destaca la síntesis de recubrimientos de biovidrio base sílice que no requieren de elevadas temperaturas de curado ya que son bioactivos en estado amorfo; además que permiten la inclusión de elementos modificadores de red como el calcio, el cual promueve la proliferación de osteoblastos, mejorando así la regeneración ósea <sup>5</sup>. No obstante, la naturaleza inorgánica de los biovidrios conlleva a problemas de agrietamiento y falta de adhesión al sustrato metálico, inherentes a la etapa de síntesis <sup>6</sup>.

Debido a todo lo anterior y, con el fin de abordar ambas problemáticas, aparece como una alternativa prometedora el diseño de recubrimientos híbridos base sílice empleando el sistema TEOS-GPTMS sintetizados vía sol-gel, donde el TEOS (tetraetoxisilano) actúa como precursor inorgánico y permite obtener recubrimientos con alta resistencia a la corrosión y oxidación <sup>7</sup>; mientras que el precursor orgánico, GPTMS (3-glicidiltrimetoxisilano), incrementa la estabilidad y flexibilidad de la red polimérica del gel, y disminuye la temperatura y tiempo de curado. Todo ello, en conjunto, favorece la síntesis de recubrimientos libres de agrietamiento de elevado espesor, así como el diseño de recubrimientos multicapa que pueden emplearse de

---

<sup>5</sup> Chitra Vaid and others, 'Mesoporous Bioactive Glass and Glass-Ceramic: Influence of the Local Structure on in Vitro Bioactivity', *Microporous and Mesoporous Materials*, 186 (2014), 46–56; Fu-Yin Hsu and others, 'A Biomimetic Extracellular Matrix Composed of Mesoporous Bioactive Glass as a Bone Graft Material', *Microporous and Mesoporous Materials*, 212 (2015), 56–65.

<sup>6</sup> Saurabh Kapoor and others, 'Alkali-Free Bioactive Diopside-Tricalcium Phosphate Glass-Ceramics for Scaffold Fabrication: Sintering and Crystallization Behaviours', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432.March 2016 (2016), 81–89 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.033>>; Wanpeng Cao and Larry L. Hench, 'Bioactive Materials', *Ceramics International*, 22.6 (1996), 493–507 <[http://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00126-3](http://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00126-3)>; D. Durgalakshmi, R. Ajay Rakkesh and S. Balakumar, 'Stacked Bioglass/TiO<sub>2</sub> Nanocoatings on Titanium Substrate for Enhanced Osseointegration and Its Electrochemical Corrosion Studies', *Applied Surface Science*, 349.2015 (2015), 561–69 <<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.142>>.

<sup>7</sup> S. V. Lamaka and others, 'Novel Hybrid Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of AZ31B Magnesium Alloy', *Electrochimica Acta*, 53.14 (2008), 4773–83 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.015>>.

forma simultánea, para proteger la superficie metálica ante la corrosión y servir de base para el diseño de recubrimientos de biovidrio libres de agrietamiento <sup>8</sup>.

Basado en lo anterior, el presente proyecto tiene como propósito desarrollar recubrimientos híbridos multicapa barrera-biovidrio base TEOS-GPTMS libres de agrietamiento sobre el acero inoxidable AISI 316L con aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos, que mejoren su resistencia a la corrosión y a su vez muestren un comportamiento bioactivo.

---

<sup>8</sup> Carlos A. Hernández-Barrios, Érika N. Remolina, and others, 'Uso Potencial de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Como Alternativa Para La Protección Contra La Corrosión de Aleaciones Ligeras', *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34.2 (2014), 251–61 <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84896506948&partnerID=tZOtx3y1>>.

## 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Dentro de los biomateriales empleados en sistemas óseos se destacan aquellos que no sólo restauran el defecto existente, sino que además consiguen la regeneración tisular. Los materiales empleados para esta aplicación deben poseer propiedades mecánicas adecuadas que ayuden a la correcta regeneración del tejido óseo durante el tiempo de curación, no ser tóxico ni carcinógeno para evitar que se liberen sustancias nocivas para la salud, ser biocompatibles para evitar que el organismo desarrolle mecanismos de rechazo, ser bioactivos para modular la actividad biológica en el tejido huésped, y, además, deben ser económicos y reproducibles para su producción a gran escala <sup>9</sup>.

Entre los materiales empleados para la fabricación de implantes se destacan las aleaciones de cobalto-cromo y las de titanio, cuyo uso es de tipo permanente, y el acero inoxidable austenítico AISI 316L, cuya aplicación es de uso temporal <sup>10</sup>. El amplio uso de este último se atribuye a sus buenas propiedades mecánicas, excelente biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Asimismo, debido a su bajo costo comparado con las demás aleaciones, es el material más contemplado en los servicios médico-quirúrgicos, permitiendo estar al alcance de la mayoría de los pacientes, incluyendo aquellos de bajos recursos económicos, hecho que lo hace más atractivo y asequible en países en vía de desarrollo como Colombia <sup>11</sup>.

Sin embargo, el uso de los implantes metálicos presenta ciertas limitaciones debido a que pueden sufrir pérdida de sus propiedades mecánicas o desgaste corrosivo en ambientes fisiológicos, dando lugar a la liberación de cationes de los elementos

---

<sup>9</sup> David F. Williams, 'On the Nature of Biomaterials', *Biomaterials*, 30.30 (2009), 5897–5909 <<http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.07.027>>; Lizarbe.

<sup>10</sup> A. Balamurugan, G. Balossier, and others, 'Electrochemical and Structural Evaluation of Functionally Graded Bioglass-Apatite Composites Electrophoretically Deposited onto Ti6Al4V Alloy', *Electrochimica Acta*, 54.4 (2009), 1192–98 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.055>>.

<sup>11</sup> V. Muthukumaran and others, 'Experimental Investigation on Corrosion and Hardness of Ion Implanted AISI 316L Stainless Steel', *Materials and Design*, 31.6 (2010), 2813–17 <<http://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.01.007>>.

aleantes, que pueden ocasionar reacciones no deseadas si se superan los límites de tolerancia en el organismo <sup>12</sup>. En este sentido, las aleaciones de Co-Cr presentan baja resistencia a la fricción, lo que puede ocasionar el aumento en la presencia de cationes Cr<sup>3+</sup>, causante de diabetes y enfermedades cardiovasculares, y Co<sup>2+</sup>, al que se le atribuye alteraciones en la estructura del ADN <sup>13</sup>. Por su parte, las aleaciones de Ti tienen baja resistencia al desgaste y, además, son susceptibles a corrosión galvánica a nivel microestructural debido a la diferencia de potencial existente entre sus fases  $\alpha$  y  $\beta$  <sup>14</sup>; en consecuencia, pueden presentar liberaciones de cationes como V<sup>5+</sup> y Al<sup>3+</sup>, a los que se les atribuye trastornos neurológicos como Alzheimer, neuropatía y Parkinson <sup>15</sup>. En cuanto al acero inoxidable, éste falla por corrosión por picadura en medios salinos y puede liberar cationes tales como Ni<sup>2+</sup>, que es un agente alergénico y carcinógeno, Mo<sup>3+</sup>, responsable de variaciones en el metabolismo del ácido úrico y que puede llegar a desarrollar artritis, y Cr<sup>3+</sup>, mencionado anteriormente <sup>16</sup>. Basado en lo anterior, se entiende la necesidad de

---

<sup>12</sup> Lizarbe.

<sup>13</sup> Detmar Beyersmann and Andrea Hartwig, 'Carcinogenic Metal Compounds: Recent Insight into Molecular and Cellular Mechanisms', *Archives of Toxicology*, 82.8 (2008), 493–512 <<http://doi.org/10.1007/s00204-008-0313-y>>; Nasab, Hassan and Sahari.

<sup>14</sup> M. Catauro and others, 'Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Bioactive Sol-Gel Coatings on Titanium Implants', *Materials Science and Engineering C*, 43 (2014), 375–82 <<http://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.044>>.

<sup>15</sup> E. Matykina and others, 'Electrochemical Anisotropy of Nanostructured Titanium for Biomedical Implants', *Electrochimica Acta*, 176.2015 (2015), 1221–32 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.128>>; Aliaksandra Sergeevna Skarabhatava and others, 'Plasma and Mitochondrial Membrane Perturbation Induced by Aluminum in Human Peripheral Blood Lymphocytes', *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31.2015 (2015), 37–44 <<http://doi.org/10.1016/j.jtemb.2015.02.002>>; V. Sáenz De Viteri and others, 'Characterization of Ti-C-N Coatings Deposited on Ti6Al4V for Biomedical Applications', *Journal of Inorganic Biochemistry*, 117 (2012), 359–66 <<http://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.09.012>>.

<sup>16</sup> Frank Witte and others, 'Degradable Biomaterials Based on Magnesium Corrosion', *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12.5–6 (2008), 63–72 <<http://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>>; Jos?? L. Burguera and Marcela Burguera, 'Molybdenum in Human Whole Blood of Adult Residents of the Merida State (Venezuela)', *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 21.3 (2007), 178–83 <<http://doi.org/10.1016/j.jtemb.2007.03.005>>; Wendy Cieslak and others, 'Highly Sensitive Measurement of Whole Blood Chromium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry', *Clinical Biochemistry*, 46.3 (2013), 266–70 <<http://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2012.10.035>>; Jytte Molin Christensen, 'Human Exposure to Toxic Metals: Factors Influencing Interpretation of Biomonitoring Results', *Science of the Total Environment*, 166.1–3 (1995), 89–135 <[http://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04478-J](http://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04478-J)>.

diseñar un recubrimiento protector sobre la superficie del implante metálico que actúe como barrera entre el material y el medio fisiológico.

Por otra parte, para el diseño de implantes ortopédicos es de gran importancia el estudio de la bioactividad, que continúa siendo un desafío para los investigadores debido a que la superficie del implante metálico posee características bioinertes, cumpliendo únicamente la función de soporte e impidiendo así la adhesión y el crecimiento celular de osteoblastos (células formadoras de hueso) <sup>17</sup>. Para solventar dicho problema, se hace necesario el desarrollo de superficies bioactivas sobre el material, que permitan la adhesión y el crecimiento celular y, por tanto, la formación del hueso.

Entre los recubrimientos más conocidos para mejorar la integración ósea se destacan la hidroxiapatita sintética (HA), el fosfato tricálcico (TCP) y los biovidrios. La HA es ampliamente utilizada como película sobre la superficie de los implantes gracias a que posee buena estabilidad química y favorece la osteointegración en ambientes fisiológicos <sup>18</sup>. El TCP es utilizado como implante ya que permite la resorción lenta y, por lo tanto, la regeneración favorable del hueso <sup>19</sup>. No obstante, tanto la HA como el TCP presentan inconvenientes tales como la susceptibilidad a falla por fatiga, cinéticas de disolución muy retardadas que ocasionan problemas de fijación del implante, y la necesidad de poseer cristalinidad para ser bioactivos, forzando a emplear elevadas temperaturas de curado que, normalmente, se encuentran entre 800 y 1400°C <sup>20</sup>. Este último hecho puede ocasionar alteración de

---

<sup>17</sup> de Groot, Wolke and Jansen; Inzunza.

<sup>18</sup> E. Mohseni, E. Zalnezhad and A. R. Bushroa, 'Comparative Investigation on the Adhesion of Hydroxyapatite Coating on Ti-6Al-4V Implant: A Review Paper', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48.2014 (2014), 238–57 <<http://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>>.

<sup>19</sup> Mangal Roy and others, 'Compositionally Graded Hydroxyapatite/Tricalcium Phosphate Coating on Ti by Laser and Induction Plasma', *Acta Biomaterialia*, 7.2 (2011), 866–73 <<http://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.09.016>>; Mangal Roy, Amit Bandyopadhyay and Susmita Bose, 'Induction Plasma Sprayed Nano Hydroxyapatite Coatings on Titanium for Orthopaedic and Dental Implants', *Surface and Coatings Technology*, 205.8–9 (2011), 2785–92 <<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.042>>.

<sup>20</sup> C. Piccirillo and others, 'Hydroxyapatite-Based Materials of Marine Origin: A Bioactivity and Sintering Study', *Materials Science and Engineering C*, 51 (2015), 309–15 <<http://doi.org/10.1016/j.msec.2015.03.020>>; Devis Bellucci and others, 'Innovative

la microestructura del sustrato metálico y, como consecuencia, cambios en sus propiedades mecánicas y electroquímicas <sup>21</sup>, <sup>22</sup>.

Es por ello que, hoy en día, la investigación sobre recubrimientos bioactivos se ha centrado en la síntesis de biovidrios. Los biovidrios son materiales cerámicos amorfos, que presentan elevada velocidad de biodegradación en fluidos fisiológicos y que son capaces de crear un enlace químico con los tejidos circundantes, permitiendo la unión íntima entre el hueso y el material, además de presentar buen comportamiento osteoconductor (habilidad de inducir la formación de apatita sobre la superficie) <sup>23</sup>. Además, a diferencia de los anteriores recubrimientos, son bioactivos en estado amorfo, reduciendo la temperatura de curado por debajo de 600°C <sup>24</sup>.

Los biovidrios contienen un elemento con estado de oxidación elevado, capaz de formar una red tridimensional infinita, que recibe el nombre de formador de red, siendo el silicio el más común. Su estructura está formada por tetraedros SiO<sub>4</sub> unidos por los vértices, presentando una disposición más abierta que facilita la incorporación de elementos conocidos como modificadores de red, donde los más

---

Hydroxyapatite/Bioactive Glass Composites Processed by Spark Plasma Sintering for Bone Tissue Repair', *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (2017), 1723–33 <<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.012>>; D Bellucci and others, 'Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate-Bioactive Glass Ternary Composites', *Ceramics International*, 40 (2014), 3805–8.

<sup>21</sup> Kapoor and others; Cao and Hench.

<sup>22</sup> Jhon Sierra Uribe and others, 'Evaluación Electroquímica de Recubrimientos de Biovidrio/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Soportados Sobre Acero Inoxidable AISI 316L y Su Relación Con El Carácter Bioactivo de Las Películas', *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35.2 (2015), 151–64.

<sup>23</sup> S. Pourhashem and A. Afshar, 'Double Layer Bioglass-Silica Coatings on 316L Stainless Steel by Sol-Gel Method', *Ceramics International*, 40.1 PART A (2014), 993–1000 <<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.096>>; Masoud Mozafari, Fathollah Moztarzadeh and Mohammadreza Tahiri, 'Investigation of the Physico-Chemical Reactivity of a Mesoporous Bioactive SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass in Simulated Body Fluid', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356.28–30 (2010), 1470–78 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.040>>.

<sup>24</sup> Durgalakshmi, Rakkesh and Balakumar; Julian R. Jones, 'Reprint of: Review of Bioactive Glass: From Hench to Hybrids', *Acta Biomaterialia*, 23.S (2015), S53–82 <<http://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.019>>.

convencionales son Ca y Na, y en menor proporción P y Mg, los cuales permiten obtener un amplio margen de composiciones de biovidrios <sup>25</sup>.

Tradicionalmente, los biovidrios se han obtenido en forma de polvo para aplicaciones en piezas de implantes y rellenos óseos. Su síntesis se ha llevado a cabo mediante la fusión de la mezcla homogénea de sus óxidos precursores a temperaturas alrededor de 1300°C que, posteriormente, son enfriados, obteniendo así biovidrios densos. El creciente interés de los polvos de biovidrio fabricados por este método comenzó en 1971, cuando *Larry Hench y colaboradores* <sup>26</sup> publicaron un trabajo con los primeros resultados provenientes de estudios durante 1969 y 1970. En éste se describió la unión del hueso con un implante de biovidrio denominado “BIOGLASS 45S5”, cuya composición molar era 46,1%SiO<sub>2</sub>-26,9%CaO-24,4%Na<sub>2</sub>O-2,6%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que se implantó en el fémur de ratas, donde se evidenció el crecimiento del hueso en la superficie del material gracias a la formación de una película policristalina de HA sobre su superficie <sup>27</sup>.

Posteriormente, en 1981, *J. Wilson y colaboradores* <sup>28</sup> demostraron que el biovidrio 45S5 era capaz de formar enlaces fuertes y estables con los tejidos conectivos blandos, así como con el hueso, observando además que, cuando el implante se inmoviliza fuertemente en un sitio subcutáneo, las fibrillas de colágeno se unían a la capa de HA en crecimiento. Asimismo, en 1999, *Oonish y colaboradores* <sup>29</sup> realizaron pruebas en conejos, comparando diferentes tipos de partículas

---

<sup>25</sup> Sadae Astrid Quiroga Pardo, 'Efecto de La Composición de Los Recubrimientos Mixtos de Biovidrio/TiO<sub>2</sub> En Sus Características Bioactivas' (Universidad Industrial de Santander, 2011); Ana Isabel Martín Barral, 'Bioactividad y Biocompatibilidad de Materiales Sol-Gel Con Contenido Constante En CaO' (Universidad Complutense de Madrid, 2005).

<sup>26</sup> L. L. Hench and others, 'Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials', *Journal of Biomedical Materials Research*, 5.6 (1971), 117–41 <<http://doi.org/10.1002/jbm.820050611>>.

<sup>27</sup> Jones; Larry L. Hench, 'Bioglass: 10 Milestones from Concept to Commerce', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432 (2016), 2–8 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.038>>.

<sup>28</sup> J Wilson and others, 'Toxicology and Biocompatibility of Bioglasses.', *Journal of Biomedical Materials Research*, 15.6 (1981), 805–17 <<http://doi.org/10.1002/jbm.820150605>>.

<sup>29</sup> H Oonishi and others, 'Quantitative Comparison of Bone Growth Behavior in Granules of Bioglass, A-W Glass-Ceramic, and Hydroxyapatite', *Journal of Biomedical Materials Research*, 51.1 (2000), 128–35 <[http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(200007\)51](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(200007)51)>.

biocerámicas del mismo tamaño, comprobando que había mayor formación de hueso en presencia de polvo de biovidrio 45S5 en comparación con la hidroxiapatita sintética u otro cerámico de calcio y fósforo.

No obstante, a pesar de los resultados alcanzados por los biovidrios fabricados por fusión, éstos presentan desventajas tales como bajo grado de porosidad, que dificulta el alojamiento de células formadoras de tejido óseo, alteración de su composición debido a que el uso de altas temperaturas puede volatilizar los componentes de fosfato que hacen parte de la composición química del hueso. Además, se ha demostrado que no presentan carácter bioactivo cuando el contenido de SiO<sub>2</sub> supera el 60% mol, debido a que la red de silicio obtenida por este método es tan compacta que dificulta el intercambio de iones Ca<sup>2+</sup> del biovidrio con iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de la solución, fenómeno necesario para la formación de HCA (hidroxiapatita carbonatada) <sup>30</sup>.

Por consiguiente, diversas investigaciones se han venido realizando con el fin de desarrollar nuevas formas de unión entre el hueso y el implante y, de esta forma, minimizar el uso de piezas de implantes y rellenos óseos fabricados con polvos de biovidrio, siendo una de ellas la síntesis de recubrimientos de carácter bioactivo sobre el metal o aleación implantable. Es así como desde la década de los noventa, la ruta sol-gel ha venido tomando gran interés en la fabricación de recubrimientos de biovidrio, gracias a que los precursores pueden reaccionar a temperaturas más bajas que por fusión para formar una red polimérica, y que permite alcanzar un amplio margen de composiciones de biovidrios con alta pureza, homogeneidad y porosidad, hechos que mejoran sus propiedades bioactivas. Adicionalmente, a diferencia de las piezas de implantes y rellenos óseos de biovidrio fabricados por

---

<sup>30</sup> Kai Zheng and others, 'Aging Time and Temperature Effects on the Structure and Bioactivity of Gel-Derived 45S5 Glass-Ceramics', *Journal of the American Ceramic Society*, 98.1 (2015), 30–38 <<http://doi.org/10.1111/jace.13258>>; Gilderman Silva Lázaro and others, 'Individual and Combined Effects of the Elements Zn, Mg and Sr on the Surface Reactivity of a SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bioglass System', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 386.2014 (2014), 19–28 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.038>>; Jones.

fusión, éstos presentan carácter bioactivo con contenidos de SiO<sub>2</sub> hasta del 90% mol<sup>31</sup>.

Los estudios acerca de los recubrimientos biovidrios sintetizados por sol-gel se han centrado en la inclusión de modificadores de red en el desarrollo de diferentes composiciones con el fin de analizar su carácter bioactivo. En este sentido, se ha demostrado que la incorporación de modificadores de red con contenido de calcio y fósforo en la composición del biovidrio aumenta la proliferación y diferenciación de osteoblastos, y la formación de una capa activa de HCA en la superficie del recubrimiento que, subsecuentemente, reacciona con el fluido fisiológico formando un gel hidratado rico en dichos elementos y que, al cristalizarse, forma una fase mineral de apatita similar a la del hueso<sup>32</sup>.

Entre las composiciones más comunes que han sido estudiadas con dichos modificadores de red (fuera del biovidrio 45S5) se encuentran la del biovidrio 58S (60%SiO<sub>2</sub>-36%CaO-4%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y la del 70S30C (70%SiO<sub>2</sub>-30%CaO), siendo esta última de gran importancia ya que se creía que los sistemas libres de fosfatos no presentaban comportamiento bioactivo. Respecto a esto último, en 2003, los trabajos de *P. Saravanapavan y colaboradores*<sup>33</sup> evidenciaron la formación de HCA en la superficie del biovidrio en los sistemas libres de fósforo después de 24h de inmersión en SBF, demostrando que la falta de este elemento no era un factor crítico ya que la superficie del biovidrio podría absorberlo del fluido corporal. Igualmente, en 2006, *I. Izquierdo-Barba y colaboradores*<sup>34</sup> desarrollaron un sistema de biovidrio

---

<sup>31</sup> M Vallet-Regi and others, 'Glasses with Medical Applications', *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 1029–42 <<http://doi.org/10.1002/ejic.200390134>>; Jones.

<sup>32</sup> Jones; J. Ma and others, 'Influence of the Sintering Temperature on the Structural Feature and Bioactivity of Sol-Gel Derived SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bioglass', *Ceramics International*, 36.6 (2010), 1911–16 <<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.017>>.

<sup>33</sup> Priya Saravanapavan and others, 'Bioactivity of Gel-Glass Powders in the CaO-SiO<sub>2</sub> System: A Comparison with Ternary (CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>) and Quaternary Glasses (SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O).', *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 66.1 (2003), 110–19 <<http://doi.org/10.1002/jbm.a.10532>>.

<sup>34</sup> I. Izquierdo-Barba and others, 'Vitreous SiO<sub>2</sub>-CaO Coatings on Ti6Al4V Alloys: Reactivity in Simulated Body Fluid versus Osteoblast Cell Culture', *Acta Biomaterialia*, 2.4 (2006), 445–55 <<http://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.02.002>>.

binario (80% mol SiO<sub>2</sub>-20% mol CaO) por sol-gel para recubrir la aleación Ti6Al4V, donde encontraron que el grado de porosidad y el espesor de los recubrimientos incrementaban con el aumento en la concentración de calcio. Además, los ensayos de bioactividad después de 15 días de inmersión en SBF y después de 24h de inmersión en cultivo celular HOS (línea celular de osteoblastos humanos) mostraron la presencia de HA en todos los casos. Asimismo, en el año 2000, A. Martínez y colaboradores<sup>35</sup> desarrollaron biovidrios binarios SiO<sub>2</sub>-CaO con contenido de calcio entre el 10 y el 50% por el método sol-gel. Su caracterización logró evidenciar áreas superficiales más grandes y tamaño de poro más pequeño a medida que se reducía el contenido de CaO. Por su parte, los ensayos de inmersión en SBF mostraron un aumento de la disolución del biovidrio en las primeras 24 horas, debido a la hidrólisis de Si-O-Ca durante la formación de HCA; además, se observó que, a mayor contenido en Ca, los biovidrios mejoraban la tasa de crecimiento de apatita.

La mayoría de los estudios mencionados anteriormente fueron desarrollados tomando como precursores de películas inorgánicas base alcóxidos de silicio o alcoxisilanos (Si(OR)<sub>4</sub>). Específicamente, el tetraetoxisilano (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS), es empleado en la síntesis de biovidrios y recubrimientos protectores frente a la corrosión, ya que presentan buen grado de adhesión con el sustrato y buena estabilidad térmica y química. Sin embargo, los recubrimientos sintetizados con estos precursores presentan tendencia al agrietamiento, impidiendo obtener películas de elevado espesor [28],<sup>36</sup>. En 2008, M.H. Fathi y A. D. Mohammadi<sup>37</sup> sintetizaron biovidrios ternarios (SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) por el método sol-gel sobre el acero inoxidable AISI 316L. Los recubrimientos obtenidos fueron homogéneos y

---

<sup>35</sup> A. Martínez, I. Izquierdo-Barba and M. Vallet-Regí, 'Bioactivity of a CaO-SiO<sub>2</sub> Binary Glasses System', *Chemistry of Materials*, 12.10 (2000), 3080-88 <<http://doi.org/10.1021/cm001107o>>.

<sup>36</sup> Duhua Wang and Gordon P. Bierwagen, 'Sol-Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection', *Progress in Organic Coatings*, 64.4 (2009), 327-38 <<http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>>; T P Chou and C Chandrasekaran, 'Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003), 321-27.

<sup>37</sup> M. H. Fathi and A. Doost Mohammadi, 'Preparation and Characterization of Sol-Gel Bioactive Glass Coating for Improvement of Biocompatibility of Human Body Implant', *Materials Science and Engineering A*, 474.1-2 (2008), 128-33 <<http://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.041>>.

libres de agrietamiento cuando no superaban los 5  $\mu\text{m}$  de espesor. Asimismo, en 2014, S. Pourhashem y A. Afshar<sup>38</sup> desarrollaron recubrimientos bicapa por sol-gel sobre el mismo acero, basados en una película interna de sílice vítrea y una película externa de biovidrio 45S5. Los ensayos electroquímicos en solución SBF a 37°C a tiempos cortos mostraron que la densidad de corriente de corrosión decreció sustancialmente comparada con la del material base, hecho que se asoció principalmente al efecto barrera de la capa interna de  $\text{SiO}_2$  que evitó el contacto del sustrato con el electrolito. Igualmente, los ensayos de inmersión en SBF mostraron que, después de 30 días hubo crecimiento de apatita en la superficie del recubrimiento; sin embargo, para tiempos prolongados de inmersión, se evidenció comportamiento corrosivo del material asociado a la presencia de imperfecciones estructurales en el recubrimiento interno de sílice vítrea, tales como poros y grietas, que permitieron la permeación del electrolito hacia el sustrato metálico. Igualmente, en estudios realizados por Sibó Shen y colaboradores<sup>39</sup> en 2015, encontraron que todos los recubrimientos de biovidrio 45S5 sintetizados por el método sol-gel y depositados sobre la superficie de aleaciones de magnesio exhibieron agrietamiento.

Debido a lo anterior, se ha impulsado el estudio de recubrimientos “híbridos de biovidrio”. Los sistemas híbridos son aquéllos que parten de precursores de películas inorgánicas y orgánicas. Los precursores de películas orgánicas son el producto del intercambio de un grupo alcóxido (OR) por un grupo funcional orgánico (R'), dando lugar, por ejemplo, a los organoalcóxidos ( $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ ), en donde R' puede ser un grupo funcional del tipo amino (APTÉS), vinilo (VTMS), metacrilato (MPS), metilo (MTÉS), epoxi (GPTMS), etc., que pueden reaccionar entre ellos y con otros grupos funcionales incrementando la estabilidad y flexibilidad de la red polimérica del gel. Estos precursores poseen temperaturas de curado incluso por

---

<sup>38</sup> Pourhashem and Afshar.

<sup>39</sup> Sibó Shen and others, '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*, 45 (2015), 166–74 <<http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.02.005>>.

debajo de 120°C y dan mayor flexibilidad a la red haciendo que la película sea menos propensa a agrietarse, logrando así aumentar la capacidad de diseñar recubrimientos con mayores espesores e incluso recubrimientos multicapa <sup>40</sup>. Sin embargo, las películas obtenidas con estos precursores no poseen buena adherencia con el material base <sup>41</sup>.

El desarrollo de recubrimientos híbridos permite combinar el buen grado de adhesión y resistencia del componente inorgánico, con la resistencia al agrietamiento y posibilidad de desarrollar recubrimientos multicapa del precursor orgánico, todo ello con el fin de poder diseñar recubrimientos barrera protectores contra la corrosión y, teniendo en cuenta que estos sistemas son, en general, base sílice, obtener adicionalmente recubrimientos de biovidrio libres de agrietamiento.

En este sentido, entre los trabajos realizados con recubrimientos híbridos barrera-biovidrio se encuentra el desarrollado por S.A. Omar y colaboradores <sup>42</sup> en 2016. En este estudio fueron sintetizados recubrimientos multicapa barrera-biovidrio, conformados por una capa interna de película híbrida protectora base TEOS-MTES y una película externa inorgánica (no híbrida) de biovidrio 58S, sobre el acero inoxidable AISI 316L. Su evaluación mostró que los recubrimientos mejoraron significativamente la resistencia a la corrosión en solución simulada SBF. Sin embargo, en este trabajo, no se llevaron a cabo estudios de bioactividad, por lo que,

---

<sup>40</sup> M.J. Juan-Díaz and others, 'Development of Hybrid Sol-Gel Coatings for the Improvement of Metallic Biomaterials Performance', *Progress in Organic Coatings*, 96 (2016), 42–51 <[http://doi.org/10.1016/S0300-9440\(15\)00078-8](http://doi.org/10.1016/S0300-9440(15)00078-8)>; Jones.

<sup>41</sup> Shunxing Zheng and Jinhuan Li, 'Inorganic-Organic Sol Gel Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metals', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54.2 (2010), 174–87 <<http://doi.org/10.1007/s10971-010-2173-1>>; T. P. Chou and others, 'Organic-Inorganic Sol-Gel Coating for Corrosion Protection of Stainless Steel', *Journal of Materials Science Letters*, 21.3 (2002), 251–55 <<http://doi.org/10.1023/A:1014733413682>>; Jianye Wen and Garth L Wilkes, 'Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach', *Chemistry of Materials*, 8.8 (1996), 1667–81 <<http://doi.org/10.1021/cm9601143>>.

<sup>42</sup> S.A. Omar, J. Ballarre and S.M. Ceré, 'Protection and Functionalization of AISI 316L Stainless Steel for Orthopedic Implants: Hybrid Coating and Sol Gel Glasses by Spray to Promote Bioactivity', *Electrochimica Acta*, 2016 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.051>>.

aún quedan muchas incógnitas por resolver sobre este tipo de sistemas, lo que acrecienta el interés de muchos investigadores.

Actualmente, dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), se han obtenido resultados prometedores en el desarrollo de recubrimientos híbridos bicapa barrera-biovidrio basados en el sistema TEOS-GPTMS sobre el acero inoxidable AISI 316L y la aleación de magnesio Elektron 21. El precursor orgánico 3-glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) es uno de los más usados para aumentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sol-gel ya que origina estructuras hidrofóbicas debido a la presencia del grupo epoxi. Por otra parte, la presencia de dicho grupo funcional en las películas híbridas favorece la formación de canales y cavidades porosas, que permiten el dopaje con especies con funciones específicas, tales como inhibidores de corrosión <sup>43</sup>, vitaminas <sup>44</sup>, fármacos <sup>45</sup> y especies modificadoras de red como calcio, éste último interesante desde el punto de vista de la bioactividad <sup>46</sup>. En este sentido, los trabajos desarrollados dentro del grupo de investigación (recubrimientos barrera-biovidrios base TEOS-GPTMS), mencionados anteriormente, demostraron que la adición de especies modificadores de red, como calcio y magnesio, favorecieron el comportamiento bioactivo de los recubrimientos, gracias a que dichos elementos permiten la interacción con la

---

<sup>43</sup> A. F. Galio and others, 'Inhibitor-Doped Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of Magnesium Alloy AZ31', *Surface and Coatings Technology*, 204.9–10 (2010), 1479–86 <<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.067>>.

<sup>44</sup> Zhijian Wu and others, 'Effects of Surface Coating on the Controlled Release of Vitamin B1 from Mesoporous Silica Tablets', *Journal of Controlled Release*, 119.2 (2007), 215–21 <<http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2007.03.001>>.

<sup>45</sup> Fumio Kurayama and others, 'Facile Method for Preparing Organic/Inorganic Hybrid Capsules Using Amino-Functional Silane Coupling Agent in Aqueous Media', *Journal of Colloid and Interface Science*, 349.1 (2010), 70–76 <<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.039>>.

<sup>46</sup> Carlos Hernández and others, 'Síntesis, Caracterización y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Porosos Sol-Gel Dopados Con Acetato de Cerio Sobre La Aleación de Magnesio WE54-AE', *Iteckne*, 10 (2013), 249–58; Laura Rueda, Carlos A. Hernández-Barrios, Fernando Viejo, Ana E. Coy and Mario Aparicio, 'Evaluación de Recubrimientos Híbridos Dopados Con Sales de Calcio Para Mejorar La Bioactividad de Aleaciones de Magnesio', *Revista Colombiana de Materiales*, 5 (2014), 208–14 <<http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>>.

solución fisiológica (SBF), dando lugar a la formación, precipitación y proliferación de apatita biológica sobre su superficie <sup>47</sup>.

Por otra parte, con respecto al recubrimiento barrera, dentro del mismo grupo de investigación se han desarrollado recientemente trabajos usando sistemas híbridos TEOS-GPTMS sobre los aceros inoxidable 316L y BioDur 108, la aleación de titanio Ti6Al4V y la aleación de aluminio AA2050-T8. Se mostró que los recubrimientos presentaban morfologías uniformes y libres de agrietamiento, alcanzando espesores hasta de 4µm, así como de buena adherencia al sustrato metálico. Además, los ensayos electroquímicos evidenciaron una disminución de las densidades de corriente de corrosión de los recubrimientos, entre 1 y 3 órdenes de magnitud menor que el sustrato metálico respectivo. Es de resaltar que, dichos resultados se han logrado gracias al estudio y optimización de diferentes variables, tanto en la síntesis de los soles, como en la deposición de los mismos, en el efecto que tienen sobre la calidad de los recubrimientos. En este sentido, uno de los parámetros de mayor interés estudiado recientemente fue el efecto de la relación ácido acético-ácido nítrico (AcOH:HNO<sub>3</sub>) como catalizador/estabilizante en el proceso de síntesis de los soles barrera. Los resultados han permitido obtener soles más estables en el tiempo sin comprometer la homogeneidad y continuidad de los recubrimientos, y el efecto en la deposición de múltiples capas barrera (hasta 10 capas) ha permitido observar un incremento en el espesor de los mismos con el aumento del número de capas depositadas sin presencia de agrietamiento <sup>48</sup>.

---

<sup>47</sup> Y T Caballero, F. Viejo and A. E. Coy, 'Desarrollo de Recubrimientos Híbridos Base TEOS-GPTMS Barrera-Biomiméticos Depositados Sobre El Acero Inoxidable AISI-316L' (Universidad Industrial de Santander, 2017); Laura Rueda, Carlos A. Hernández-Barrios, Fernando Viejo, Ana E. Coy, Jadra Mosa, and others, '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; Nicole C. Rivera and others, 'Desarrollo y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Barrera-Bioactivo Con Sales de Calcio Sobre El Acero Inoxidable AISI 316L' (Universidad Industrial de Santander, 2015) <<http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>>.

<sup>48</sup> Caballero, Viejo and Coy; Érika N. Remolina, 'Síntesis, Caracterización y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Dopados Con Sales de Cerio Para La Protección Contra La Corrosión de Aleación Al-Cu-Li AA2050-T8' (Universidad Industrial de Santander, 2014); María P González and others, 'Influencia Del Número de Películas Depositadas de Recubrimientos Sol-Gel

Sin embargo, hasta la fecha, no se ha tenido la oportunidad de evaluar la influencia del tratamiento térmico aplicado a los recubrimientos depositados, de manera que permita identificar cuál es el efecto de las variables temperatura y tiempo de tratamiento térmico sobre las propiedades protectoras de los recubrimientos barrera. Este factor se presenta como importante ya que, como varios autores defienden, al incrementar las condiciones del tratamiento térmico aplicado a recubrimientos base sílice, mejora la reticulación de la red polimérica, disminuyendo su reactividad química debido a la conversión de silanol (Si-OH), producto de las reacciones de hidrólisis, a siloxano (Si-O-Si), mediante reacciones de condensación, que conlleva a la formación de una red más densa y/o menos porosa y con menor número de defectos estructurales, mejorando así las propiedades protectoras contra la corrosión del sustrato metálico <sup>49</sup>.

---

Base TEOS-GPTMS En El Desempeño Frente a La Corrosión Del Acero AISI 316L' (Universidad Industrial de Santander, 2017); Juan A Rodríguez, Fernando Viejo and Ana E. Coy, 'Diseño de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Base TEOS-GPTMS Para La Protección Contra La Corrosión Del Acero Inoxidable BioDur 108 de Potencial Aplicación En La Fabricación de Implantes Ortopédicos' (Universidad Industrial de Santander, 2016).

<sup>49</sup> A. Franquet and others, 'Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of Non-Functional Thin Organosilane Layers on Aluminium', *Electrochimica Acta*, 48.9 SPEC. (2003), 1245–55 <[http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00832-0](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00832-0)>; Juan-Díaz and others; F Ansari, R Naderi and C Dehghanian, 'Study on the Protective Function of Cloisite Incorporated Silane Sol-Gel Coatings Cured at Different Conditions', *Applied Clay Science*, 114 (2015), 93–102 <<http://doi.org/10.1016/j.clay.2008.06.003>>; A. Franquet, H. Terryn and J. Vereecken, 'IRSE Study on Effect of Thermal Curing on the Chemistry and Thickness of Organosilane Films Coated on Aluminium', *Applied Surface Science*, 211.1–4 (2003), 259–69 <[http://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00258-7](http://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00258-7)>; Guirong Pan, Dale W. Schaefer and Jan Ilavsky, 'Morphology and Water Barrier Properties of Organosilane Films: The Effect of Curing Temperature', *Journal of Colloid and Interface Science*, 302.1 (2006), 287–93 <<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.031>>; Sandra Raquel Kunst and others, 'Effect of Curing Temperature and Architectural (Monolayer and Bilayer) of Hybrid Films Modified with Polyethylene Glycol for the Corrosion Protection on Tinfoil', *Materials Research*, 17.4 (2014), 1071–81 <<http://doi.org/10.1590/1516-1439.284614>>.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar recubrimientos híbridos multicapa barrera-biovidrio base TEOS-GPTMS sobre el acero inoxidable AISI 316L con potencial aplicación en implantes ortopédicos.

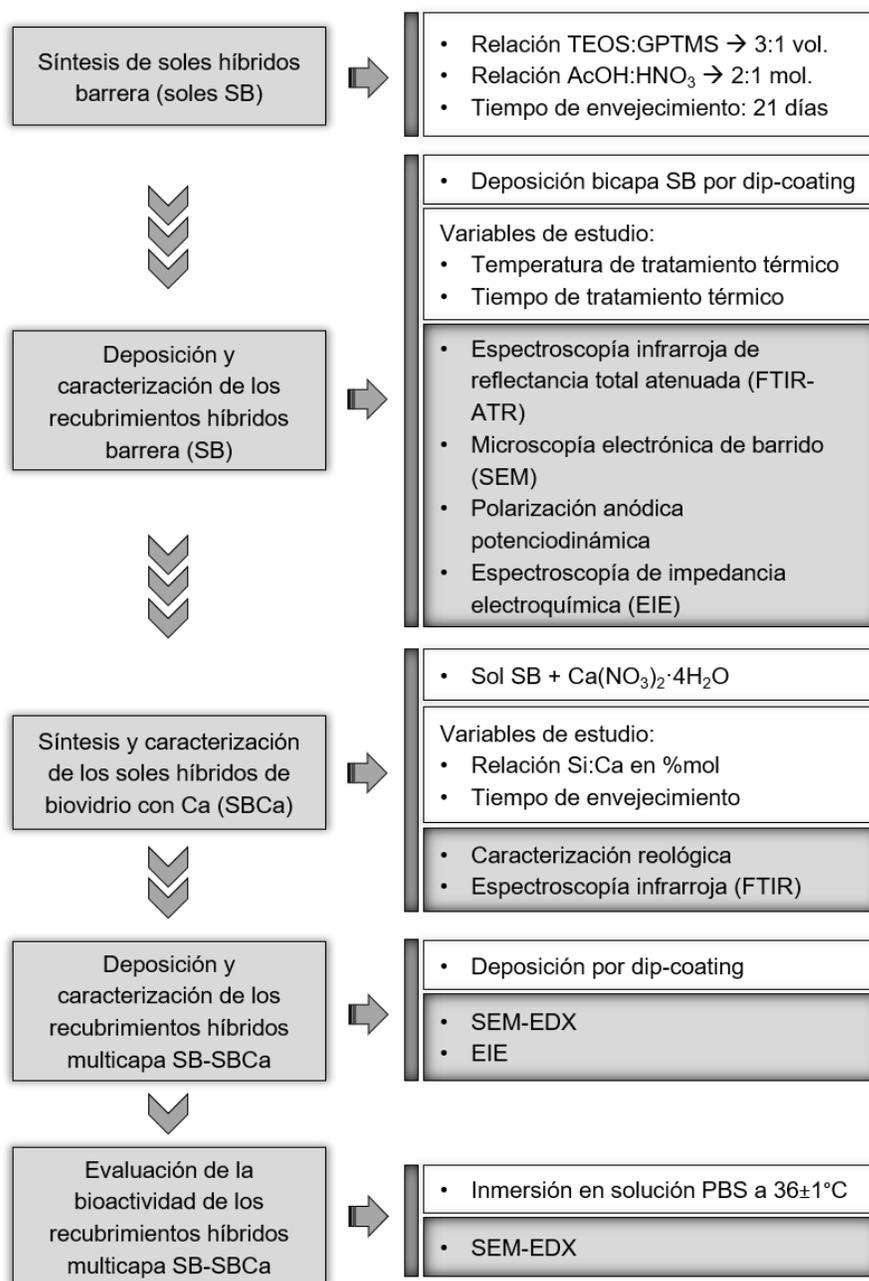
### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analizar el efecto de la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico en la uniformidad, morfología y comportamiento protector contra la corrosión de los recubrimientos barrera sintetizados.
- Analizar el efecto de la inclusión de calcio como elemento modificador de red en la síntesis de soles híbridos de biovidrio base TEOS-GPTMS.
- Caracterizar el efecto de dicho elemento en la uniformidad, composición y morfología de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles sintetizados.
- Evaluar la habilidad de formación de apatitas de los recubrimientos híbridos multicapa barrera-biovidrio en fluidos fisiológicos simulados acelulares.

### 3. METODOLOGÍA

En la Figura 1 se muestra el diagrama metodológico llevado a cabo durante la investigación.

Figura 1. Esquema de las actividades llevadas a cabo durante la investigación.



### 3.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

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

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

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,026	0,480	1,700	0,034	0,002	16,900	10,100	2,040	0,040	Balance

### 3.2. SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS BARRERA (SB)

Los soles híbridos barrera se sintetizaron a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas orgánicas 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTMS). Las proporciones molares empleadas derivan de resultados previos obtenidos por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT), en el cual se fijaron las relaciones TEOS:GPTMS de 3:1, empleando etanol como solvente <sup>50</sup>. Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución acuosa de ácido acético:ácido nítrico (AcOH:HNO<sub>3</sub>) de 2:1 en mol, empleados como agente estabilizante/catalizador para dar inicio a la reacciones de hidrólisis y condensación. Finalmente, el sol se dejó evolucionar un tiempo de envejecimiento de 21 días antes de realizar la deposición de los recubrimientos <sup>51</sup>.

---

<sup>50</sup> Carlos A. Hernández-Barrios, C A Cuao, and others, 'Effect of the Catalyst Concentration, the Immersion Time and the Aging Time on the Morphology, Composition and Corrosion Performance of TEOS-GPTMS Sol-Gel Coatings Deposited on the AZ31 Magnesium Alloy', *Surface and Coatings Technology*, 325 (2017), 257–69.

<sup>51</sup> Caballero, Viejo and Coy.

### **3.3. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA (SB)**

**3.3.1. Deposición de los recubrimientos SB.** Previo a la deposición de los recubrimientos SB, el material base se desbastó con papel abrasivo hasta una granulometría P1200 y se limpió con etanol y aire caliente. Para realizar la deposición de los recubrimientos bicapa se empleó la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 2 mm/s, dejando el material base sumergido durante 2 minutos para garantizar la adhesión de la película, mientras que, el tiempo entre inmersiones de la muestra fue de 1 minuto. Posteriormente, los recubrimientos fueron tratados térmicamente a diferentes temperaturas (60, 80, 105 y 120°C) y tiempos (2, 4, 8 y 24 horas) con objeto de evaluar su influencia en la calidad y desempeño del recubrimiento obtenido.

**3.3.2. Caracterización química y microestructural de los recubrimientos SB.** Para determinar el grado de condensación de la red y la composición química, los recubrimientos SB fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) con el equipo NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Scientific. Por su parte, la homogeneidad y la morfología de los recubrimientos se analizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), usando el microscopio Quanta 650 FEG ambiental, que se encuentra equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y la obtención de imágenes por electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE).

**3.3.3. Caracterización electroquímica de los recubrimientos SB.** Para evaluar el comportamiento electroquímico que presentan los recubrimientos frente a la corrosión se realizaron ensayos de polarización anódica potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica. Para ello se empleó el potenciostato galvanostato METROHM AUTOLAB PGSTAT302N, conectado a una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar, que contaba con un área de exposición de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  para cada ensayo. La solución usada como medio electrolítico fue PBS (phosphate buffered saline), a  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ , que simula los fluidos fisiológicos <sup>52</sup>.

**3.3.3.1. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.** Se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde  $-100 \text{ mV}$  hasta  $2000 \text{ mV}$  (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de  $0,3 \text{ mV/s}$  y una densidad de corriente límite de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , para un tiempo de estabilización del sistema de una hora. En este proceso se obtuvieron los parámetros característicos de un proceso de corrosión: potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), potencial de picadura ( $E_{\text{pic}}$ ), e intervalo de protección ( $E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$ ).

**3.3.3.2. Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).** Para la evaluación de la resistencia por EIE se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre  $30 \text{ kHz}$  y  $0,01 \text{ Hz}$  con una amplitud de  $10 \text{ mV}$ , tomando 15 datos por década y midiendo el OCP de manera previa a cada ensayo. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo por un periodo máximo de 8 horas. El análisis de los espectros se realizó mediante la simulación del proceso por circuitos equivalentes utilizando el software SAI – Zview 3.0.

Finalmente, las muestras evaluadas por EIE fueron examinadas posteriormente mediante SEM-EDX utilizando el equipo mencionado en el numeral 3.3.2, con el fin

---

<sup>52</sup> G. Owens and others, 'Sol-Gel Based Materials for Biomedical Applications', *Progress in Material Science*, 77 (2016), 1–79 <<http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>>.

de analizar el estado superficial de los recubrimientos después de ser expuestos al medio fisiológico.

### **3.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS DE BIOVIDRIO CON CALCIO (SBCa)**

**3.4.1. Síntesis de los soles híbridos de biovidrio SBCa.** Para la preparación de los soles híbridos de biovidrio SBCa se usaron las mismas condiciones descritas para los soles SB (numeral 3.2), adicionando gradualmente nitrato de calcio tetrahidratado,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , como sal dopante para obtener sistemas del tipo  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ , modificando el contenido de Ca entre el 10 y 40 %mol de acuerdo con la Tabla 2<sup>53</sup>. Asimismo, se tuvo como variable de estudio el tiempo de envejecimiento de los soles hasta por 14 días.

Tabla 2. Composición de los soles híbridos de biovidrio SBCa sintetizados.

<b>SBCa</b>	<b>Si [%mol]</b>	<b>Ca [%mol]</b>
90S10C	90	10
80S20C	80	20
70S30C	70	30
60S40C	60	40

---

<sup>53</sup> Cao and Hench.

**3.4.2. Caracterización de los soles híbridos de biovidrio SBCa.** En cuanto a la caracterización de los soles SBCa, se realizó un seguimiento de la polimerización de los mismos mediante ensayos reológicos en función del tiempo de envejecimiento, empleando el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0, realizando medidas por duplicado. Además, se estudió el avance de los procesos de hidrólisis y condensación para los soles mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando el equipo SHIMADZU modelo 84005.

### **3.5. DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA BARRERA-BIOVIDRIO (SB-SBCa)**

**3.5.1. Deposición de los recubrimientos SB-SBCa.** Previo a la deposición de los soles SBCa, se depositaron 2 capas del sol SB, empleando el mismo método y condiciones de inmersión-extracción de los soles barrera (numeral 3.3.1). En cuanto al tratamiento térmico utilizado en el recubrimiento multicapa SB-SBCa, se escogió en base al mejor resultado protector obtenido para los recubrimientos SB. Por otro lado, se seleccionaron como variables de estudio el tiempo de envejecimiento de los soles SBCa y las relaciones molares estudiadas en la caracterización de los mismos.

**3.5.2. Caracterización de los recubrimientos SB-SBCa.** Se evaluó la morfología y homogeneidad de los recubrimientos mediante SEM-EDX y el comportamiento electroquímico a través de ensayos de impedancia electroquímica (EIE) en solución PBS bajo las mismas condiciones que para los recubrimientos barrera (numeral 3.3.3), empleando los equipos mencionados en la sección 3.3. Además, las muestras evaluadas por EIE fueron examinadas posteriormente mediante SEM-EDX para analizar el estado superficial de los recubrimientos después de ser expuestos al medio fisiológico.

**3.5.3. Evaluación de la bioactividad *in vitro* de los recubrimientos SB-SBCa.** La bioactividad de los recubrimientos se evaluó mediante ensayos de inmersión en solución PBS  $36\pm 1^{\circ}\text{C}$  y durante 7 días. Posteriormente, las muestras fueron analizadas superficialmente mediante SEM-EDX con el fin de evaluar la formación de apatitas sobre su superficie.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA (SB)

**4.1.1. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).** En la Figura 2 se muestra el análisis IR superficial de los recubrimientos sometidos a diferentes condiciones de tratamiento térmico respecto al espectro IR del sol con que fueron sintetizados. Se observan las bandas a  $3400$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  que indican la deformación y flexión de los enlaces O-H pertenecientes al silanol (Si-OH), agua y etanol, que presentan menor intensidad relativa en comparación con el espectro IR del sol <sup>54</sup>. Asimismo, se evidencia una banda ubicada entre  $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H de los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) pertenecientes a los precursores TEOS y GPTMS, las cuales también muestran menor intensidad respecto al sol <sup>55</sup>. Por su parte, el análisis en la región comprendida entre  $1250$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  muestra las vibraciones de los enlaces entorno al átomo de silicio, donde se resalta la banda a  $1050\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a los enlaces Si-O-Si (Figura 2(c y d)), asociados a la formación y riqueza en  $\text{SiO}_2$  <sup>56</sup>. Igualmente, se aprecian bandas a  $570$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con la vibración de la estructura  $\text{SiO}_4$  atribuidas a la aparición de cadenas poliméricas como resultado del avance de la condensación de la red híbrida <sup>57</sup>.

Es de resaltar que las bandas pertenecientes a los enlaces O-H y C-H mencionadas inicialmente, disminuyen en intensidad relativa a medida que aumentan el tiempo y la temperatura en el tratamiento térmico utilizado, debido a que dicho aumento

---

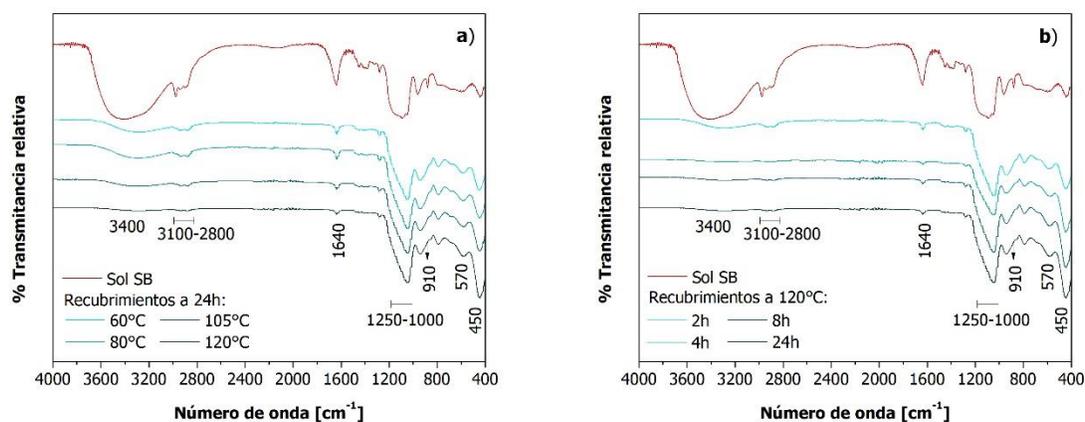
<sup>54</sup> C Araujo-Andrade and others, 'Análisis de Las Reacciones de Hidrólisis y Condensación En Muestras de Sílica Xerogeles Usando Espectroscopía Infrarroja', *Revista Mexicana de Física*, 46.6 (2000), 593–97; Stanislaw Penczek and others, 'Living Ring-Opening Polymerizations of Heterocyclic Monomers', *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32 (2007), 247–82 <<http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.002>>; P. Kubisa and S. Penczek, 'Cationic Activated Monomer Polymerization of Heterocyclic Monomers', *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 24.10 (1999), 1409–37 <[http://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00028-3](http://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00028-3)>.

<sup>55</sup> Hernández-Barrios, Cuao, and others.

incrementa el grado de condensación de la red, el cual se puede evidenciar analizando el incremento en intensidad de las bandas del SiO<sub>2</sub> y de la estructura SiO<sub>4</sub>.

Finalmente, en la Figura 2(c y d) se destaca la ausencia de la banda a 910 cm<sup>-1</sup>, tanto en el sol barrera como en los recubrimientos, relacionada con la presencia del anillo epoxi del precursor GPTMS. Esto se debe a que el empleo de ácido nítrico en la síntesis del sol disminuye el pH, generando una apertura del anillo durante el tiempo de envejecimiento<sup>58</sup>, y que se favorece, además, con el incremento del tiempo y la temperatura del tratamiento térmico en los recubrimientos durante el proceso de curado, hecho que se encuentra en concordancia con lo resaltado por algunos autores<sup>59</sup>.

Figura 2. Evolución de espectros ATR de los recubrimientos a diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento térmico con respecto al espectro IR del sol: a) y b) Espectro general; c) y d) Región 850-1250 cm<sup>-1</sup>.

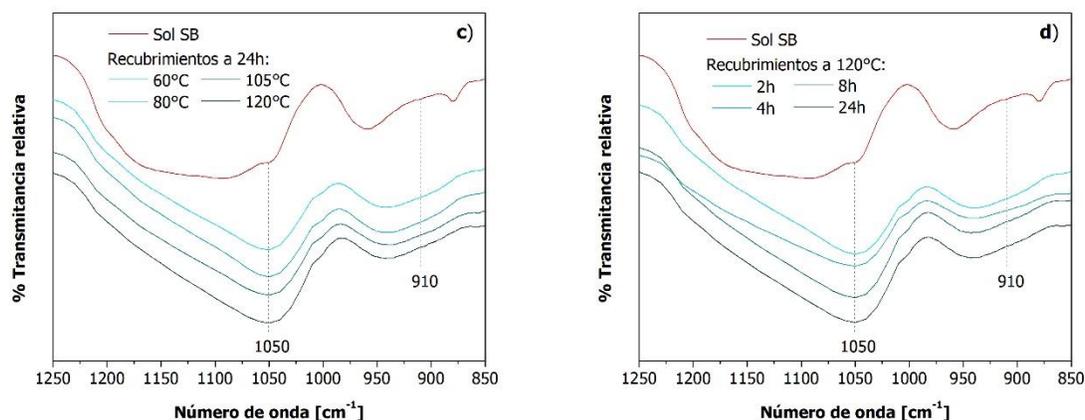


<sup>56</sup> Giuseppe Rosace, Emanuela Guido, Claudio Colleoni, Marco Bruciale, Elpida Piperopoulos, Candida Milone and Maria Rosaria, 'Sensors and Actuators B: Chemical Halochromic Resorufin-GPTMS Hybrid Sol-Gel: Chemical-Physical Properties and Use as PH Sensor Fabric Coating', *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 241 (2017), 85–95 <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.038>>; Caballero, Viejo and Coy.

<sup>57</sup> Remolina.

<sup>58</sup> Caballero, Viejo and Coy.

<sup>59</sup> Plinio Innocenzi, Tongjit Kidchob and Toshinobu Yoko, 'Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Materials Based on Epoxy-Amine Systems', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35 (2005), 225–35 <<http://doi.org/10.1007/s10971-005-2290-4>>; Hernández-Barrios, Cuao, and others.



Con base en los resultados anteriores se propone el esquema mostrado en la Figura 3 que muestra el posible mecanismo de hidrólisis y condensación (entrecruzamiento de los precursores) de la red híbrida cuando se lleva a cabo el tratamiento térmico de los recubrimientos. Es de resaltar que el proceso mostrado ocurre de manera simultánea y para cualquier combinación de tiempo-temperatura en el tratamiento, en mayor o menor intensidad de acuerdo con el tratamiento empleado. Cabe mencionar que el mecanismo propuesto toma como base el planteado por otros autores, al que se le realizaron ciertas modificaciones, incluyendo algunos detalles adicionales <sup>60</sup>.

En la Figura 3(a) se muestra el proceso de hidrólisis de los precursores TEOS y GPTMS en presencia de ácido acético y ácido nítrico. Esta etapa se lleva a cabo durante el tiempo de envejecimiento del sol barrera y es de gran importancia, principalmente para el GPTMS, ya que permite la apertura del anillo epoxi desde los primeros días de envejecimiento tal y como se logró evidenciar en el espectro IR del sol SB (ausencia de la banda a  $910\text{ cm}^{-1}$ ). De igual manera, en la Figura 3(b) se presenta el proceso de condensación de la red híbrida, donde se asume la presencia de solvente (agua y etanol) libre en la red después del tiempo de envejecimiento, producto de las reacciones de hidrólisis y condensación y de su

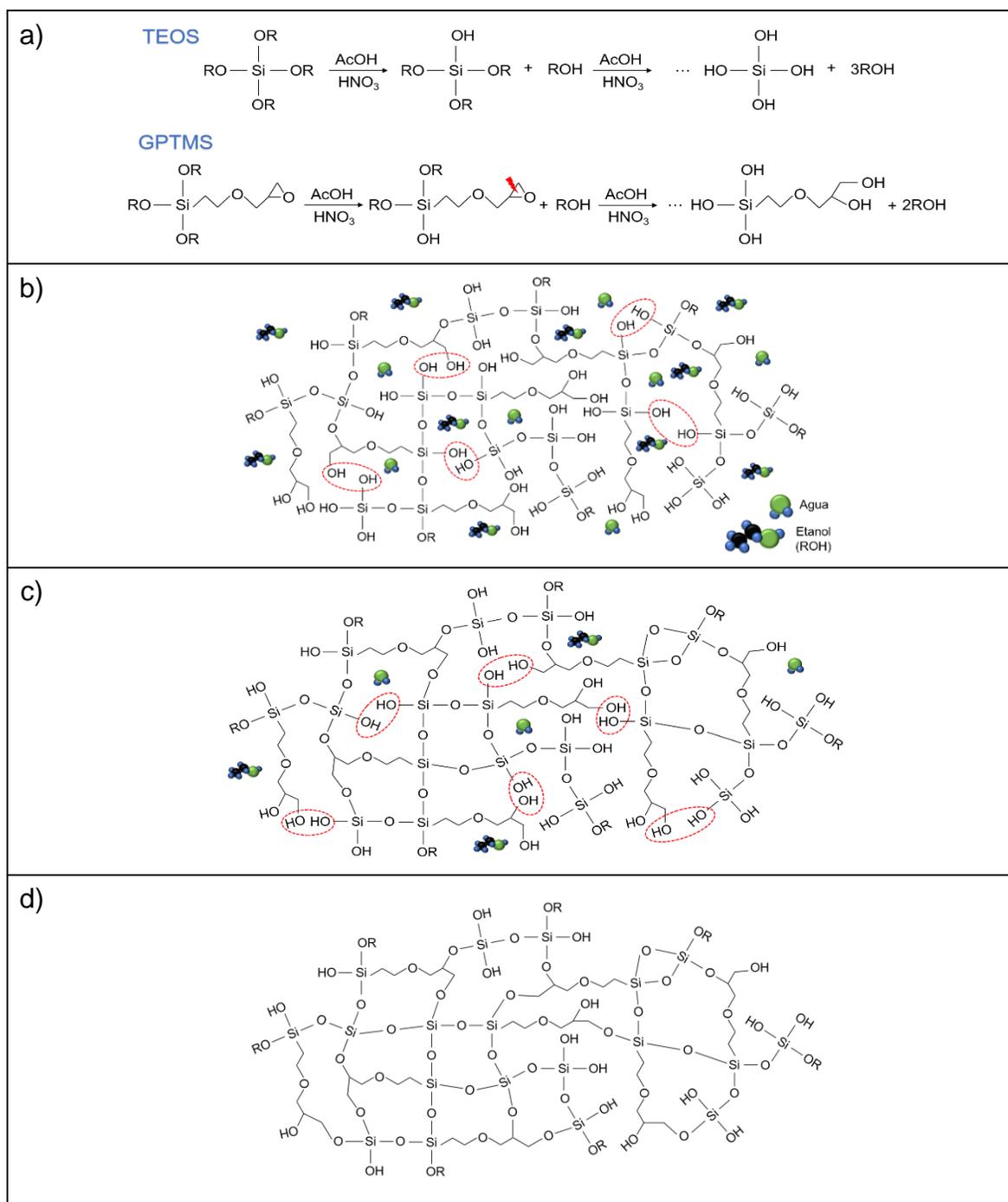
<sup>60</sup> Caballero, Viejo and Coy.

mismo uso durante la síntesis del sol, que se correlaciona con las bandas observadas de los enlaces O-H en el espectro IR del sol.

Posterior a la deposición del sol para la obtención de los recubrimientos, y una vez se inician los diferentes tratamientos térmicos, en la Figura 3(c) se muestra el avance en el proceso de consolidación de la red polimérica híbrida sobre la superficie del material base, destacándose tres fenómenos importantes a medida que se incrementan el tiempo y la temperatura del tratamiento: i) avance en la evaporación del solvente libre, hecho evidenciado en el comportamiento de las bandas de vibración de los enlaces O-H en el espectro IR de los recubrimientos; ii) la condensación entre grupos hidroxilo que permite el entrecruzamiento de la red polimérica, y se puede asociar al aumento en la intensidad relativa de las bandas a  $570$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  y la desaparición progresiva de las bandas correspondientes a los enlaces C-H de los precursores mostrado en el análisis IR, y iii) avance en la conformación de una red más rica en enlaces Si-O-Si que coincide con el aumento en la intensidad relativa de la banda ubicada a  $1050\text{ cm}^{-1}$  vista en el análisis IR.

Finalmente, en la Figura 3(d) se muestra una posible representación de la red híbrida final de los recubrimientos, donde se resalta que, a pesar del tratamiento térmico persisten grupos silanol sin condensar, los cuales podrían generar ciertos defectos estructurales.

Figura 3. Mecanismo de condensación de los recubrimientos barrera durante el tratamiento térmico (adaptado de <sup>61</sup>).



<sup>61</sup> Caballero, Viejo and Coy.

**4.1.2. Microscopía electrónica de barrido.** En la Figura 4 se muestran las micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos barrera (SB) obtenidos sobre el acero inoxidable 316L bajo diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento térmico. Es posible observar que, de manera general, todos los recubrimientos presentan una apariencia superficial homogénea, uniforme y sin presencia de agrietamiento. Este resultado es producto del avance de las reacciones de hidrólisis y condensación que favorecen la mojabilidad y adhesión del recubrimiento <sup>62</sup>. Por otro lado, cabe resaltar que aparentemente no se presentan diferencias morfológicas notables entre los recubrimientos obtenidos bajo las distintas condiciones del tratamiento térmico, lo que puede indicar que cualquier modificación que pueda suceder en el recubrimiento por efecto del tratamiento, debe estar relacionado con cambios composicionales de la red, que conducen a la variación de su estructura interna y la desaparición o aparición de defectos en la misma a escala nanométrica.

Por otra parte, en la Figura 5 se presenta como muestra representativa la micrografía electrónica transversal del recubrimiento SB tratado térmicamente a 24h y 120°C, en donde se puede observar que el recubrimiento es uniforme, sin presencia de grietas, y que el espesor se encuentra alrededor de 1 µm sin presentar variaciones significativas. Es de aclarar que, al igual que las micrografías superficiales, las transversales no presentaron cambios significativos que puedan indicar alguna modificación morfológica dependiendo del tratamiento térmico utilizado, por lo que se decidió mostrar sólo una condición como representación general.

---

<sup>62</sup> H. Adelhani, S. Nasoodi and A. H. Jafari, 'Corrosion Protection Properties of Silica Coatings Formed by Sol-Gel Method on Al: The Effects of Acidity, Withdrawal Speed, and Annealing Temperature', *Progress in Organic Coatings*, 77.1 (2014), 142–45 <<http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.011>>.

Figura 4. Micrografías electrónicas superficiales a 400x de los recubrimientos SB obtenidos bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico.

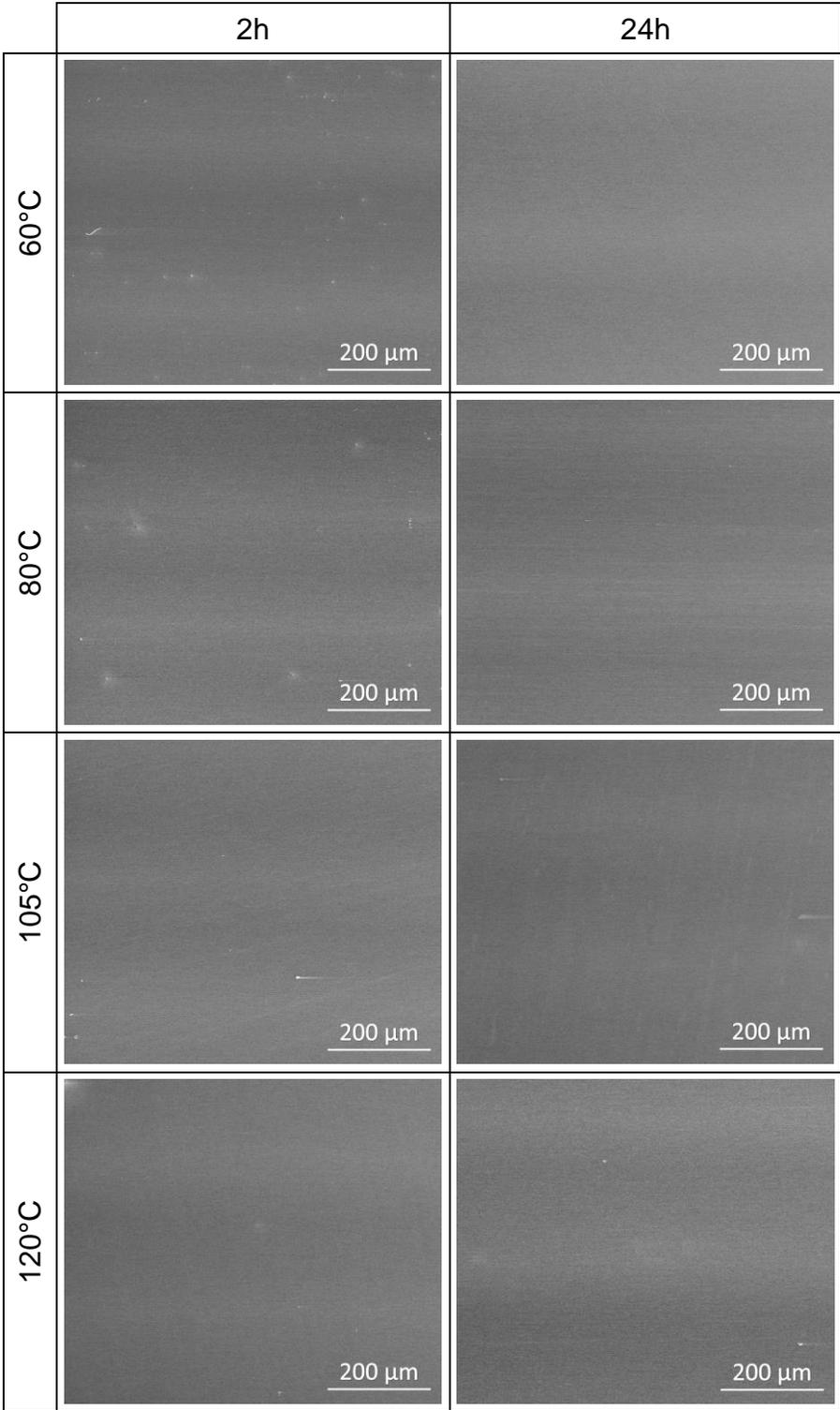
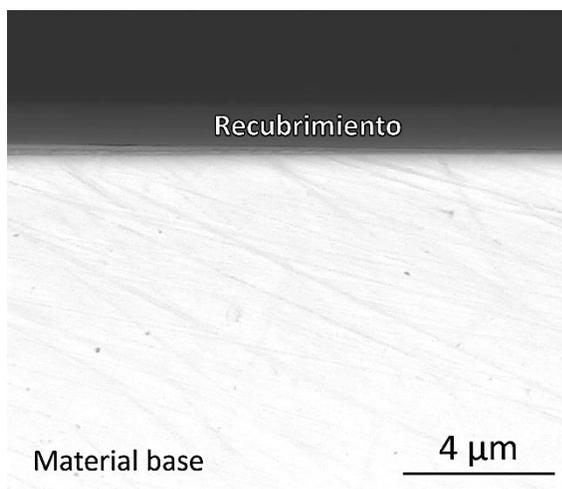


Figura 5. Micrografía electrónica transversal a 20.000x del recubrimiento barrera después de tratamiento térmico a 120°C por 24 horas.

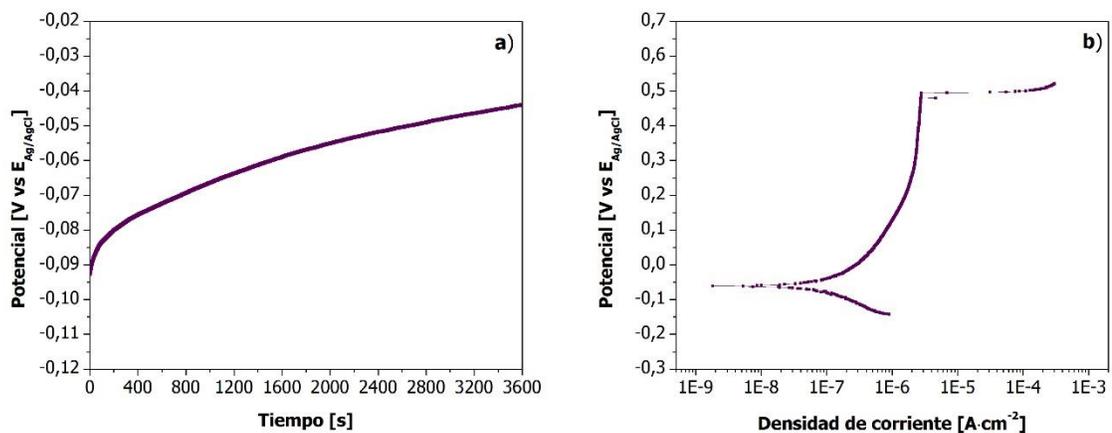


#### **4.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS BARRERA**

Con base en los resultados anteriores, y con el fin de comprender mejor el efecto de los tratamientos térmicos en las propiedades protectoras de los recubrimientos sintetizados, se realizó la caracterización electroquímica de los mismos, ya que dicho estudio es, en principio, lo suficientemente sensible para poder diferenciar los recubrimientos en función de la calidad de los mismos, asociado a la formación de una red con menor o mayor número de defectos estructurales. Los resultados obtenidos además podrían permitir correlacionar el comportamiento protector de los recubrimientos con la variación en la composición química observada en el estudio realizado por FTIR mostrado con anterioridad.

**4.2.1. Polarización anódica potenciodinámica.** En la Figura 6 se muestra la curva de potencial de circuito abierto (OCP) y de polarización anódica potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 316L después de una hora de inmersión en solución simulada PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ . La evolución del OCP durante la primera hora de inmersión permite observar que el material incrementa su potencial hacia valores más nobles, resultado de la presencia de la capa protectora característica de este tipo de acero, manteniéndose estable durante el tiempo de inmersión y alcanzando finalmente un valor de  $-50\text{ mV}$ . Por su parte, en la curva de polarización es posible apreciar que el material presenta una densidad de corriente de corrosión de  $2,0\text{E}-07\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y una región de pasivación definida por los potenciales de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y picadura ( $E_{\text{pic}}$ ) con valores de  $-50$  y  $500\text{ mV}$  respectivamente, valores típicos para este tipo de acero <sup>63</sup>.

Figura 6. Curva de OCP y polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI 316L después de inmersión en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$  por 1h.

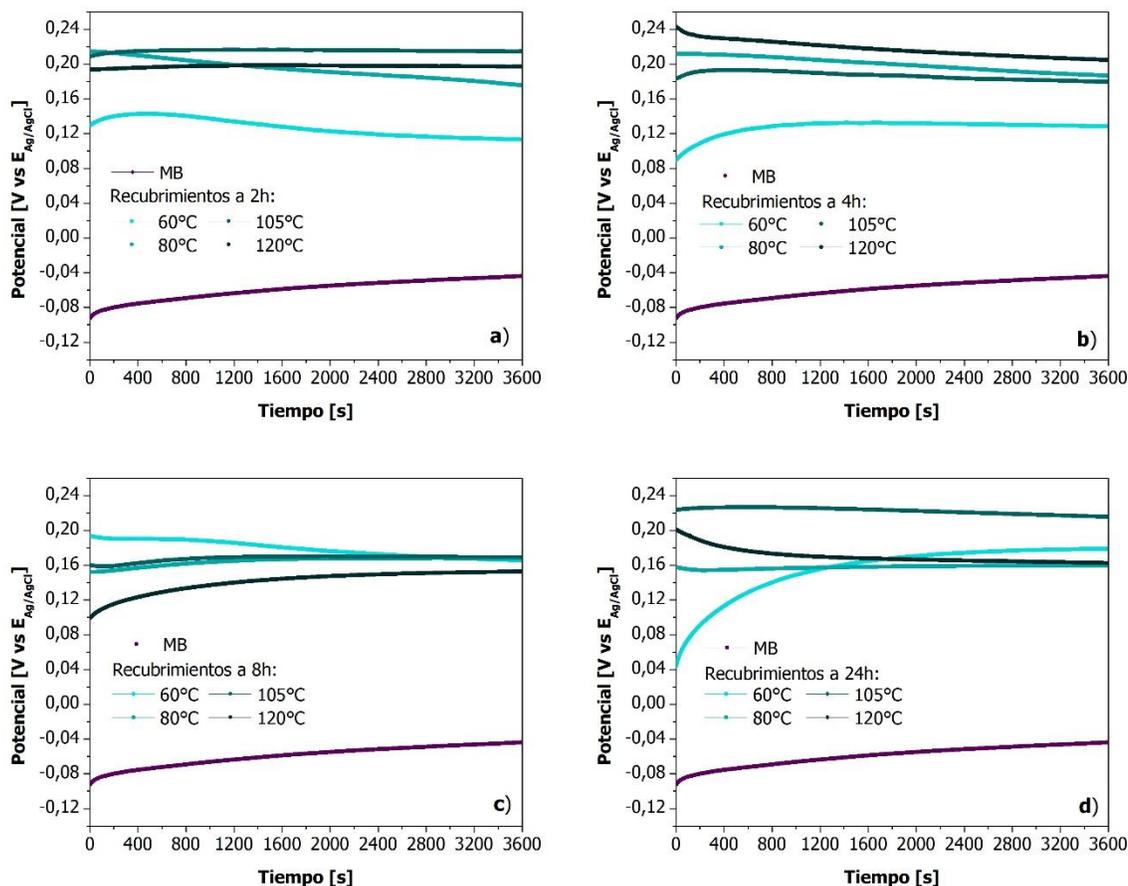


Por su parte, en la Figura 7 y Figura 8 se muestran las curvas de evolución OCP y de polarización de los recubrimientos SB con respecto al material base,

<sup>63</sup> A. Pardo and others, 'Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels - Combining Effects of Mn and Mo Additions', *Corrosion Science*, 50.6 (2008), 1796–1806 <<http://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.005>>; José Luis Polo Sanz and others, 'Estudio de Impedancia de La Corrosión Del Acero Inoxidable AISI 316L En Las Regiones Pasiva y de Picadura', *Revista de Metalurgia*, 35.6 (2010), 368–78 <<http://doi.org/10.3989/revmetalm.1999.v35.i6.645>>.

desarrollados bajo diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento térmico, después de una hora de inmersión en solución simulada PBS. Las curvas de OCP permiten observar que los recubrimientos son notablemente más nobles (entre 150 y 250 mV) que el material base, indicativo de una mejora de las propiedades protectoras del sistema. Asimismo, presentaron una respuesta relativamente estable a lo largo del tiempo sin evidencias de oscilaciones o caídas de potencial.

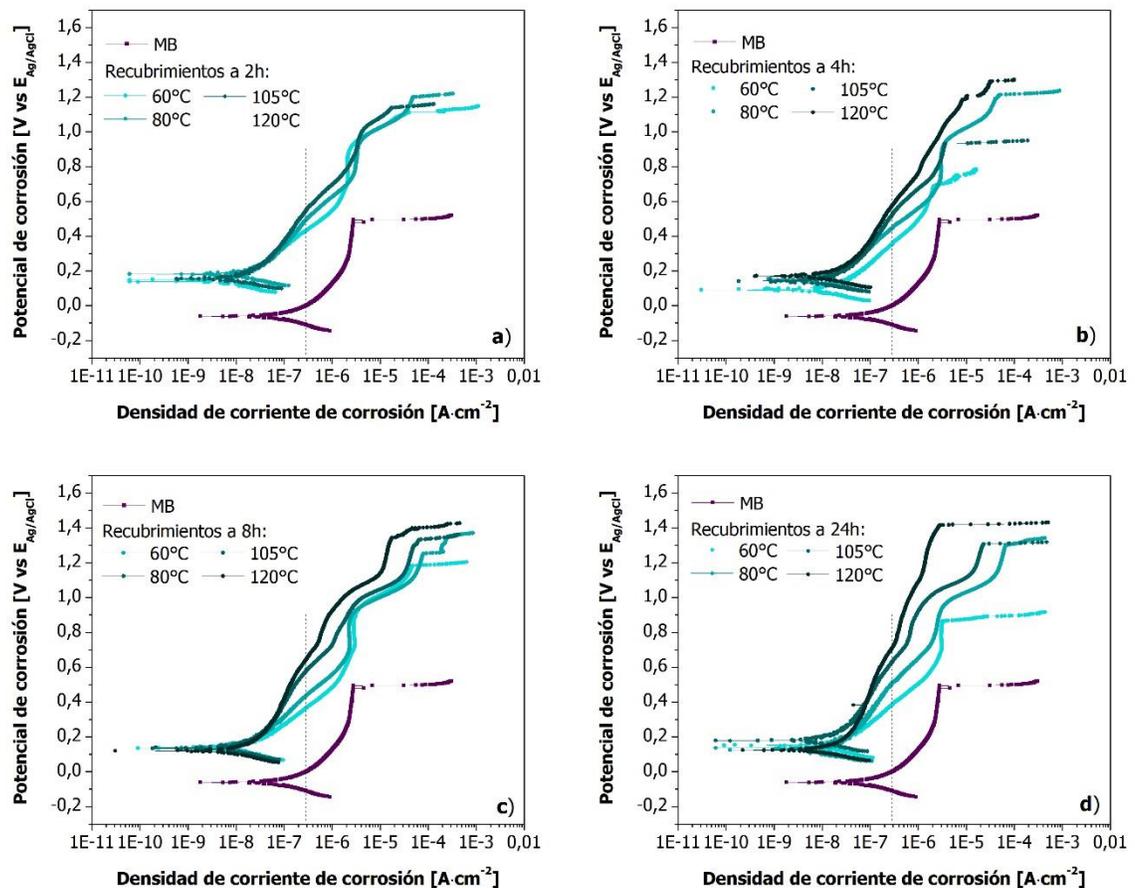
Figura 7. Curvas de OCP para los recubrimientos SB a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico después de inmersión en PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$  por 1h: Recubrimientos a a) 2h; b) 4h; c) 8h; d) 24h.



Por su parte, en las curvas de polarización (Figura 8) se confirma que el sistema acero-recubrimientos SB presenta una mejor resistencia a la corrosión con relación al acero base, de manera que se disminuye la densidad de corriente de corrosión y

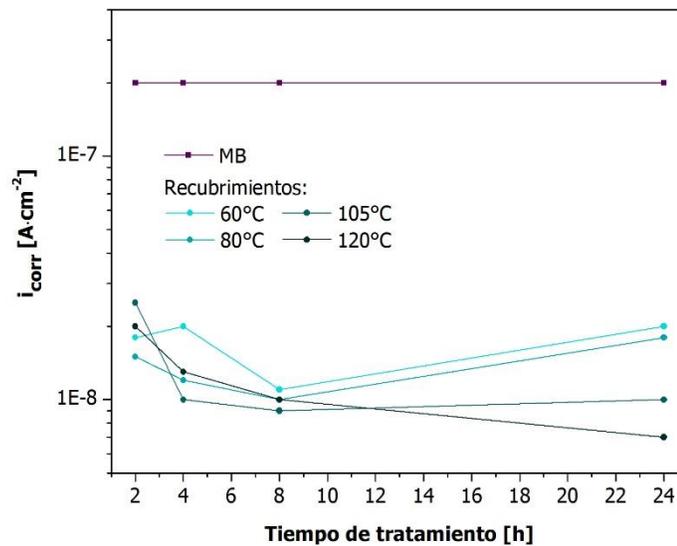
se incrementan tanto el potencial de picadura como el de corrosión. No obstante, se evidencian incrementos súbitos en la densidad de corriente durante el barrido de potencial hacia valores más anódicos, posiblemente debido a la existencia de defectos internos dentro de la red polimérica que favorecen la penetración del electrolito. Sin embargo, a medida que las condiciones del tratamiento térmico aumentan, las curvas presentan una mayor pendiente y se minimizan dichos incrementos en la densidad de corriente, lo que se puede asociar a la formación de una red más densa y compacta en  $\text{SiO}_2$ , tal y como se logró evidenciar en el estudio IR y, por tanto, con menor presencia de defectos estructurales internos.

Figura 8. Curvas de polarización para los recubrimientos SB a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico después de inmersión en PBS a  $36 \pm 1^\circ\text{C}$  por 1h: Recubrimientos a a) 2h; b) 4h; c) 8h; d) 24h.



En concordancia con lo anterior, en la Figura 9 se muestra el comportamiento de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) para los diferentes recubrimientos en comparación con el material base, donde se observa que ésta disminuye hasta valores entre  $3,0E-08$  y  $7,0E-09$   $A \cdot cm^{-2}$ , entre 1 y 2 órdenes de magnitud inferiores con respecto al acero desnudo ( $2,0E-07$   $A \cdot cm^{-2}$ ). Además, en líneas generales, a medida que incrementa la temperatura y el tiempo de tratamiento, los valores de  $i_{corr}$  disminuyen, siendo este comportamiento más evidente en tiempos prolongados de tratamiento.

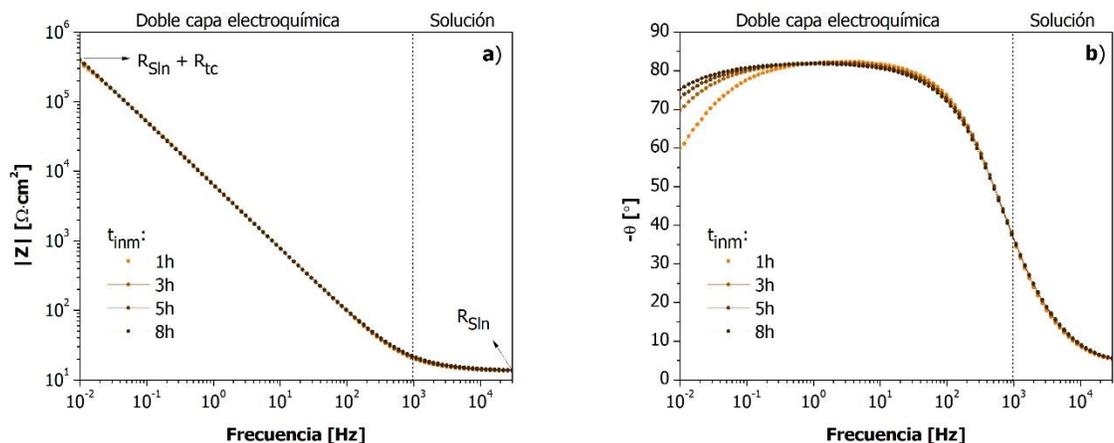
Figura 9. Densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) de los recubrimientos SB en función de las condiciones de tratamiento térmico empleado.



**4.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica.** En la Figura 10 se muestran los diagramas de Bode del acero inoxidable AISI 316L después de inmersión en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$  hasta un periodo máximo de 8 horas. Se observa una constante de tiempo manifestada por el cambio de pendiente de la Figura 10(a) ubicado alrededor de 1 kHz asociada a la doble capa electroquímica formada en la interfase metal/solución (MB/SIn).

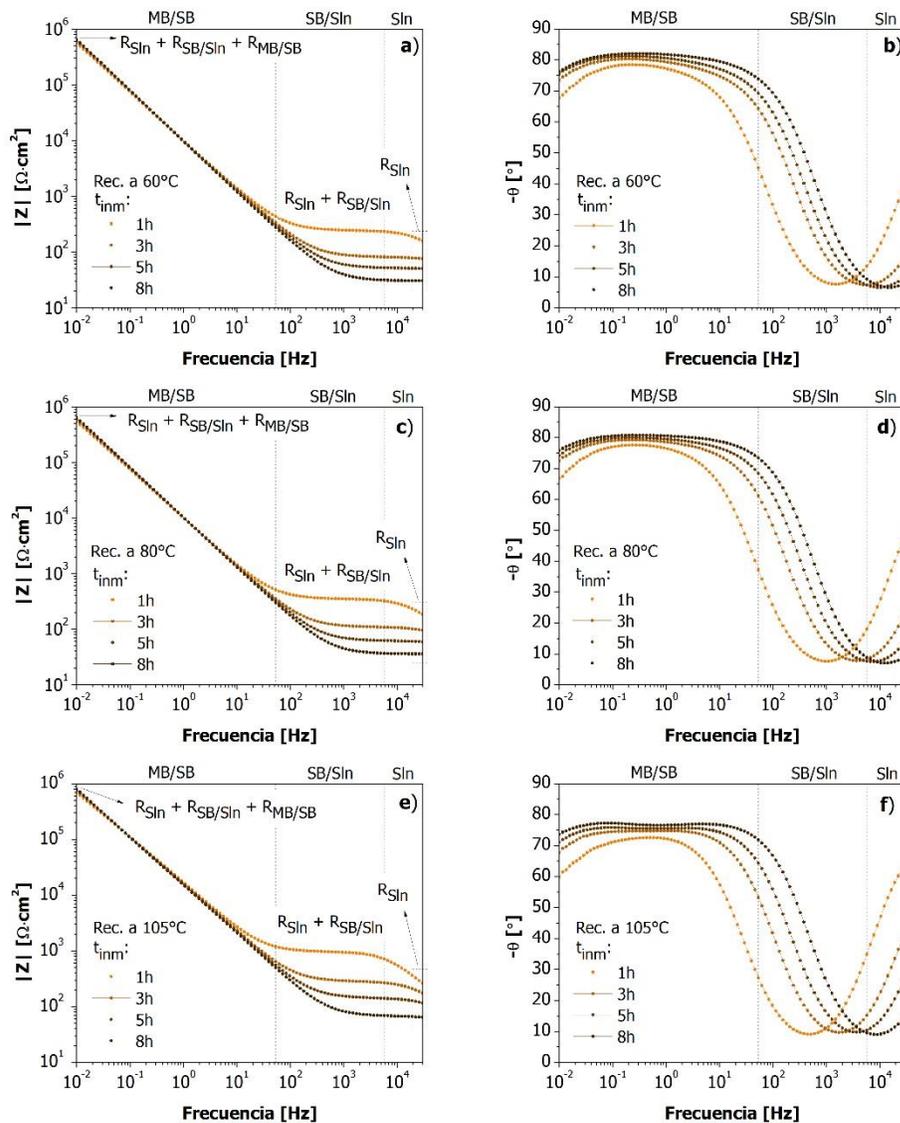
Asimismo, a bajas frecuencias el módulo de impedancia total ( $|Z|$ ) del sistema para los diferentes tiempos de inmersión alcanza un valor aproximado de  $350\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  que se asocia a la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) en la doble capa, mientras que a altas frecuencias es posible notar la impedancia de la solución ( $\approx 15\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ) asociada a la resistencia de la misma ( $R_{SIn}$ ). Por otro lado, en la Figura 10(b), se observa que el ángulo de fase ( $\theta$ ) a bajas frecuencias muestra un incremento de  $60^\circ$  hasta valores por encima de  $70^\circ$ , indicativo de un comportamiento capacitivo en la doble capa, asociado a la permeación de la solución que conlleva a un almacenamiento de especies iónicas.

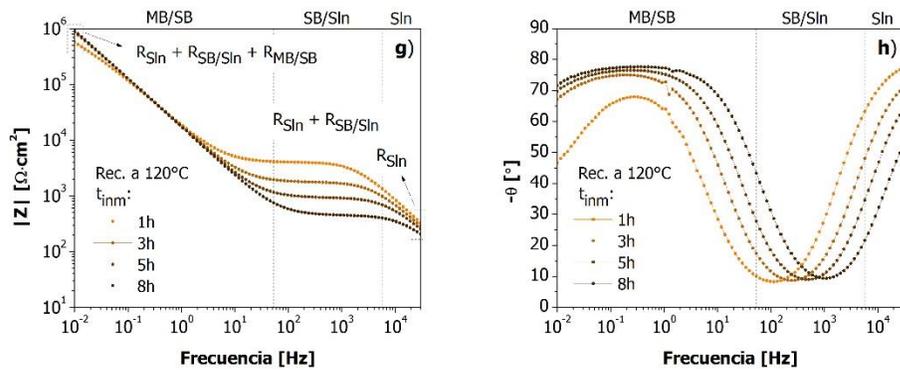
Figura 10. Diagrama de Bode del acero inoxidable AISI 316L para diferentes tiempos de inmersión ( $t_{inm}$ ) en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ .



Por otro lado, en la Figura 11 se muestran los diagramas de Bode obtenidos para los recubrimientos SB a 24 horas de tratamiento térmico y diferentes temperaturas, durante un periodo de hasta 8 horas en solución PBS. Se observan dos constantes de tiempo, manifestadas por los cambios de pendiente ubicados a frecuencias alrededor de 5 kHz y 50 Hz, correspondientes a las interfaces recubrimiento SB/solución (SB/Sln) y metal/recubrimiento SB (MB/SB), respectivamente.

Figura 11. Diagramas de Bode de los recubrimientos SB a 24h de tratamiento para diferentes  $t_{\text{inm}}$  en PBS a  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ : a) y b)  $60^\circ\text{C}$ ; c) y d)  $80^\circ\text{C}$ ; e) y f)  $105^\circ\text{C}$ ; g) y h)  $120^\circ\text{C}$ .





En general, todos los sistemas con recubrimiento SB presentan mayor impedancia total que el material base ( $350 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), hecho asociado a la contribución conjunta de la resistencia de la interfase metal/recubrimiento SB ( $R_{\text{MB/SB}}$ ) y la resistencia de la interfase recubrimiento SB/solución ( $R_{\text{SB/Sln}}$ ). Además, a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento, se aumenta el valor de impedancia desde  $650 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  para bajas temperaturas (ver Figura 11(a y c)) hasta  $850 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  para altas temperaturas (ver Figura 11(e y g)), cuya tendencia está en concordancia con los resultados obtenidos en las curvas de polarización, y que se puede asociar al mayor grado de condensación de la red híbrida tal y como se evidenció en los estudios realizados por IR.

Por su parte, en los diagramas de Bode para el ángulo de fase (Figura 11 (b, d, f y h)) se pueden ubicar tres zonas del rango de frecuencia: i) superiores a alrededor de 5 kHz atribuida a la solución electrolito, la cual presenta un comportamiento capacitivo que disminuye progresivamente con el tiempo de inmersión, hecho asociado a que durante este tiempo la solución va perdiendo cargas iónicas debido a procesos de permeación y de solvatación generados por la interacción de los iones de la solución con el recubrimiento y entre ellos <sup>64</sup>; ii) entre 50 Hz y 5 kHz, asociada a la interfase recubrimiento SB/solución (SB/Sln), que debido a sus bajos ángulos de fase presenta un comportamiento resistivo (protector); sin embargo,

<sup>64</sup> Daniel Alsina and others, *Química Conceptos Fundamentales*, 2015.

dicha resistencia va decreciendo con el tiempo de inmersión, notado por el incremento del ángulo y por la caída de impedancia total en el mismo rango de frecuencias, que se puede asociar a la pérdida de propiedades protectoras debido a la presencia de defectos en el recubrimiento asociados a los grupos OH que no condensaron después del tratamiento y que permiten permeación de la solución <sup>65</sup>; y iii) frecuencias por debajo de 50 Hz aproximadamente, atribuida a la interfase metal/recubrimiento SB, MB/SB, la cual presenta un comportamiento capacitivo, notado por valores del ángulo de fase de alrededor de 50°, que aumenta ligeramente con el tiempo de inmersión, y que es consecuencia de lo sucedido en la interfase SB/SIn, que permite que la solución permee en el recubrimiento y lo carga de especies.

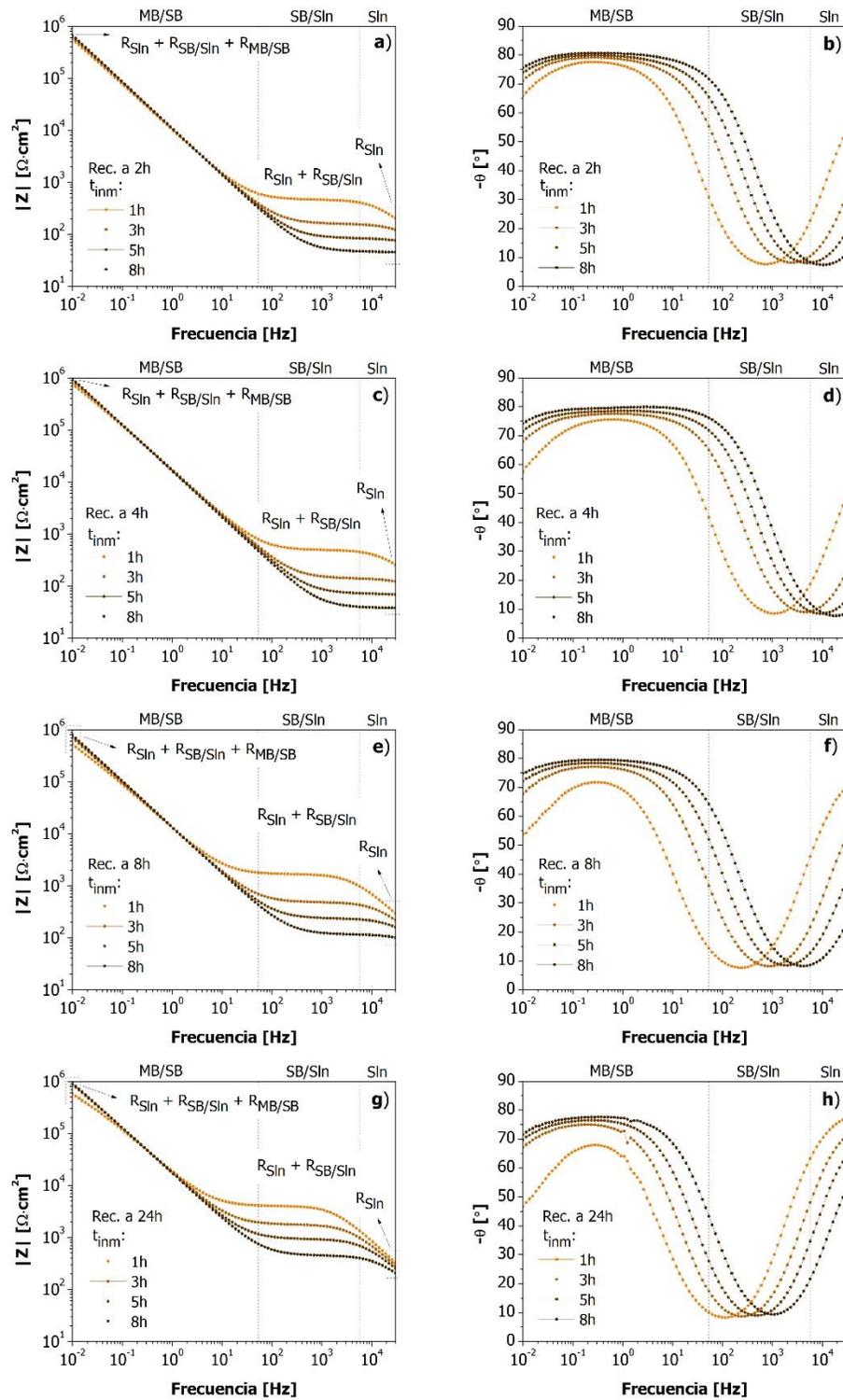
De igual forma, en la Figura 12 se muestran los diagramas de Bode obtenidos mediante EIE para los recubrimientos SB a 120°C y diferentes tiempos de tratamiento térmico, durante un periodo de 8 horas en solución PBS. Los valores de la impedancia total, así como del comportamiento del ángulo de fase para los recubrimientos presentan la misma tendencia a los mostrados en la Figura 11; por tanto, es posible decir que, a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico, las propiedades protectoras de los recubrimientos van mejorando, tal y como se reporta por algunos autores <sup>66</sup>. No obstante, a medida que los recubrimientos permanecen por más tiempo en inmersión, van perdiendo dichas propiedades, debido a la permeación de iones del electrolito que penetran la red polimérica posiblemente por la existencia de defectos internos asociados la presencia de grupos silanol sin condensar.

---

<sup>65</sup> Ulises Piratoba Morales, E Vera Lopez and C Ortiz Otalora, 'Basic Aspects in the Interpretation of the Diagrams of Electrochemical Impedance', *Dyna*, 77.162 (2010), 13–19 <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:BASIC+ASPECTS+IN+THE+INTERPRETATION+OF+THE+DIAGRAMS+OF+ELECTROCHEMICAL+IMPEDANCE#0>>; Caballero, Viejo and Coy; Vicky Meiwen and others, 'Local Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Review and Some Recent Developments', *Electrochimica Acta*, 56.23 (2011), 8048–57 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.018>>.

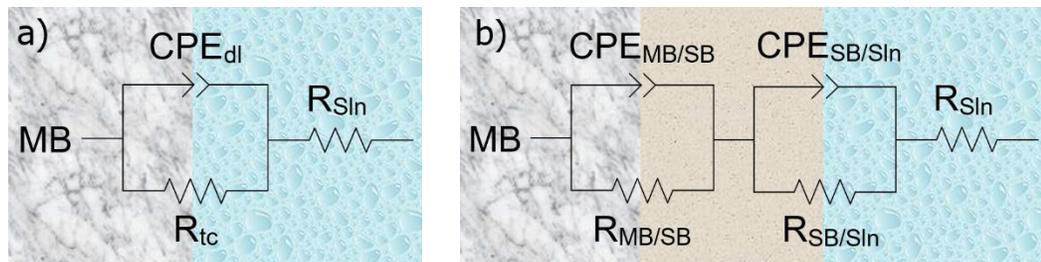
<sup>66</sup> Pan, Schaefer and Ilavsky; Kunst and others.

Figura 12. Diagramas de Bode de los recubrimientos SB a 120°C de tratamiento para diferentes  $t_{inm}$  en PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ : a) y b) 2h; c) y d) 4h; e) y f) 8h; g) y h) 24h.



Con el fin de comprender mejor el comportamiento de los recubrimientos a diferentes condiciones de tratamiento térmico mediante los ensayos de impedancia electroquímica, se realizó la simulación y ajuste mediante circuitos equivalentes de los sistemas estudiados (material base y recubrimientos SB), los cuales se muestran en la Figura 13. En primer lugar, el comportamiento del acero inoxidable desnudo (Figura 13(a)) para tiempos de inmersión hasta 8 horas se asemeja a un circuito compuesto por una resistencia en serie con una pareja RC (resistencia-capacitancia) en paralelo, en donde  $R_{Sln}$  es la resistencia de la solución, cuyo valor se mantuvo constante en  $13,93 \Omega \cdot cm^2$ ,  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga de la doble capa electroquímica y  $CPE_{dl}$  su respectiva capacitancia no ideal, cuyos valores alcanzaron los  $3,8 M\Omega \cdot cm^2$  y  $30,15 \mu F \cdot cm^{-2}$ , respectivamente, valores típicos para este tipo de material <sup>67</sup>.

Figura 13. Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los diagramas de EIE: a) Material base; b) Recubrimientos SB.

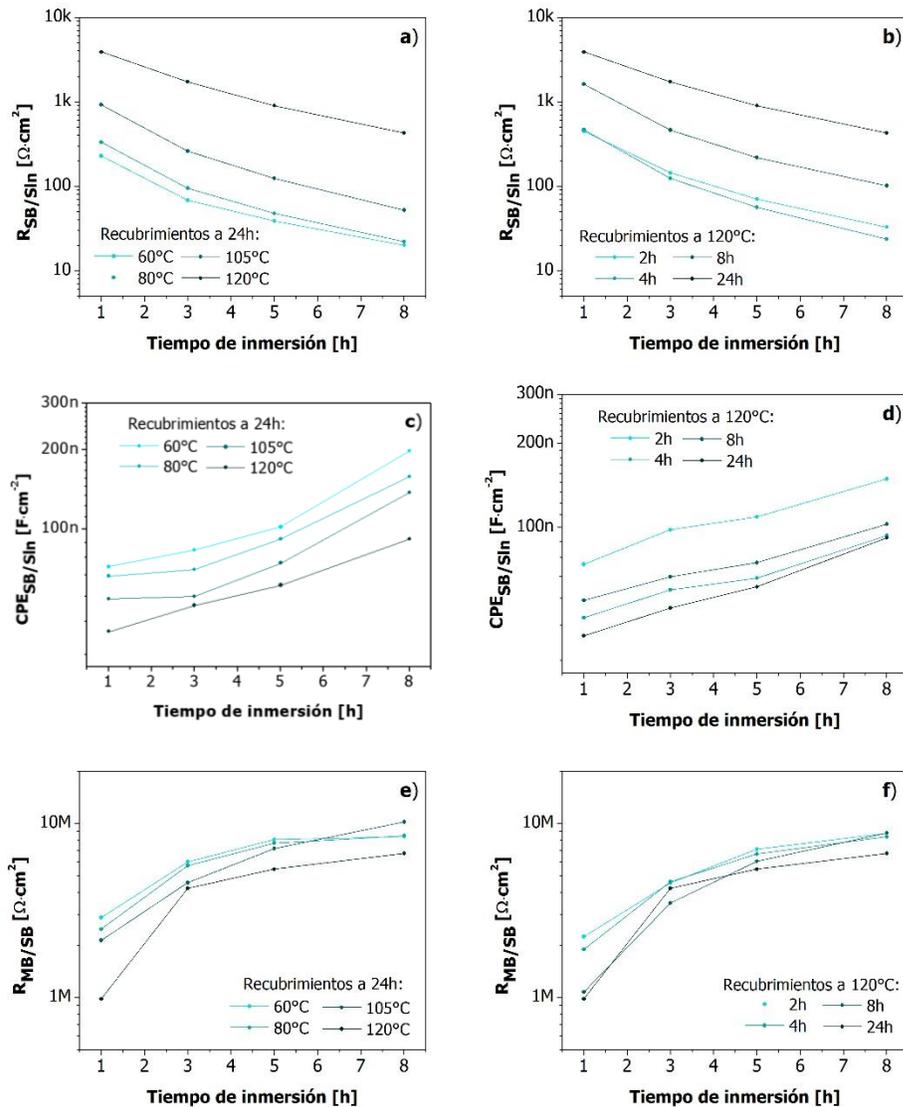


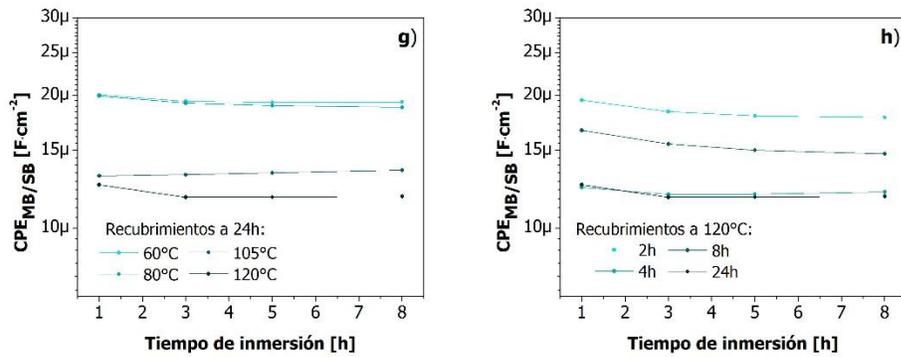
En cuanto a los sistemas con recubrimientos SB, el comportamiento de estos se asemeja a un circuito similar al del material base en serie con otra pareja RC, donde  $R_{MB/SB}$  y  $R_{SB/Sln}$  son las resistencias de las interfases metal/recubrimiento SB y

<sup>67</sup> Laura Angélica Ardila Rodríguez, Jhon Jairo Olaya Flórez and José Manuel Arroyo Osorio, 'Resistencia a La Corrosión de Recubrimientos de NbC Sobre Acero AISI 316L Depositados Por UMB/Corrosion Resistance of NbC Coatings on AISI 316L Steel Deposited with UBM', *Ingeniare : Revista Chilena de Ingeniería*, 22.3 (2014), 445–54 <<http://doi.org/10.4067/S0718-33052014000300015>>; Danián Alejandro López, Alicia Durán and Silvia Marcela Ceré, 'Electrochemical Characterization of AISI 316L Stainless Steel in Contact with Simulated Body Fluid under Infection Conditions', *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19.5 (2008), 2137–44 <<http://doi.org/10.1007/s10856-007-3138-y>>.

recubrimiento SB/solución, respectivamente, y  $CPE_{MB/SB}$  y  $CPE_{SB/Sin}$  sus respectivas capacitancias no ideales. Para este caso, los parámetros de ajuste electroquímico obtenidos de los circuitos son mostrados en el Anexo A y analizados gráficamente en la Figura 14.

Figura 14. Comportamiento de los parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE de los recubrimientos SB a diferentes condiciones de tratamiento térmico: a) y b)  $R_{SB/Sin}$ ; c) y d)  $CPE_{SB/Sin}$ ; e) y f)  $R_{MB/SB}$ ; g) y h)  $CPE_{MB/SB}$ .





En este sentido, a partir de los parámetros electroquímicos obtenidos para la interfase SB/SIn,  $R_{SB/SIn}$  y  $CPE_{SB/SIn}$ , es posible observar que, de manera general, a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico, dicha interfase presenta mayor resistencia (mayor grado de protección debido a la dificultad de la solución en entrar al recubrimiento), mostrando valores que van desde 0,02 y 0,20  $k\Omega \cdot cm^2$  hasta valores entre 0,41 y 4,0  $k\Omega \cdot cm^2$  (ver Figura 14(a y b)); por su parte, su respectiva capacitancia no ideal, en general disminuye con la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico, mostrando así valores que van desde 72 y 198  $nF \cdot cm^2$ , hasta valores entre 40 y 90  $nF \cdot cm^2$  aproximadamente (ver Figura 14(c y d)). No obstante, a medida que avanza el tiempo de inmersión, se observa una disminución progresiva de la resistencia de la interfase y, al mismo tiempo, un aumento en su respectiva capacitancia, lo cual se encuentra en concordancia con lo observado en los diagramas obtenidos por EIE y es atribuido, posiblemente, a la presencia de defectos en los recubrimientos aún después de los tratamientos térmicos (a pesar de que dichos defectos disminuyen con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento), ya que persiste la presencia de grupos OH que permiten la interacción de especies iónicas propias de la solución, posiblemente como calcio o magnesio con el recubrimiento. Estas especies entran en el recubrimiento y pueden alojarse en los defectos y, durante el tiempo de inmersión, interactuar químicamente con los grupos silanol libres, cargando de especies iónicas el recubrimiento.

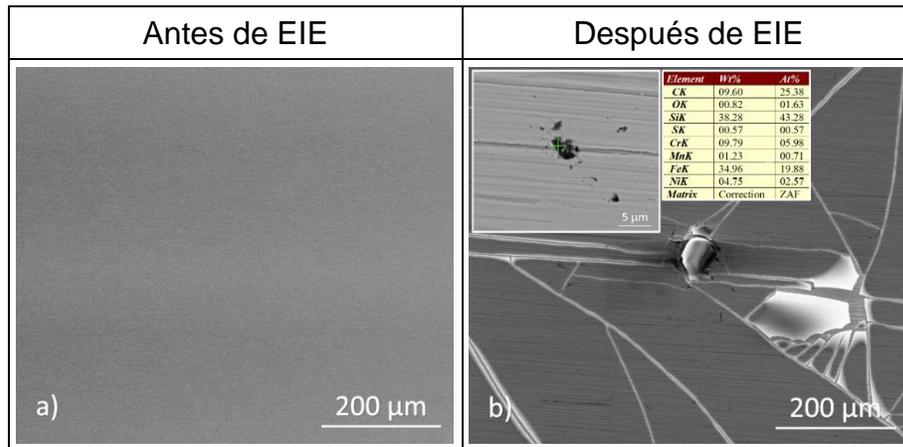
Por otra parte, en cuanto a los parámetros electroquímicos de la interfase MB/SB,  $R_{MB/SB}$  y  $CPE_{MB/SB}$ , es posible observar que la resistencia no se muestra claramente afectada por el tratamiento térmico aplicado (ver Figura 14(e y f)), hecho que se puede asociar a que la temperatura de sensibilización de los aceros inoxidable se encuentra entre los 500 y 800°C, que no afecta la integridad del metal y, por ende, la de la interfase <sup>68</sup>. Por el contrario, cuando el tiempo de inmersión en la solución incrementa, el valor de  $R_{MB/SB}$  muestra un aumento para todos los casos alcanzando valores desde 1 hasta 10  $M\Omega \cdot cm^2$ , valores superiores a los mostrados por la resistencia de la interfase SB/SIn. En cuanto a la capacitancia de la interfase MB/SB, se puede apreciar que disminuye levemente a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico, encontrándose en valores alrededor de los 11 y 20  $\mu F \cdot cm^{-2}$ , y que permanecen casi constante con el tiempo de inmersión (ver Figura 14(g y h)), hecho que se encuentra en concordancia con la escasa variación en el ángulo de fase observado a bajas frecuencias en los diagramas de Bode. Los comportamientos de dichos parámetros pueden estar asociados posiblemente a que, durante la permeación del electrolito en el recubrimiento, una vez logra sobre pasar la interfase SB/SIn, las especies iónicas comienzan a sellar los defectos (mientras el recubrimiento se carga y pierde propiedades protectoras) dificultando así el paso de dichas especies hacia la interfase MB/SB y, por tanto, aumentando su resistencia progresivamente y evitando que ésta se cargue de especies iónicas (valores de capacitancia casi constantes).

---

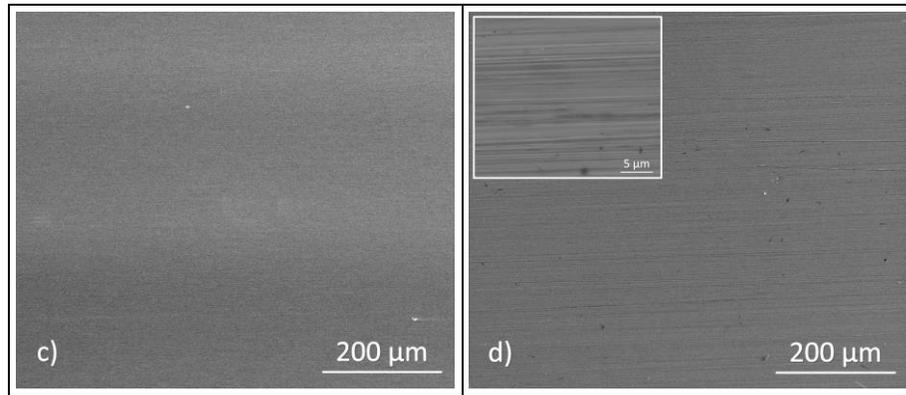
<sup>68</sup> A. Ben Rhouma and others, 'Correlation between Microstructure and Intergranular Corrosion Behavior of Low Delta-Ferrite Content AISI 316L Aged in the Range 550–700°C', *Journal of Alloys and Compounds*, 708 (2017), 871–86 <<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.273>>; Oscar González and Gonzalo Santos, 'Evaluación Del Grado de Sensibilización En El Acero Inoxidable AISI 304', *Revista Metalurgia*, 80.c (2003), 80–85.

**4.2.3. Microscopía electrónica de barrido después de EIE.** En la Figura 15 se presentan las micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos a 24 horas de tratamiento térmico y diferentes temperaturas, antes y después de los ensayos de EIE con el fin de evaluar la degradabilidad de los recubrimientos. Es posible observar que, el recubrimiento tratado a bajas temperaturas (60°C) presenta agrietamiento después del ensayo de EIE, lográndose evidenciar zonas de picadura (Figura 15(b)), debido posiblemente a que a la interacción entre la solución y los grupos silanol que no lograron condensar después el tratamiento térmico, permiten que ésta permee a través del recubrimiento y alcance el material base, logrando inducir la corrosión por picadura típica de este tipo de acero en medios salinos <sup>69</sup>. Por su parte, para el recubrimiento tratado a temperaturas más elevadas (120°C), se puede evidenciar que después del ensayo, el recubrimiento parece no presentar signos de agrietamiento u algún otro deterioro superficial, permitiendo destacar la mejora en las propiedades protectoras del recubrimiento cuando se incrementa la temperatura del tratamiento térmico utilizado.

Figura 15. Micrografías electrónicas superficiales a 400x de los recubrimientos SB a 24h de tratamiento térmico: a) y b) 60°C; c) y d) 120°C.

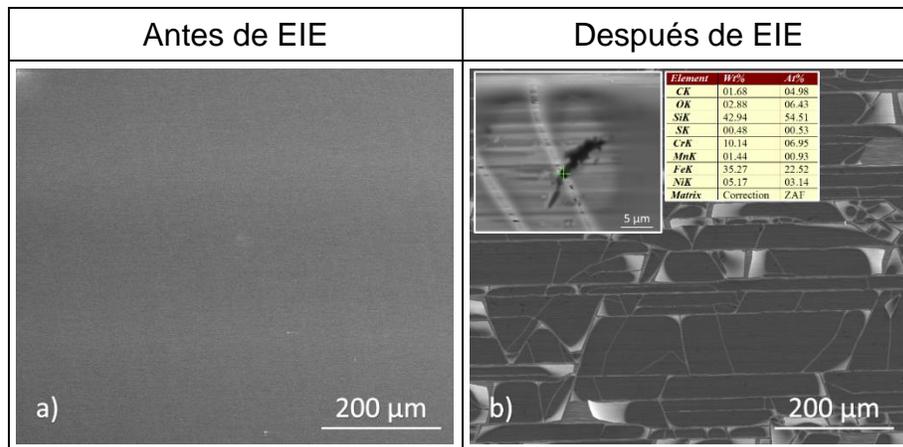


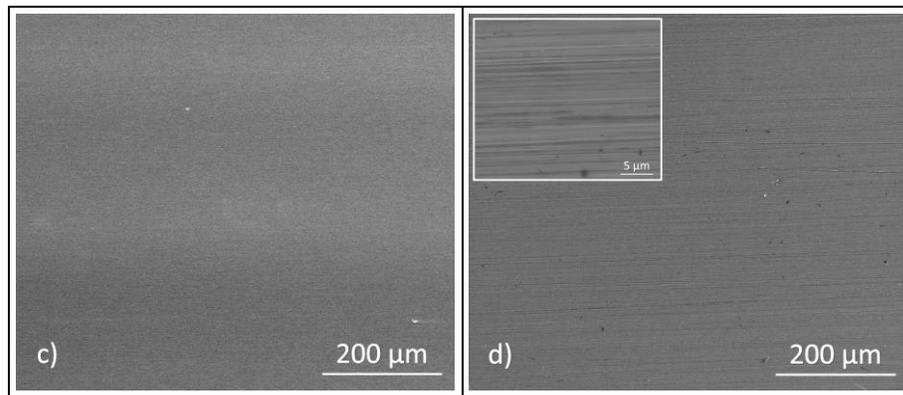
<sup>69</sup> Pardo and others.



Asimismo, en la Figura 16 se presentan las micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos a 120°C y diferentes tiempos de tratamiento térmico, antes y después de los ensayos de EIE. Se puede evidenciar que el comportamiento de los recubrimientos fue similar al mostrado en la Figura 15, por tanto, es posible declarar que, a medida que se incrementa tanto la temperatura como el tiempo en el tratamiento térmico, mejoran las propiedades protectoras de los recubrimientos, lo cual se encuentra en concordancia y es posible evidenciar con los resultados de los ensayos de polarización anódica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Figura 16. Micrografías electrónicas superficiales a 400x de los recubrimientos SB a 120°C de tratamiento térmico: a) y b) 2h; c) y d) 24h.





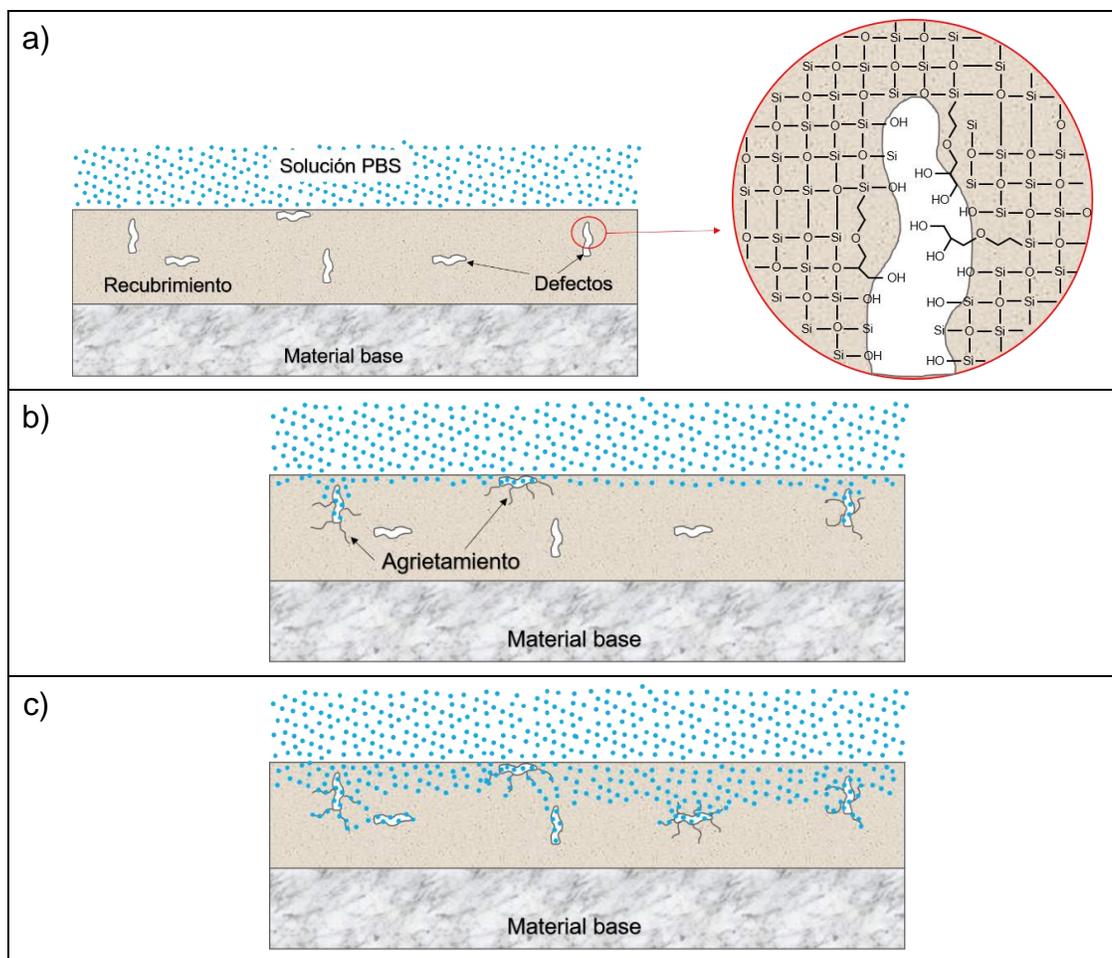
#### 4.3. MECANISMO DE PERMEACIÓN DE LA SOLUCIÓN A TRAVÉS DE LOS RECUBRIMIENTOS SB

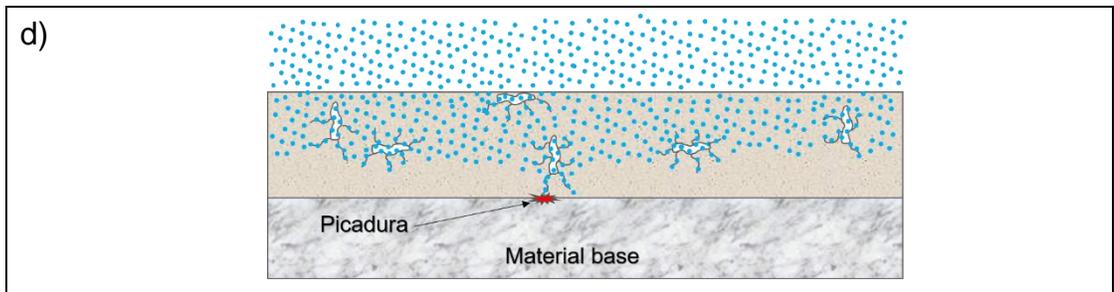
Con objeto de complementar el análisis de los resultados anteriores, en la Figura 17 se propone un mecanismo que permite identificar el comportamiento de los recubrimientos mencionados cuando son expuestos al medio electroquímico. En este sentido, en la Figura 17(a) se presenta el esquema inicial de los recubrimientos SB una vez se encuentran inmersos en solución PBS, donde se resalta la presencia de defectos o cavidades en la red polimérica de sílice, producto del impedimento estérico del entrecruzamiento del precursor GPTMS y la presencia de grupos silanol sin condensar aún después del tratamiento térmico. Seguidamente, en la Figura 17(b y c) se observa que una vez avanza el tiempo de inmersión, la solución comienza a permear a través de los recubrimientos, debido a la interacción con los grupos OH libres de los defectos, generando una acumulación de especies iónicas dentro de la red de sílice, dando como consecuencia inicios de agrietamiento por donde la solución puede seguir avanzando hacia la superficie del material base. Dichos inicios de agrietamientos pueden estar relacionados con los cambios súbitos en la densidad de corriente de corrosión observada en las curvas de polarización y a la pérdida de la resistencia observada en los ensayos de EIE; sin embargo, pese a ir perdiendo dichas propiedades, los recubrimientos siguen mostrando carácter protector, hasta que, finalmente, la solución alcanza la superficie del material base (ver Figura 17(d)), ocasionando un ataque electroquímico y, como consecuencia,

generando reacciones de oxidación-reducción propias de los procesos corrosivos como la picadura, tal y como se evidenció en las micrografías después de inmersión.

Por otra parte, en cuanto a la influencia del tratamiento térmico de los recubrimientos en el proceso de permeación de la solución hacia el material a través del recubrimiento, es posible decir que, de acuerdo a todos los resultados anteriores, al incrementar tanto la temperatura como el tiempo de tratamiento, se disminuye la presencia de defectos en los recubrimientos debido a una mayor compactación de la red híbrida como resultado de un mayor grado de condensación de la misma, dificultando así la permeación de la solución, evitando que se presente picadura en el material base.

Figura 17. Mecanismo de interacción de la solución PBS con los recubrimientos SB.



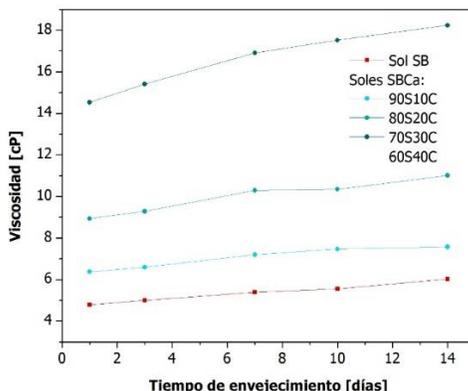


Basado en los anteriores resultados, se pudo concluir que el tratamiento térmico más adecuado para los recubrimientos SB y para el posterior diseño de los recubrimientos híbridos multicapa barrera-biovidrio (SB-SBCa) fue el obtenido a una temperatura de curado de 120°C durante 24 horas debido a que presenta las mejores propiedades protectoras.

#### 4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS DE BIOVIDRIO CON CALCIO (SBCa)

**4.4.1. Caracterización reológica.** En la Figura 18 se muestran las curvas de evolución de viscosidad de los soles híbridos de biovidrio con calcio (SBCa), respecto al sol barrera (SB) hasta 14 días de envejecimiento. Se observa que, en general, la viscosidad de los soles SBCa aumenta con el incremento de la cantidad de calcio para cualquier tiempo de envejecimiento con respecto al sol SB, mostrando valores que van desde 3,9 y 4,6 cP (para el sol SB), hasta alcanzar valores alrededor de 14,5 y 18,2 cP (para el sol 60S40C). Lo anterior es debido a que la presencia de nitrato de calcio aumenta la gelificación de los soles SBCa en comparación con el sol barrera, hecho posiblemente asociado a que el calcio actúa como agente nucleante y acelerador de las reacciones de condensación, aumentando así la viscosidad de los soles y dando lugar a la formación de estructuras del tipo  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ <sup>70</sup>.

Figura 18. Evolución de la viscosidad de los soles híbridos de biovidrio con calcio.



<sup>70</sup> Ill Yong Kim and others, 'Preparation of Bioactive Spherical Particles in the CaO-SiO<sub>2</sub> System through Sol-Gel Processing under Coexistence of Poly (Ethylene Glycol)', *Journal of the European Ceramic Society*, 28.8 (2008), 1595–1602 <<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.006>>; Sen Lin and others, 'Nanostructure Evolution and Calcium Distribution in Sol-gel Derived Bioactive Glass', *Journal of Materials Chemistry*, 19.9 (2009), 1276 <<http://doi.org/10.1039/b814292k>>; J. García and others, 'Spectroscopic, Structural and Textural Properties of CaO and CaO-SiO<sub>2</sub> Materials Synthesized by Sol-Gel with Different Acid Catalysts', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354.2–9 (2008), 729–32 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.074>>.

Asimismo, es posible notar que la viscosidad de los soles incrementa con el tiempo de envejecimiento, siendo este incremento más acelerado para los soles con concentraciones del 30 y 40% mol en calcio (soles 70S30C y 60S40C) en comparación con los demás, que muestran un comportamiento más estable en el tiempo. Finalmente, los soles alcanzaron la gelificación entre los 30 y 45 días de envejecimiento.

#### **4.4.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR).** En la

Figura 19 se muestra el análisis IR de los soles SBCa a diferentes tiempos de envejecimiento con respecto al espectro IR del sol SB (el cual tiene 21 días de envejecimiento). Es posible observar las mismas bandas que conforman el sol y los recubrimientos SB estudiados con anterioridad, correspondientes a los precursores, solvente y agua, así como las bandas asociadas al átomo de silicio (ver Figura 2).

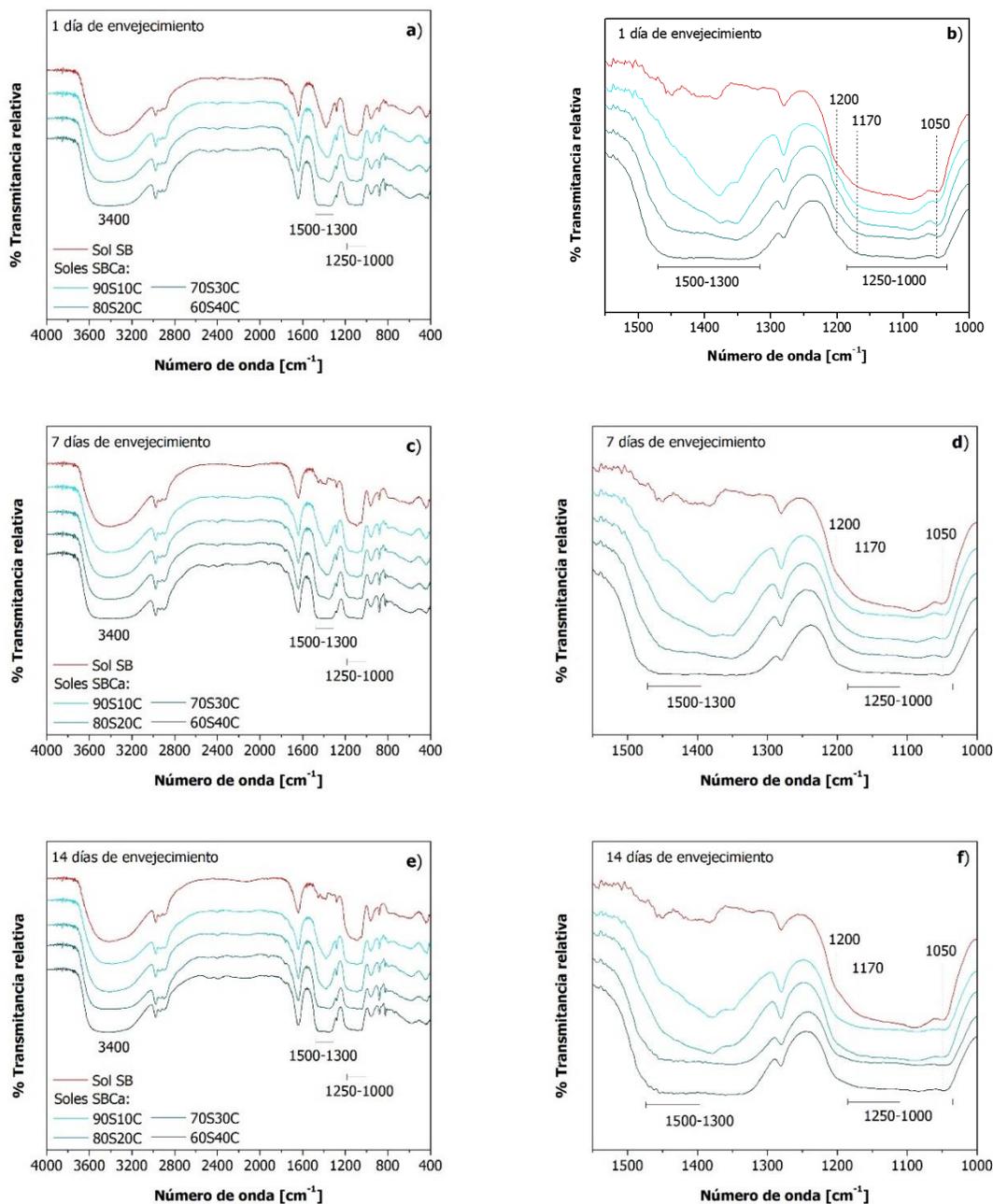
Por otra parte, en la

Figura 19(b, d y f) se pueden observar dos regiones importantes. La primera región que pertenece a la banda ubicada entre  $1250$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , donde se encuentran los enlaces que envuelven al átomo de silicio. Se resalta un ensanchamiento de dicha banda asociado al incremento de las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica a  $1200$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace Si-OH, las cuales incrementan su intensidad con el tiempo de envejecimiento y con el aumento en la concentración de calcio de los soles, indicativo del avance de la etapa de hidrólisis durante el proceso de gelificación. Del mismo modo se logra evidenciar el incremento en el pico ubicado a  $1050\text{ cm}^{-1}$  asociado a la presencia de enlaces Si-O-Si, perteneciente al avance en las reacciones de condensación. Ambos comportamientos mencionados se encuentran directamente relacionados con el aumento de la viscosidad de los soles apreciada en la caracterización reológica <sup>71</sup>.

---

<sup>71</sup> Giuseppe Rosace, Emanuela Guido, Claudio Colleoni, Marco Brucale, Elpida Piperopoulos, Candida Milone and Maria Rosaria Plutino, 'Halochromic Resorufin-GPTMS Hybrid Sol-Gel: Chemical-Physical Properties and Use as PH Sensor Fabric Coating', *Sensors and Actuators, B*:

Figura 19. Evolución de espectros IR de los soles híbridos SBCa con respecto al espectro IR del sol SB, para diferentes tiempos de envejecimiento: a), c) y e) Espectro general; b), d) y f) Región 1000-1550  $\text{cm}^{-1}$ .



*Chemical*, 241 (2017), 85–95 <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.038>>; Plinio Innocenzi, 'Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra-Microstructure Overview', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003), 309–19 <[http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01637-X](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01637-X)>.

En cuanto a la segunda región, perteneciente a una banda ubicada entre 1500 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , se encuentran los picos de la deformación simétrica y asimétrica del enlace C-H de los grupos metilo y metileno de los precursores, así como las vibraciones del enlace N-O perteneciente al ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), debido a la disociación en medio acuoso del nitrato de calcio utilizado como reactivo de síntesis. En este sentido, es posible apreciar que dicha banda presenta ensanchamiento a medida que incrementa la cantidad de nitrato de calcio, posiblemente asociado al aumento de la concentración en Ca en la red del biovidrio <sup>72</sup>.

De acuerdo con lo anterior, y con el fin de evidenciar el efecto del calcio como modificador de red, en la Figura 20 y

Figura 21 se muestra el análisis de la región ubicada entre 920 y 990  $\text{cm}^{-1}$  de los soles SBCa con 1 día de envejecimiento, y de los soles con 20% mol en calcio (80S20C) a diferentes días de envejecimiento, respectivamente; donde algunos autores <sup>73</sup> describen la existencia de la banda asociada al enlace Si-O-Ca (alrededor de 940  $\text{cm}^{-1}$ ), evidenciando la unión del ion  $\text{Ca}^{2+}$  a la red híbrida. No obstante, en este caso, fue necesario el análisis mediante deconvolución, ya que, dentro de esta misma región, también se encuentra una banda asociada a los enlaces Si-OH de

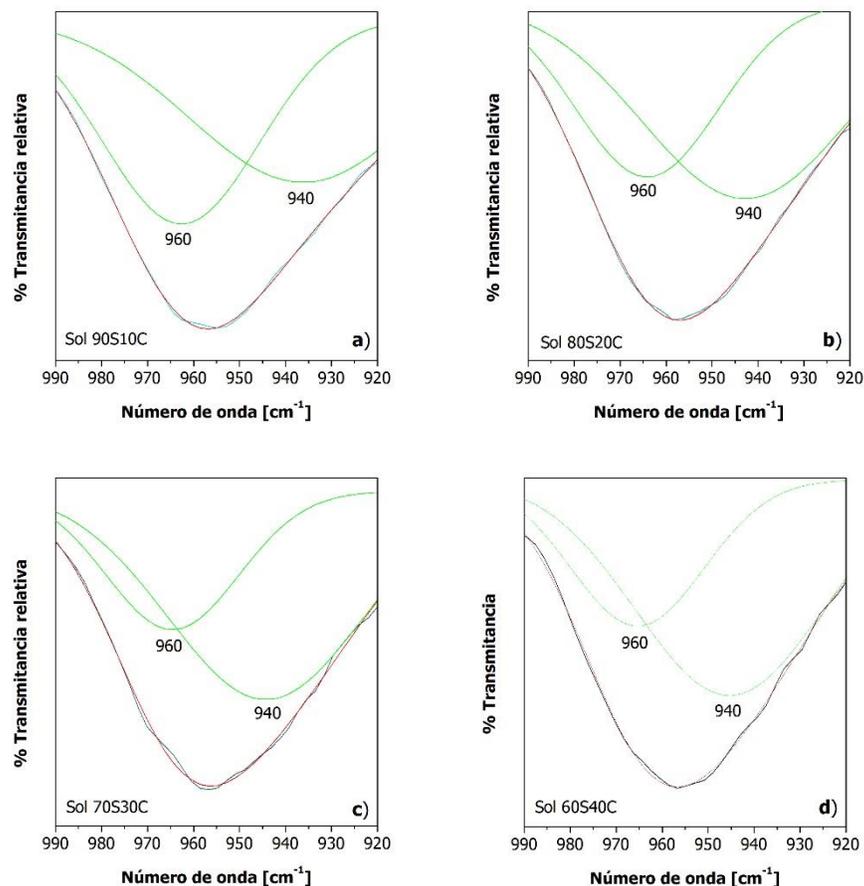
---

<sup>72</sup> G S Pappas and others, 'Synthesis and Characterization of New  $\text{SiO}_2$ -CaO Hollow Nanospheres by Sol-Gel Method: Bioactivity of the New System', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008), 755–60; Martínez, Izquierdo-Barba and Vallet-Regí; I. Izquierdo-Barba, A. J. Salinas and M. Vallet-Regí, 'In Vitro Calcium Phosphate Layer Formation on Sol-Gel Glasses of the CaO- $\text{SiO}_2$  System', *Journal of Biomedical Materials Research*, 47.2 (1999), 243–50 <[http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199911\)47:2<243::AID-JBM15>3.0.CO;2-S](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199911)47:2<243::AID-JBM15>3.0.CO;2-S)>; Ersel Ozkazanc and others, 'Synthesis, Characterization and Dielectric Behavior of (ES)-Form Polyaniline/Cerium(III)-Nitrate-Hexahydrate Composites', *Materials Chemistry and Physics*, 133.1 (2012), 356–62 <<http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.037>>.

<sup>73</sup> Delihtha Fernando and others, 'Influence of Network Modifiers in an Acetate Based Sol-Gel Bioactive Glass System', *Microporous and Mesoporous Materials*, 257 (2018), 99–109; A. Balamurugan, G Sockalingum, and others, 'Synthesis and Characterisation of Sol Gel Derived Bioactive Glass for Biomedical Applications', *Materials Letters*, 60 (2006), 3752–57; Kim and others.

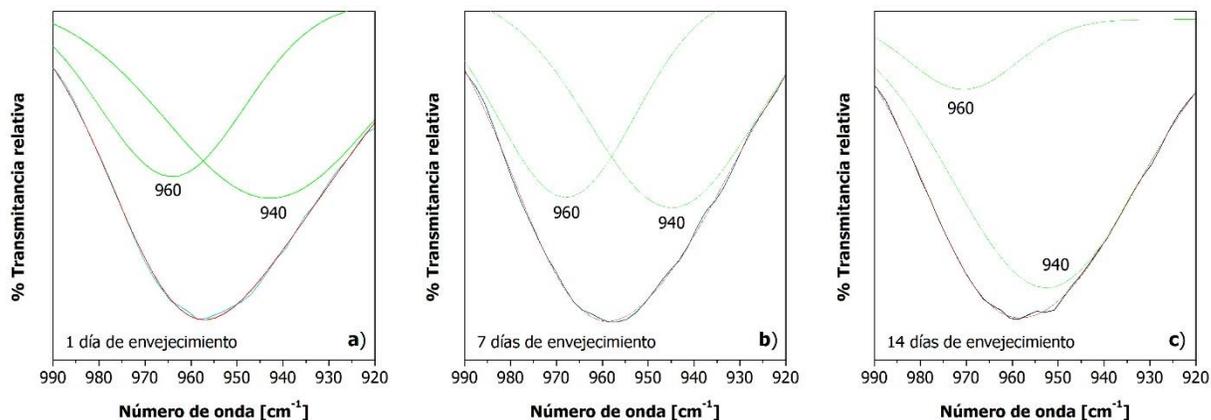
los grupos silanol, ubicada alrededor de  $960\text{ cm}^{-1}$ , dificultando evidenciar fácilmente la incorporación de calcio en la red. En este sentido, en líneas generales es posible observar que, con el aumento en la concentración de calcio en los soles de biovidrio, y con el avance en el tiempo de envejecimiento de estos, se hace más notoria la vibración del pico perteneciente al Si-O-Ca, mostrando un mayor incremento relativo en comparación con la vibración del enlace Si-OH, indicativo del aumento de la presencia de calcio en la red híbrida, que puede favorecer el comportamiento bioactivo de los recubrimientos <sup>74</sup>.

Figura 20. Análisis IR de la región  $920\text{-}990\text{ cm}^{-1}$  de los soles SBCa con 1 día de envejecimiento: a) 90S10C; b) 80S20C; c) 70S30C; d) 60S40C.



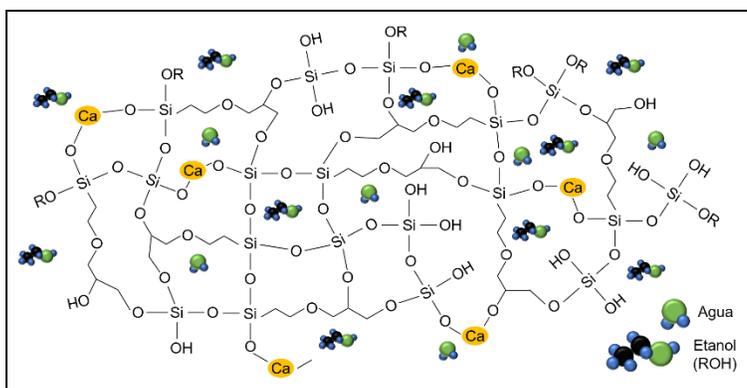
<sup>74</sup> Martínez, Izquierdo-Barba and Vallet-Regí.

Figura 21. Análisis IR de la región 920-990  $\text{cm}^{-1}$  de los soles 80S20C a diferentes tiempos de envejecimiento: a) 1 día; b) 7 días; c) 14 días.



Con base en el análisis IR de los soles SBCa y, análogo a la representación del sol SB mostrado en la Figura 3(b), en la Figura 22 se muestra el esquema que representa, posiblemente, la red híbrida de los soles SBCa, donde es posible observar la presencia de agua y etanol producto de las reacciones de hidrólisis y condensación de los soles; además, se destaca la incorporación de calcio en la red híbrida mediante enlaces Si-O-Ca, de acuerdo a lo observado anteriormente en el análisis por deconvolución. Cabe resaltar que, como ya se mencionó, a medida que la concentración de calcio incrementa, este elemento se une más a la red polimérica.

Figura 22. Esquema representativo de la red híbrida de los soles SBCa.



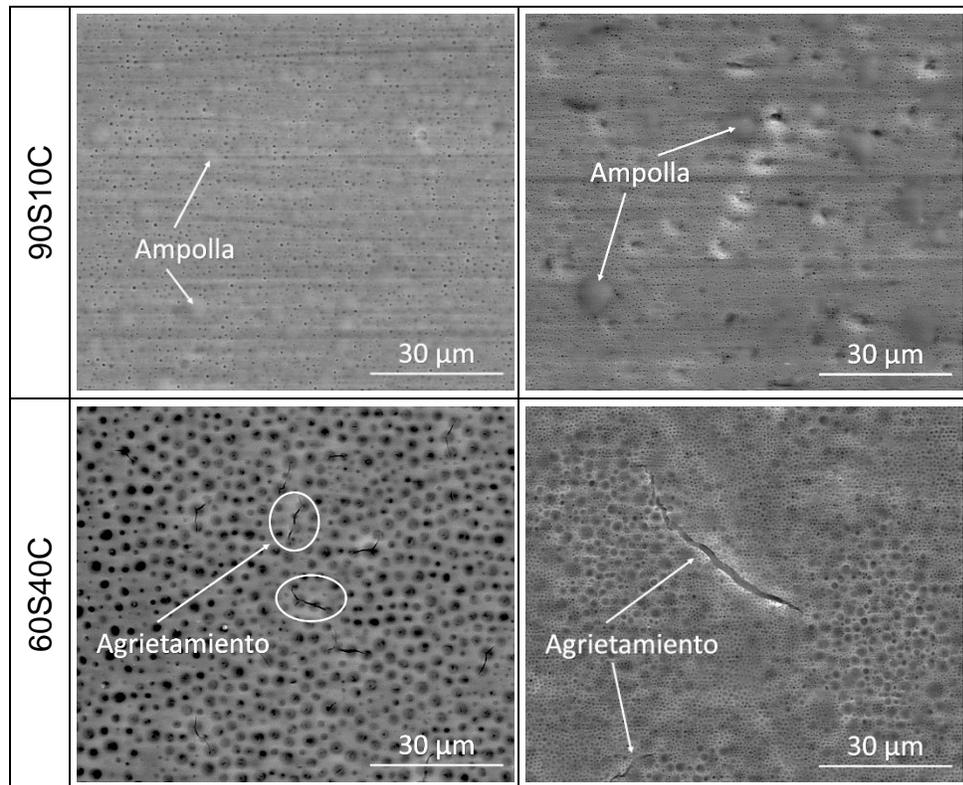
#### 4.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA SB-SBCa

La síntesis de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa se llevó a cabo mediante la deposición del sol barrera y, seguidamente, la deposición de las películas de biovidrio con diferentes concentraciones de calcio y tiempos de envejecimiento. Posteriormente, el recubrimiento multicapa fue curado a 120°C durante 24 horas, de acuerdo a los resultados obtenidos en las secciones 4.1 y 4.2.

**4.5.1. Microscopía electrónica de barrido.** En la Figura 23 se muestran las micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa obtenidos sobre el acero inoxidable 316L a diferentes concentraciones de calcio y diferentes tiempos de envejecimiento.

Figura 23. Micrografías electrónicas superficiales a 3.000x de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa para diferentes tiempos de envejecimiento.

1 día	14 días
-------	---------

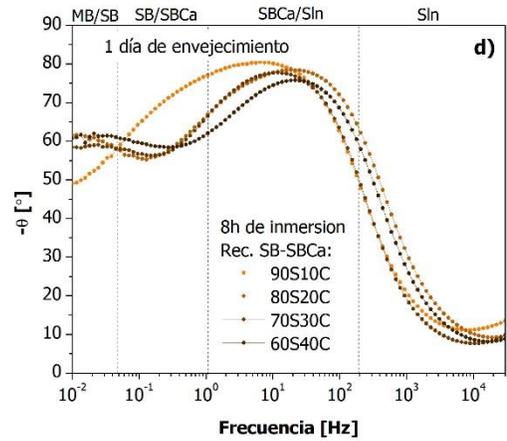
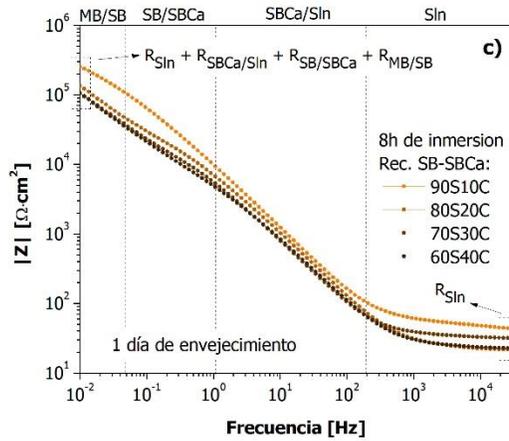
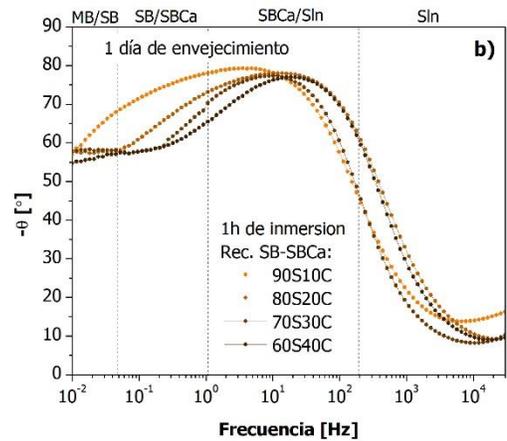
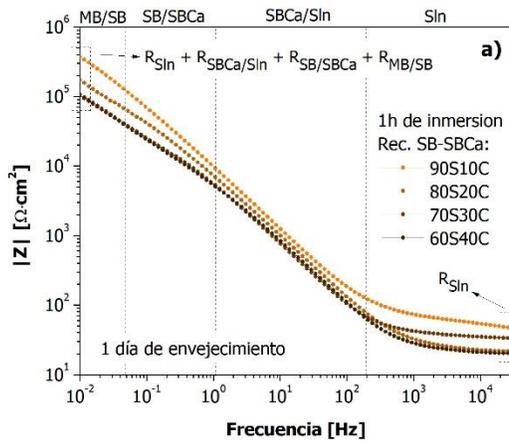


Es posible observar que, la adición de sales de calcio en los soles SBCa modifica notablemente la morfología superficial de los recubrimientos multicapa, de manera que todas las relaciones muestran superficie porosa y en algunos casos la presencia de ampollas, asociadas a zonas donde posiblemente se concentre el calcio utilizado. En este sentido, cabe destacar que, en general, a medida que se incrementa la concentración en calcio de los soles SBCa, los recubrimientos multicapa sintetizados a partir de estos presentan mayor porosidad e incremento en el tamaño del poro. Igualmente, cuando se alcanza la máxima concentración estudiada (60S40C), los recubrimientos comienzan a presentar problemas de agrietamiento, siendo más crítico, además, para los soles con tiempos largos de envejecimiento, y que puede estar asociado, al aumento de la viscosidad de los soles, debido a la incorporación de calcio en la red híbrida, tal y como se analizó en la caracterización reológica y espectros IR, respectivamente.

**4.5.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica.** En la Figura 24 se muestran los diagramas de Bode obtenidos para los recubrimientos multicapa SB-SBCa, para diferentes concentraciones de calcio en los soles SBCa con 1 día de envejecimiento, a diferentes tiempos de inmersión en solución PBS. En general, todos los sistemas con recubrimiento multicapa presentan una impedancia total inferior a la alcanzada por el recubrimiento SB.

En la Figura 24(a y c) se observa que la impedancia total, correspondiente al aporte conjunto de la resistencia de la solución y las interfases ( $R_{\text{Soln}}$ ,  $R_{\text{MB/SB}}$ ,  $R_{\text{SB/SBCa}}$  y  $R_{\text{SBCa/Sln}}$ ), decrece a medida que se incrementa la concentración de calcio y avanza el tiempo de inmersión, mostrando valores que van desde 400 hasta 100  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  (valores de impedancia incluso inferiores a los del acero desnudo, 350  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), hecho posiblemente asociado a que, al aumentar la concentración, el recubrimiento posee mayor porosidad y tamaño de poro, e incluso agrietamiento, tal y como se observó en las micrografías, permitiendo así que la solución permee fácilmente a través de las películas SBCa y SB, alcanzando la superficie del material base y encontrándolo desprotegido, ya que el material después del desbaste con papel abrasivo no posee su película de pasivación y, la posterior deposición de los soles impide que su superficie esté en contacto con la atmósfera oxidante y la pasive, dando como consecuencia que el material esté más vulnerable al ataque de la solución.

Figura 24. Diagramas de Bode de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa con 1 día de envejecimiento, para diferentes  $t_{\text{inm}}$  en PBS a  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ : a) y b) 1h; c) y d) 8h.



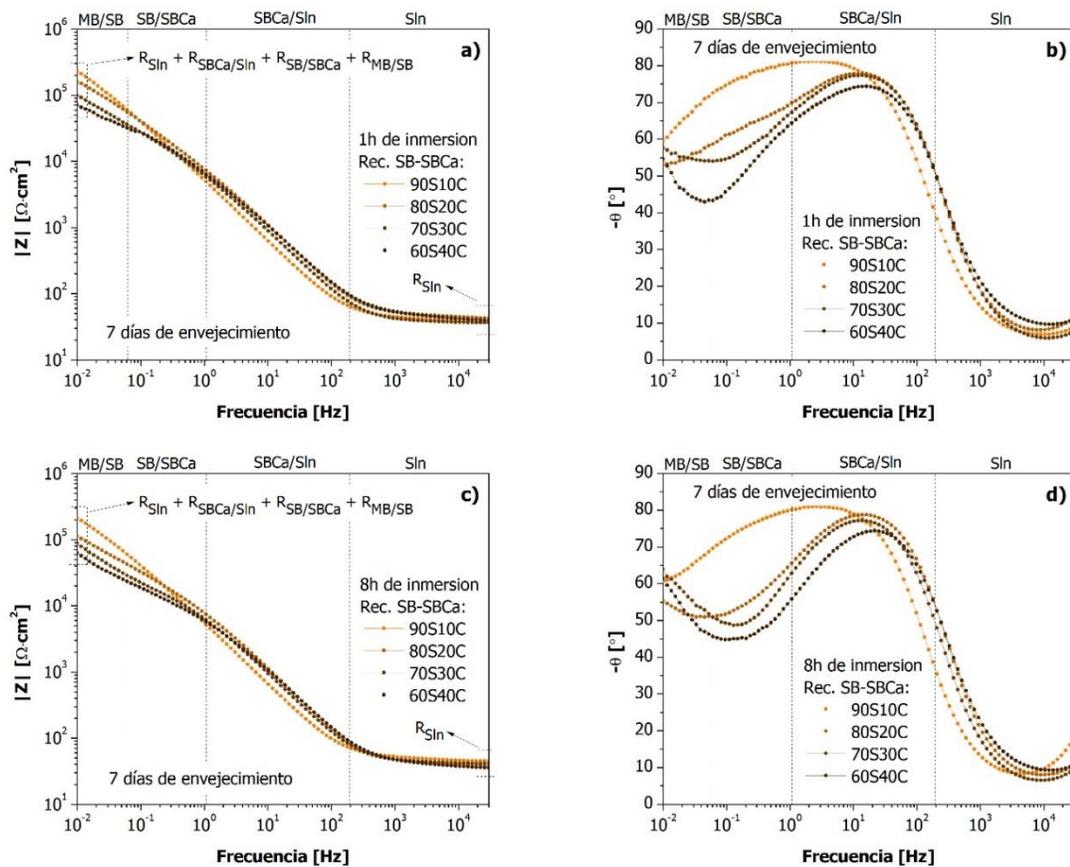
Por otro lado, también es posible observar que, para los recubrimientos con menor cantidad de calcio (90S10C) se presenta una sola constante de fase ubicada a frecuencias inferiores a 200 Hz, atribuida a la interfase biovidrio/solución (SBCa/SIn) en los poros; no obstante, al incrementar el calcio, se comienza a evidenciar que la dicha constante de fase se desplaza a frecuencias entre 1 y 200 Hz, así como, se nota la aparición de una nueva constante de fase, que se hace más evidente a medida que avanza el tiempo de inmersión, ubicada a frecuencias inferiores a 0,05 Hz, aproximadamente, asociada posiblemente a la interfase MB/SB (vista en el estudio de los recubrimientos SB), una vez la solución ha permeado a través de las capas SBCa y SB.

En este sentido, en los diagramas de Bode para el ángulo de fase (Figura 24(b y d)), es posible distinguir cuatro zonas del rango de frecuencia: i) superior a frecuencias alrededor de 200 Hz atribuida a la solución electrolito, la cual, a diferencia de los diagramas de Bode para los recubrimientos SB, presenta un comportamiento resistivo, debido posiblemente a que, desde el comienzo del ensayo, las especies iónicas de la solución migran fácilmente hacia el interior de la película porosa SBCa, perdiendo así cargas que permiten la conducción de electrones; ii) entre 1 Hz y 200 Hz, asociada a la interfase SBCa/SIn (interfase presente en los poros en contacto con la solución), que presenta un comportamiento capacitivo, notado por ángulos de fase entre 70 y 80°, debido a que la presencia de porosidad permite alojar fácilmente las especies iónicas de la solución y, por tanto, acumular más carga; iii) entre 0,05 y 1 Hz aproximadamente, atribuida a la interfase SB/SBCa, cuyos valores del ángulo de fase disminuyen en comparación al anterior, y que puede ser producto de la interacción de las especies iónicas alojadas en la capa porosa SBCa, una vez ha permeado a través de ésta y alcanzado dicha interfase; y iv) frecuencias inferiores a 0,05 Hz que, a pesar de ser poco visible debido posiblemente a que apenas se está formando, se asocia a la interfase MB/SB una vez la solución ha logrado alcanzar dicha zona, y que debido a un leve incremento en los ángulos de fase, se presume que la interfase se está cargando de especies, posiblemente debido a la presencia de defectos dentro de los recubrimientos SB (a pesar de su reducción con el tratamiento térmico), que permite que permeen hasta allí.

De igual forma, en la Figura 25 se muestran los diagramas de Bode obtenidos para los recubrimientos multicapa SB-SBCa, para diferentes concentraciones de calcio en los soles SBCa con 7 día de envejecimiento, a diferentes tiempos de inmersión en solución PBS, donde se observa que los recubrimientos presentan el mismo comportamiento de los mostrados en la Figura 24, donde los valores de impedancia total continúan decreciendo, consecuencia no sólo del aumento de la concentración de calcio y el tiempo de inmersión, sino del avance en el tiempo de envejecimiento de los soles SBCa, hecho asociado a la pérdida de propiedades resistivas de las

interfases, posiblemente por problemas morfológicos ocasionados por el aumento de la viscosidad. De igual manera, se observan las mismas zonas mencionadas para los recubrimientos con 1 día de envejecimiento, donde se destaca que la nueva constante de fase se hace más notoria, consecuencia de una mayor interacción de especies de la solución en dicha interfase, producto de los defectos y problemas de morfología ya mencionados.

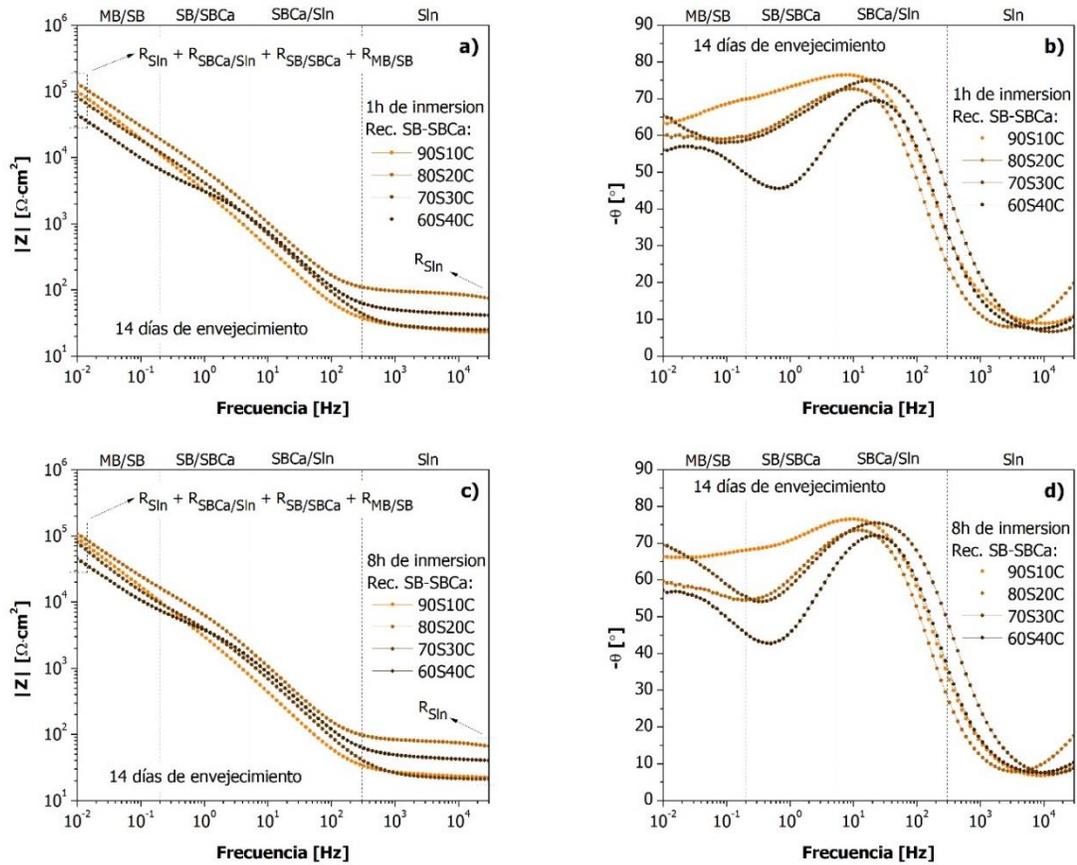
Figura 25. Diagramas de Bode de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa con 7 día de envejecimiento, para diferentes  $t_{\text{inm}}$  en PBS a  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ : a) y b) 1h; c) y d) 8h.



En cuanto a los diagramas de Bode obtenidos para los recubrimientos multicapa SB-SBCa, para diferentes concentraciones de calcio en los soles SBCa, pero con 14 día de envejecimiento, a diferentes tiempos de inmersión en solución PBS, mostrados en la Figura 26, es posible observar que, al igual que los recubrimientos

con 1 y 7 días de envejecimiento, la impedancia total continúa decreciendo (ver Figura 26(a y c)), hasta alcanzar valores alrededor de  $40 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Figura 26. Diagramas de Bode de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa con 14 día de envejecimiento, para diferentes  $t_{\text{inm}}$  en PBS a  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ : a) y b) 1h; c) y d) 8h.

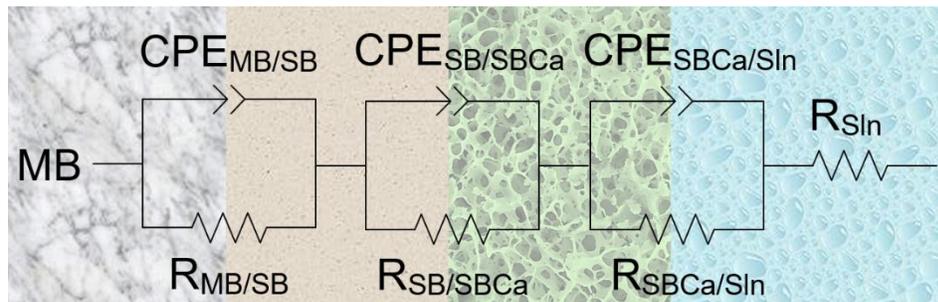


Por su parte, en el diagrama de Bode para el ángulo de fase, se evidencia claramente la nueva constante de fase totalmente formada, ocasionando un desplazamiento de las zonas descritas anteriormente, hacia frecuencias superiores.

En este sentido, a frecuencias superiores a 300 Hz encontramos el comportamiento de la solución; entre 5 y 300 Hz, el comportamiento de la interfase SBCa/SIn; entre 0,2 y 5 Hz, el comportamiento de la interfase SB/SBCa y, finalmente, a frecuencias inferiores a 0,2 Hz el comportamiento de la interfase MB/SB, todos descritos en la Figura 24 y Figura 25.

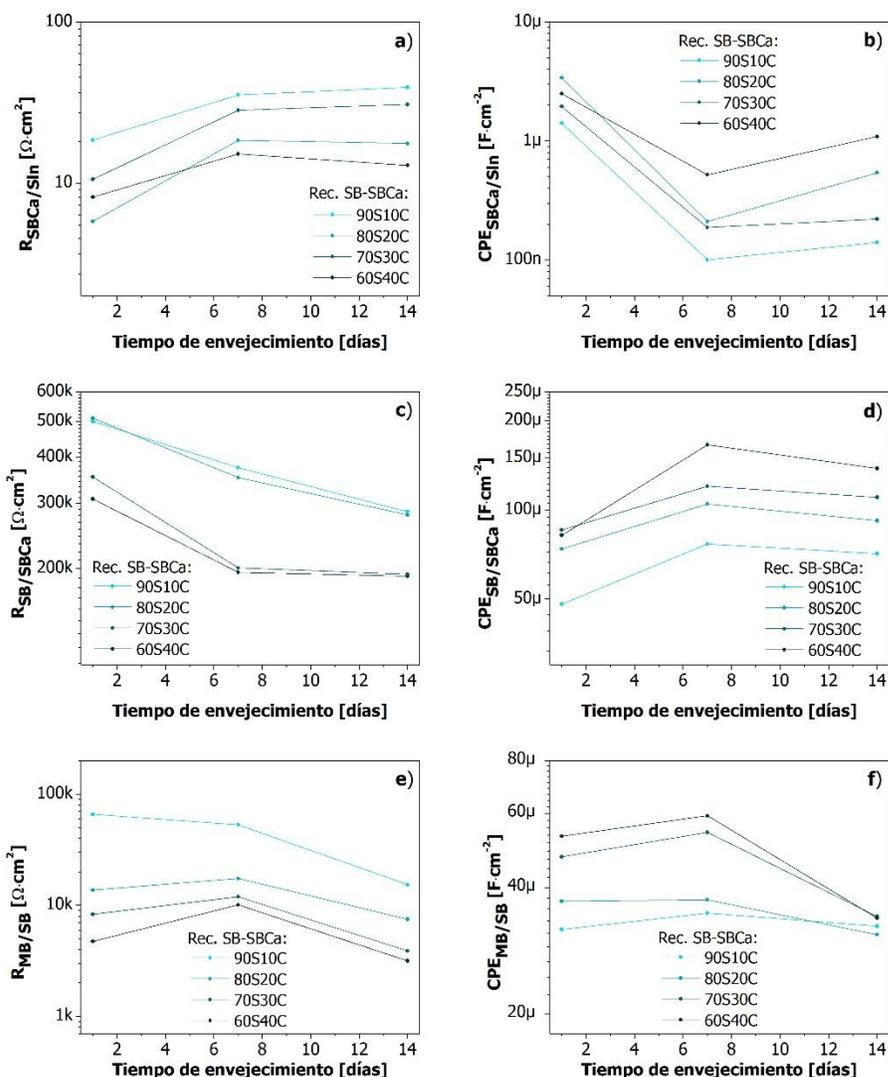
Al igual que para el estudio de los diagramas de EIE de los recubrimientos SB llevado a cabo en la sección 4.2.2 y, con el fin de comprender mejor el comportamiento, en la Figura 27 se muestra el circuito equivalente utilizado para la simulación y ajuste de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa para diferentes concentraciones de calcio mediante los ensayos de impedancia electroquímica. El comportamiento de estos recubrimientos (SB-SBCa) se asemeja a un circuito compuesto por la resistencia de la solución,  $R_{Sln}$ , en serie con tres parejas RC, donde  $R_{MB/SB}$ ,  $R_{SB/SBCa}$  y  $R_{SBCa/Sln}$  son las resistencias de las interfaces metal/recubrimiento SB (MB/SB), recubrimiento SB/recubrimiento SBCa (SB/SBCa) y recubrimiento SBCa/solución (SBCa/Sln), respectivamente, y  $CPE_{MB/SB}$ ,  $CPE_{SB/SBCa}$  y  $CPE_{SBCa/Sln}$  sus respectivas capacitancias no ideales. Es de aclarar, como se mencionó anteriormente en el análisis de EIE, que la interfase SBCa/Sln corresponde a dicha zona en los poros, siendo  $R_{SBCa/Sln}$  y  $CPE_{SBCa/Sln}$  otra forma de nombrar los parámetros de poro.

Figura 27. Circuito equivalente empleado para el ajuste de los diagramas de EIE de los recubrimientos multicapa SB-SBCa.



En este caso, y con el propósito de obtener simulaciones con bajos errores, los parámetros de ajuste electroquímico obtenidos de los circuitos se realizaron para los diagramas de EIE después de 8h de inmersión, ya que se observan bien definidas las constantes de fase y rangos de frecuencia descritos en el análisis de los diagramas de Bode. Los parámetros electroquímicos obtenidos son mostrados en el Anexo B y analizados gráficamente en la Figura 28.

Figura 28. Comportamiento de los parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE de los recubrimientos multicapa SB-SBCa a diferentes tiempos de envejecimiento, después de 8h de inmersión en PBS. Resistencia y capacitancia de la interfase: a) y b) SBCa/SIn; c) y d) SB/SBCa; e) y f) MB/SB.



En este sentido, a partir de los parámetros electroquímicos obtenidos para la interfase SBCa/SIn,  $R_{SBCa/SIn}$  y  $CPE_{SBCa/SIn}$ , es posible observar que, de manera general, a medida que se incrementa la concentración de calcio, dicha interfase presenta menor resistencia, mostrando valores que decrecen desde 18,53 y 39,31  $\Omega \cdot cm^2$  (90S10C) hasta valores entre 8,18 y 12,9  $\Omega \cdot cm^2$  (60S40C) mientras que su respectiva capacitancia no ideal incrementa, mostrando valores que van desde 0,14

y  $1,41 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  hasta valores entre  $1,09$  y  $2,50 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  aproximadamente (ver Figura 28(a y b)). Asimismo, a medida que avanza el tiempo de envejecimiento, tanto la resistencia como la capacitancia presentan cambios significativos en magnitud, evidenciando que, a los 7 días de envejecimiento, para todos los casos, se presenta un valor máximo de resistencia y un mínimo de capacitancia, asociados posiblemente a un valor óptimo de tiempo de envejecimiento donde los recubrimientos SB-SBCa presentan el mejor comportamiento electroquímico, y que posiblemente esté asociado a un valor adecuado de viscosidad de los soles SBCa para su deposición. De acuerdo con lo anterior, el comportamiento electroquímico de dicha interfase se encuentra relacionado con la morfología de la capa de biovidrio SBCa observada en las micrografías, ya que al aumentar el contenido de calcio, los recubrimientos presentan mayor porosidad y tamaño de poro, que permite la rápida permeación de la solución (razón por la cual muestra valores bajos de resistencia), facilitando así la incorporación de especies, hecho que se encuentra en concordancia con los altos valores del ángulo de fase observados en los diagramas de Bode.

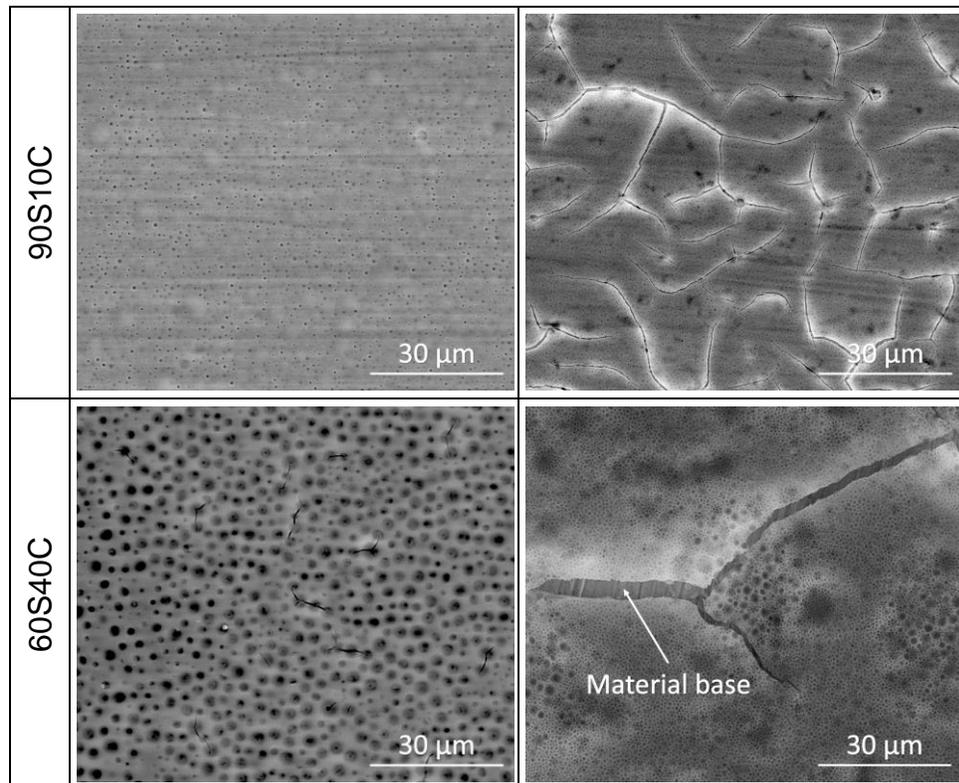
Por otra parte, en cuanto a los parámetros electroquímicos de la interfase SB/SBCa,  $R_{\text{SB/SBCa}}$  y  $\text{CPE}_{\text{SB/SBCa}}$ , es posible observar que, con el incremento de la concentración de calcio, la resistencia decrece, evidenciando valores que van desde  $285,01$  y  $499,36 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (90S10C) hasta valores entre  $190,67$  y  $308,38 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (60S40C), mientras que su capacitancia aumenta, mostrando valores entre  $47,97$  y  $71,07 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  hasta valores entre  $82,01$  y  $137,89 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  (ver Figura 28(c y d)). De forma similar a la interfase SBCa/SIn, a los 7 días de envejecimiento, la resistencia de la interfase SB/SBCa presentan un valor mínimo mientras su capacitancia un valor máximo. El comportamiento de esta interfase es consecuencia del comportamiento de la interfase SBCa/SIn, ya que, al permitir la fácil migración de especies de la solución hacia el interior de la capa porosa, existe mayor interacción de ésta en la interfase SB/SBCa, reduciendo su resistencia (o grado de protección) mientras adquiere carga iónica.

En cuanto al comportamiento de los parámetros de la interfase MB/SB,  $R_{MB/SB}$  y  $CPE_{MB/SB}$ , se puede evidenciar que, con el incremento de la concentración de calcio la resistencia decrece, encontrándose entre valores que van desde 15,35 y 66,07  $k\Omega \cdot cm^2$  (90S10C) hasta valores entre 3,16 y 4,72  $k\Omega \cdot cm^2$  (60S40C), mientras que su capacitancia incrementa, alcanzando valores que van desde 32,39 y 31,79  $\mu F \cdot cm^{-2}$  hasta valores entre 33,85 y 52,94  $\mu F \cdot cm^{-2}$  (ver Figura 28(e y f)), resaltando además, un mejor comportamiento electroquímico a los 7 días de envejecimiento, tal como se observó también en las dos interfases anteriores (SB/SBCa y SBCa/SIn). Este comportamiento está relacionado con la viscosidad de los soles SBCa, ya que ocasiona defectos morfológicos que permiten el paso de la solución a la superficie del metal, encontrando en dicho tiempo de envejecimiento (7 días) un valor adecuado para la deposición de los soles. Por su parte, la aparición de la nueva fase a frecuencias inferiores a 0,2 Hz puede estar asociada a lo descrito en los recubrimientos SB, y que se hace más notoria para los recubrimientos SB-SBCa con 14 días de envejecimiento, debido a una mayor interacción en dicha interfase.

**4.5.3. Microscopía electrónica de barrido después de EIE.** En la Figura 29 y Figura 30 se presentan las micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos multicapa SB-SBCa para diferentes concentraciones de calcio con 1 y 14 días de envejecimiento de los soles SBCa, respectivamente, antes y después de los ensayos de EIE con el fin de evaluar el estado superficial de los recubrimientos.

Figura 29. Micrografías electrónicas superficiales a 3.000x de los recubrimientos multicapa SB-SBCa con 1 día de envejecimiento.

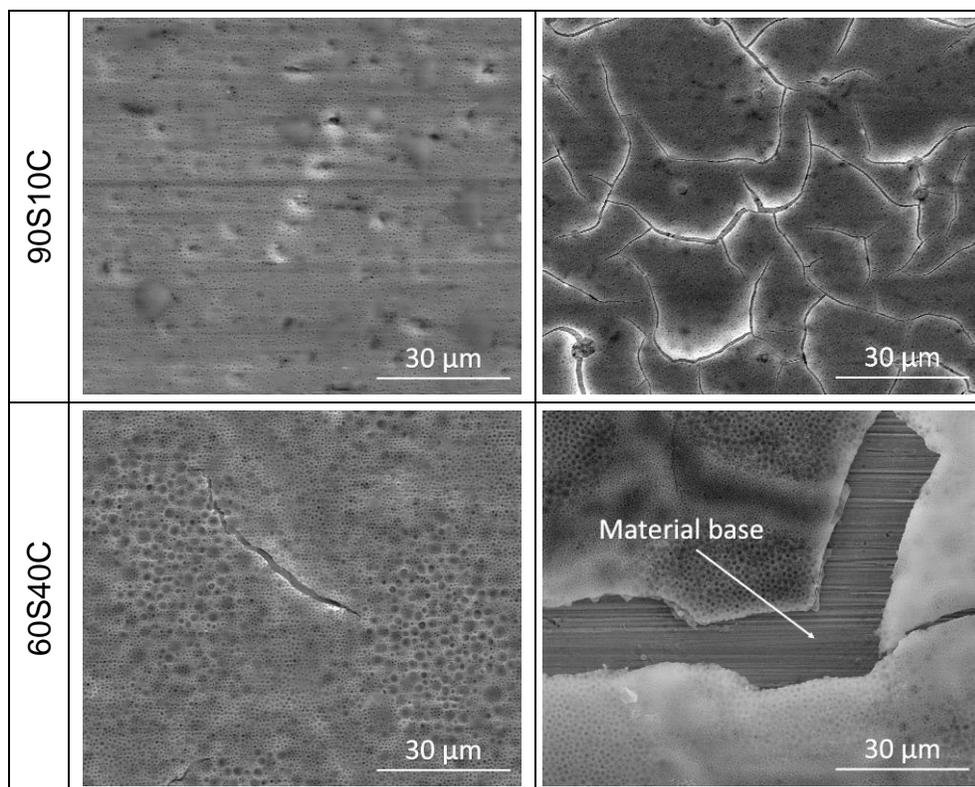
Antes de EIE	Después de EIE
--------------	----------------



En líneas generales, es posible observar que los recubrimientos con mayor concentración de calcio (60S40C) presentan agrietamiento más severo que los recubrimientos con bajo contenido en dicho elemento (90S10C), evidenciando incluso desprendimiento después de los ensayos de impedancia, hecho posiblemente asociado al incremento en la viscosidad de los soles, que ocasiona problemas de agrietamiento incluso antes de los ensayos de EIE de acuerdo a lo observado en la caracterización de los recubrimientos.

Figura 30. Micrografías electrónicas superficiales a 3.000x de los recubrimientos multicapa SB-SBCa con 14 día de envejecimiento.

Antes de EIE	Después de EIE
--------------	----------------



Dichas micrografías, después de la inmersión, evidencian lo observado en los diagramas de Bode, donde la aparición de la nueva constante de fase ubicada a frecuencias inferiores a 0,2 Hz, asociada a la interfase MB/SB, se hace más evidente a medida que incrementa la concentración de calcio y el tiempo de envejecimiento, producto de mayor actividad entre la solución y la interfase MB/SB debido a la facilidad de la solución en alcanzar la superficie del material a través de poros, defectos y grietas, y que junto con la falta de adhesión de los recubrimientos (debido posiblemente a la ausencia de la capa pasiva del metal antes de la deposición de los soles), éstos se desprendan (contrario a lo observado en los recubrimientos SB, ya que no se presencia dicho desprendimiento para las mejores condiciones, debido posiblemente al menor número de defectos que ralentiza el proceso de degradación, o el tiempo de inmersión es insuficiente para observarlo).

Finalmente, como análisis adicional, no fue posible evidenciar la presencia de precipitados que den indicio de comportamiento bioactivo de los recubrimientos; no obstante, se presume que dicho resultado es consecuencia del poco tiempo de

inmersión de los recubrimientos (8 horas) en solución fisiológica simulada PBS, ya que no es suficiente para que se lleven a cabo las reacciones de formación y precipitación de hidroxiapatita carbonatada HCA (iniciador de formación de apatita), producto del intercambio iónico del calcio en el recubrimiento con las especies de la solución <sup>75</sup>.

**4.5.4. Evaluación de la bioactividad *in vitro*.** De acuerdo con lo obtenido anteriormente, y con el fin de estudiar la habilidad de formación de apatita de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa, se llevó a cabo la inmersión de los recubrimientos a 7 días en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ . Cabe recordar la pertinencia de dicho estudio, ya que como se mencionó en el estado del arte, los sistemas libres de fósforo ( $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ) son capaces de presentar comportamiento bioactivo, debido a que toman este elemento de la solución <sup>76</sup>. Por otra parte, también es importante resaltar que, debido a problemas de agrietamiento y desprendimiento en los recubrimientos, asociado a los altos valores de viscosidad de los soles SBCa más concentrados en calcio, y la falta de adherencia de las películas sol-gel, impidieron analizar tiempos superiores de inmersión (mayor a 7 días).

En este sentido, en la Figura 31 se muestran las micrografías superficiales de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa para las condiciones 90S10C y 70S30C, con tiempos de envejecimiento de 1 y 7 días, después de 7 días de inmersión en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ . Es posible observar el estado superficial de los recubrimientos, donde se destaca la ausencia de estos para condiciones con mayor concentración en calcio (70S30C), debido a problemas de agrietamiento y desprendimiento que aumentan con el contenido de calcio y tiempo de envejecimiento, permitiendo observar, incluso, el material base. Dichos inconvenientes, a su vez, pueden ser consecuencia de una mayor cantidad de poros o defectos morfológicos que permiten una interacción más fácil entre el

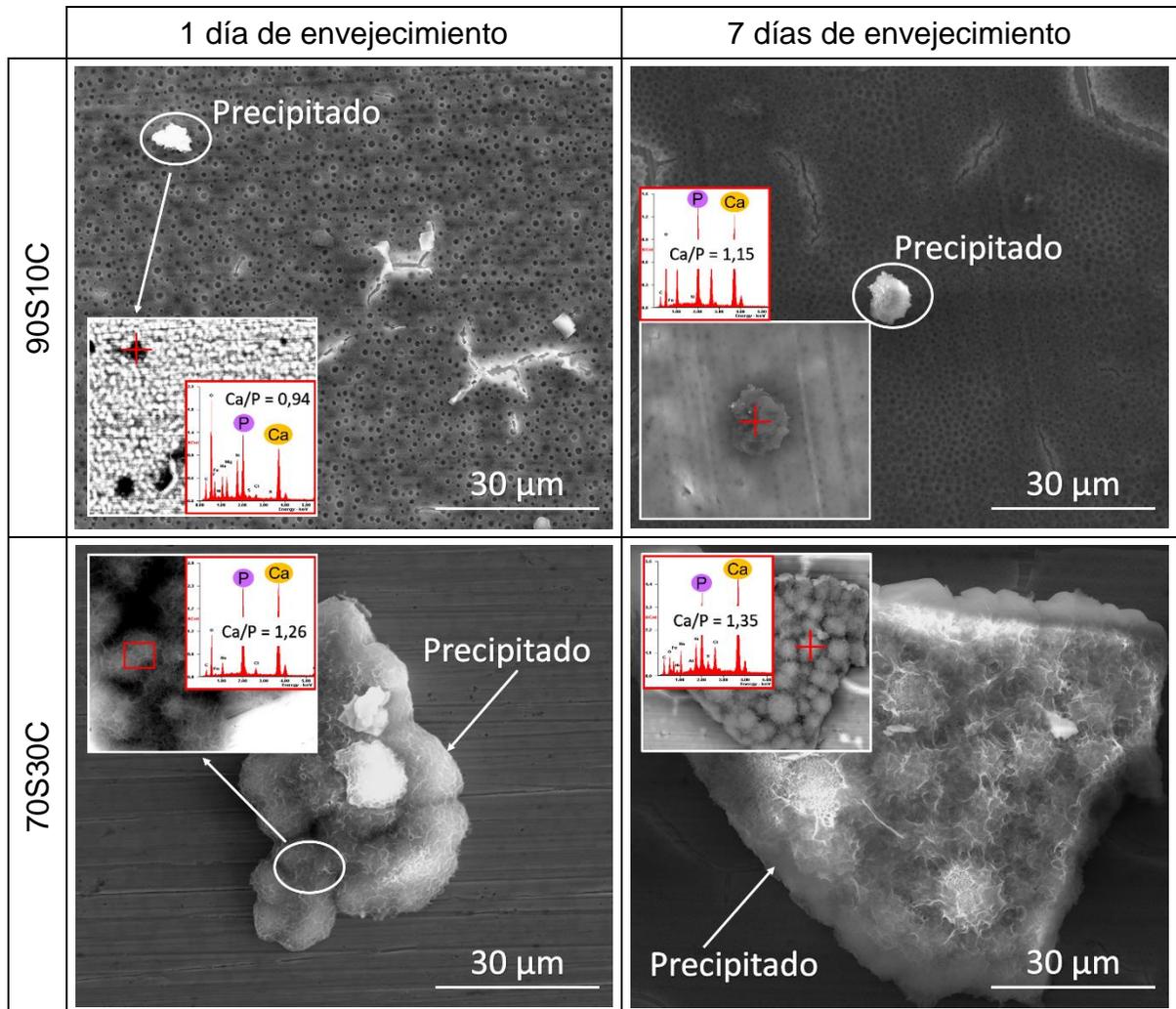
---

<sup>75</sup> Jones.

<sup>76</sup> Martínez, Izquierdo-Barba and Vallet-Regí; Izquierdo-Barba and others; Saravanapavan and others.

recubrimiento y la solución, conllevando a una posible disolución o degradación del mismo (perdiendo así propiedades) para formar, posiblemente, precipitados bioactivos.

Figura 31. Micrografías electrónicas superficiales a 3.000x de los recubrimientos multicapa SB-SBCa después de 7 días inmersión en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ .



De acuerdo a lo anterior, se destaca la presencia de dichos precipitados sobre su superficie, y mediante análisis EDX fue posible determinar la relación Ca/P, siendo esta relación un parámetro que permite dar idea de la capacidad que tienen los recubrimientos para formar apatitas. Los valores de Ca/P aumentaron a medida que

aumentaba el contenido en calcio en la red híbrida, alcanzando valores de hasta 1,35 (valor cercano al exhibido por la hidroxiapatita, HA, del hueso, cuyo valor es 1,67), hecho posiblemente asociado a una formación más acelerada de HCA <sup>77</sup>.

Finalmente, a partir del estudio de bioactividad se concluye que, con el fin de poder evaluar la habilidad de formación de apatita de los recubrimientos en largos periodos de inmersión (que según literatura debe ser superior a 28 días <sup>78</sup>), se hace necesario la mejora en el diseño de los recubrimientos, principalmente en su adherencia, ya que este factor no permite evaluar el comportamiento de los mismos en periodos largos por problemas de desprendimiento. Sin embargo, es importante resaltar el potencial bioactivo que demuestran los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa con sistemas libres de fósforo, ya que, a pesar de los inconvenientes que se presentaron, se logró evidenciar inicio de formación y precipitación de HCA en la superficie del recubrimiento, siendo esto un aspecto positivo en el diseño de recubrimientos para implantes ortopédicos.

---

<sup>77</sup> Jones.

<sup>78</sup> Tadashi Kokubo and Hiroaki Takadama, 'How Useful Is SBF in Predicting in Vivo Bone Bioactivity?', *Biomaterials*, 27.15 (2006), 2907–15 <<http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>>.

## 5. CONCLUSIONES

- El incremento de la temperatura y tiempo del tratamiento térmico aplicado a los recubrimientos barrera SB sobre el acero inoxidable AISI 316L mejora la morfología de los mismos, aumentando el grado de condensación y compactación de la red híbrida, mostrando así menor número de defectos. En consecuencia, los recubrimientos mejoran significativamente el comportamiento electroquímico en medios fisiológicos, disminuyendo su densidad de corriente de corrosión y aumentando su rango de protección y resistencia.
- A medida que incrementó la concentración de calcio en los soles SBCa, este elemento se incorpora más en la red híbrida mediante enlaces Si-O-Ca, acelerando el proceso de gelificación. Asimismo, su presencia afecta notablemente la morfología de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa en comparación con los recubrimientos SB, evidenciando porosidad superficial, que es más homogénea y con mayor tamaño de poro con el aumento en la cantidad de calcio. No obstante, con dicho incremento y a mayor tiempo de envejecimiento, los recubrimientos presentan más agrietamiento y desprendimiento, ocasionando como consecuencia la disminución progresiva de sus propiedades protectoras.
- El estudio para determinar la habilidad de formación de apatita de los recubrimientos multicapa SB-SBCa revela que la presencia de calcio en el recubrimiento favorece la precipitación de fosfatos de calcio, mostrando un incremento en la relación Ca/P en condiciones más concentradas en dicho elemento. Sin embargo, pese a problemas de adherencia sobre el sustrato metálico, no fue posible determinar el comportamiento bioactivo de los recubrimientos a tiempos de inmersión en PBS superiores a 7 días.

## 6. RECOMENDACIONES

- Como alternativa para evitar el problema de adherencia de las películas sol-gel sobre el material base, se propone realizar la pasivación de la superficie del material una vez se ha realizado el desbaste con papel abrasivo y, posteriormente, realizar la deposición de los soles.
- Una vez mejorado el problema de adherencia que induce al desprendimiento de los recubrimientos, se propone realizar el estudio de la capacidad que tienen los recubrimientos SB-SBCa en formar apatitas para tiempos prolongados de inmersión (alrededor de los 28 días) en solución PBS, con el fin de evaluar con profundidad el efecto del contenido de calcio en el comportamiento bioactivo de los recubrimientos.
- Desarrollar el estudio de la bioactividad *in vitro* de los recubrimientos híbridos multicapa SB-SBCa en medios celulares, con el fin de analizar el comportamiento de la relación Ca/P y de la adhesión y proliferación de células formadoras de hueso sobre su superficie.

## BIBLIOGRAFÍA

- Å, Stanislaw Penczek, Marek Cypryk, Andrzej Duda, Przemyslaw Kubisa, and S Stanis, 'Living Ring-Opening Polymerizations of Heterocyclic Monomers', *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32 (2007), 247–82 <<http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.002>>
- Adelkhani, H., S. Nasoodi, and A. H. Jafari, 'Corrosion Protection Properties of Silica Coatings Formed by Sol-Gel Method on Al: The Effects of Acidity, Withdrawal Speed, and Annealing Temperature', *Progress in Organic Coatings*, 77 (2014), 142–45 <<http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.011>>
- Alsina, Daniel, Edgardo Cagnola, René Güemes, Juan Carlos Nosedá, and Héctor Odetti, *Química Conceptos Fundamentales*, 2015
- Ansari, F, R Naderi, and C Dehghanian, 'Study on the Protective Function of Cloisite Incorporated Silane Sol-Gel Coatings Cured at Different Conditions', *Applied Clay Science*, 114 (2015), 93–102 <<http://doi.org/10.1016/j.clay.2008.06.003>>
- Araujo-Andrade, C, G Ortega-Zaragosa, S Ponce-Castañeda, J R Martínez, F Villegas-Aguirre, and F Ruiz, 'Análisis de Las Reacciones de Hidrólisis y Condensación En Muestras de Sílica Xerogeles Usando Espectroscopía Infrarroja', *Revista Mexicana de Física*, 46 (2000), 593–97
- Balamurugan, A., G. Balossier, J. Michel, and J. M F Ferreira, 'Electrochemical and Structural Evaluation of Functionally Graded Bioglass-Apatite Composites Electrophoretically Deposited onto Ti6Al4V Alloy', *Electrochimica Acta*, 54 (2009), 1192–98 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.055>>
- Balamurugan, A., G Sockalingum, J Michel, J Fauré, V Banchet, L Wortham, and others, 'Synthesis and Characterisation of Sol Gel Derived Bioactive Glass for Biomedical Applications', *Materials Letters*, 60 (2006), 3752–57
- Bellucci, D, A Sola, L Lusvardi, and V Cannillo, 'Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate-Bioactive Glass Ternary Composites', *Ceramics International*, 40 (2014), 3805–8
- Bellucci, Devis, Lucas Desogus, Selena Montinaro, Roberto Orrù, Giacomo Cao, and Valeria Cannillo, 'Innovative Hydroxyapatite/Bioactive Glass Composites Processed by Spark Plasma Sintering for Bone Tissue Repair', *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (2017), 1723–33 <<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.012>>

- Beyersmann, Detmar, and Andrea Hartwig, 'Carcinogenic Metal Compounds: Recent Insight into Molecular and Cellular Mechanisms', *Archives of Toxicology*, 82 (2008), 493–512 <<http://doi.org/10.1007/s00204-008-0313-y>>
- Burguera, Jos?? L., and Marcela Burguera, 'Molybdenum in Human Whole Blood of Adult Residents of the Merida State (Venezuela)', *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 21 (2007), 178–83 <<http://doi.org/10.1016/j.jtemb.2007.03.005>>
- Caballero, Y T, F. Viejo, and A. E. Coy, 'Desarrollo de Recubrimientos Híbridos Base TEOS-GPTMS Barrera-Biomiméticos Depositados Sobre El Acero Inoxidable AISI-316L' (Universidad Industrial de Santander, 2017)
- Cao, Wanpeng, and Larry L. Hench, 'Bioactive Materials', *Ceramics International*, 22 (1996), 493–507 <[http://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00126-3](http://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00126-3)>
- Catauro, M., F. Bollino, F. Papale, R. Giovanardi, and P. Veronesi, 'Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Bioactive Sol-Gel Coatings on Titanium Implants', *Materials Science and Engineering C*, 43 (2014), 375–82 <<http://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.044>>
- Chou, T. P., C. Chandrasekaran, S. Limmer, C. Nguyen, and G. Z. Cao, 'Organic-Inorganic Sol-Gel Coating for Corrosion Protection of Stainless Steel', *Journal of Materials Science Letters*, 21 (2002), 251–55 <<http://doi.org/10.1023/A:1014733413682>>
- Chou, T P, and C Chandrasekaran, 'Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003), 321–27
- Christensen, Jytte Molin, 'Human Exposure to Toxic Metals: Factors Influencing Interpretation of Biomonitoring Results', *Science of the Total Environment*, 166 (1995), 89–135 <[http://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04478-J](http://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04478-J)>
- Cieslak, Wendy, Kathleen Pap, Dustin R. Bunch, Edmunds Reineks, Raymond Jackson, Roxanne Steinle, and others, 'Highly Sensitive Measurement of Whole Blood Chromium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry', *Clinical Biochemistry*, 46 (2013), 266–70 <<http://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2012.10.035>>
- Durgalakshmi, D., R. Ajay Rakkesh, and S. Balakumar, 'Stacked Bioglass/TiO<sub>2</sub> Nanocoatings on Titanium Substrate for Enhanced Osseointegration and Its Electrochemical Corrosion Studies', *Applied Surface Science*, 349 (2015), 561–69 <<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.142>>

- Fathi, M. H., and A. Doost Mohammadi, 'Preparation and Characterization of Sol-Gel Bioactive Glass Coating for Improvement of Biocompatibility of Human Body Implant', *Materials Science and Engineering A*, 474 (2008), 128–33 <<http://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.041>>
- Fernando, Delihita, Nina Attik, Mark Cresswell, Ilham Mokbel, Nelly Pradelle-Plasse, Phil Jackson, and others, 'Influence of Network Modifiers in an Acetate Based Sol-Gel Bioactive Glass System', *Microporous and Mesoporous Materials*, 257 (2018), 99–109
- Franquet, A., C. Le Pen, H. Terryn, and J. Vereecken, 'Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of Non-Functional Thin Organosilane Layers on Aluminium', *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 1245–55 <[http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00832-0](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00832-0)>
- Franquet, A., H. Terryn, and J. Vereecken, 'IRSE Study on Effect of Thermal Curing on the Chemistry and Thickness of Organosilane Films Coated on Aluminium', *Applied Surface Science*, 211 (2003), 259–69 <[http://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00258-7](http://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00258-7)>
- Galio, A. F., S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, L. F P Dick, I. L. Müller, and M. G S Ferreira, 'Inhibitor-Doped Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of Magnesium Alloy AZ31', *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010), 1479–86 <<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.067>>
- García, C., S. Ceré, and A. Durán, 'Bioactive Coatings Prepared by Sol-Gel on Stainless Steel 316L', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348 (2004), 218–24 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.172>>
- García, J., T. López, M. Álvarez, D. H. Aguilar, and P. Quintana, 'Spectroscopic, Structural and Textural Properties of CaO and CaO-SiO<sub>2</sub> Materials Synthesized by Sol-Gel with Different Acid Catalysts', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008), 729–32 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.074>>
- González, María P, Danny F Herreño, Fernando Viejo, Ana E. Coy, and E A Rondón, 'Influencia Del Número de Películas Depositadas de Recubrimientos Sol-Gel Base TEOS-GPTMS En El Desempeño Frente a La Corrosión Del Acero AISI 316L' (Universidad Industrial de Santander, 2017)
- González, Oscar, and Gonzalo Santos, 'Evaluación Del Grado de Sensibilización En El Acero Inoxidable AISI 304', *Revista Metalurgia*, 80 (2003), 80–85
- de Groot, K, J G Wolke, and J a Jansen, 'Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants.', *Journal of Engineering in Medicine*, 212 (1998), 137–47 <<http://doi.org/10.1243/0954411981533917>>

- Hench, L. L., R. J. Splinter, W. C. Allen, and T. K. Greenlee, 'Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials', *Journal of Biomedical Materials Research*, 5 (1971), 117–41 <<http://doi.org/10.1002/jbm.820050611>>
- Hench, Larry L., 'Bioglass: 10 Milestones from Concept to Commerce', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432 (2016), 2–8 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.038>>
- Hernández-Barrios, Carlos A., C A Cuao, M A Jaimes, A. E. Coy, and F. Viejo, 'Effect of the Catalyst Concentration, the Immersion Time and the Aging Time on the Morphology, Composition and Corrosion Performance of TEOS-GPTMS Sol-Gel Coatings Deposited on the AZ31 Magnesium Alloy', *Surface and Coatings Technology*, 325 (2017), 257–69
- Hernández-Barrios, Carlos A., Érika N. Remolina, Geraldine A. Contreras, Nayla J. Parada, Ana E. Coy, and Fernando Viejo, 'Uso Potencial de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Como Alternativa Para La Protección Contra La Corrosión de Aleaciones Ligeras', *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34 (2014), 251–61 <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84896506948&partnerID=tZOtx3y1>>
- Hernández, Carlos, Nayda Duarte, Leidy Hernández, Darío Peña, Ana Coy, and Fernando Viejo, 'Síntesis , Caracterización y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Porosos Sol-Gel Dopados Con Acetato de Cerio Sobre La Aleación de Magnesio WE54-AE', *Iteckne*, 10 (2013), 249–58
- Hsu, Fu-Yin, Ru-Chun Weng, Hsiu-Mei Lin, Yi-Hsuan Lin, Meng-Ru Lu, Jing-Lun Yu, and others, 'A Biomimetic Extracellular Matrix Composed of Mesoporous Bioactive Glass as a Bone Graft Material', *Microporous and Mesoporous Materials*, 212 (2015), 56–65
- Innocenzi, Plinio, 'Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra-Microstructure Overview', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003), 309–19 <[http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01637-X](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01637-X)>
- Innocenzi, Plinio, Tongjit Kidchob, and Toshinobu Yoko, 'Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Materials Based on Epoxy-Amine Systems', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35 (2005), 225–35 <<http://doi.org/10.1007/s10971-005-2290-4>>
- Inzunza, Débora Alejandra, 'Preparación de Recubrimientos Nanoestructurados Para La Oseointegración de Superficies de Titanio' (Universidad de Chile, 2012) <<http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>>

- Izquierdo-Barba, I., F. Conde, N. Olmo, M. A. Lizarbe, M. A. Garc??a, and M. Vallet-Reg??, 'Vitreous SiO<sub>2</sub>-CaO Coatings on Ti6Al4V Alloys: Reactivity in Simulated Body Fluid versus Osteoblast Cell Culture', *Acta Biomaterialia*, 2 (2006), 445–55 <<http://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.02.002>>
- Izquierdo-Barba, I., A. J. Salinas, and M. Vallet-Regí, 'In Vitro Calcium Phosphate Layer Formation on Sol-Gel Glasses of the CaO-SiO<sub>2</sub> System', *Journal of Biomedical Materials Research*, 47 (1999), 243–50 <[http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199911\)47:2<243::AID-JBM15>3.0.CO;2-S](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199911)47:2<243::AID-JBM15>3.0.CO;2-S)>
- Jones, Julian R., 'Reprint of: Review of Bioactive Glass: From Hench to Hybrids', *Acta Biomaterialia*, 23 (2015), S53–82 <<http://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.019>>
- Juan-Díaz, M.J., M. Martínez-Ibáñez, I. Lara-Sáez, S. da Silva, R. Izquierdo, M. Gurruchaga, and others, 'Development of Hybrid Sol-Gel Coatings for the Improvement of Metallic Biomaterials Performance', *Progress in Organic Coatings*, 96 (2016), 42–51 <[http://doi.org/10.1016/S0300-9440\(15\)00078-8](http://doi.org/10.1016/S0300-9440(15)00078-8)>
- Kamachi Mudali, U., T. M. Sridhar, and Baldev Raj, 'Corrosion of Bio Implants', *Sadhana*, 28 (2003), 601–37 <<http://doi.org/10.1007/BF02706450>>
- Kapoor, Saurabh, Ashutosh Goel, Maria J. Pascual, and José M F Ferreira, 'Alkali-Free Bioactive Diopside-Tricalcium Phosphate Glass-Ceramics for Scaffold Fabrication: Sintering and Crystallization Behaviours', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432 (2016), 81–89 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.033>>
- Kim, Ill Yong, Giichiro Kawachi, Koichi Kikuta, Sung Baek Cho, Masanobu Kamitakahara, and Chikara Ohtsuki, 'Preparation of Bioactive Spherical Particles in the CaO-SiO<sub>2</sub> System through Sol-Gel Processing under Coexistence of Poly (Ethylene Glycol)', *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008), 1595–1602 <<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.006>>
- Kokubo, Tadashi, and Hiroaki Takadama, 'How Useful Is SBF in Predicting in Vivo Bone Bioactivity?', *Biomaterials*, 27 (2006), 2907–15 <<http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>>
- Kubisa, P., and S. Penczek, 'Cationic Activated Monomer Polymerization of Heterocyclic Monomers', *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 24 (1999), 1409–37 <[http://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00028-3](http://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00028-3)>

- Kunst, Sandra Raquel, Lilian Vanessa Rossa Beltrami, Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso, Maria Rita Ortega Veja, Estela Knopp Kerstner Baldin, Tiago Lemos Menezes, and others, 'Effect of Curing Temperature and Architectural (Monolayer and Bilayer) of Hybrid Films Modified with Polyethylene Glycol for the Corrosion Protection on Tinplate', *Materials Research*, 17 (2014), 1071–81 <<http://doi.org/10.1590/1516-1439.284614>>
- Kurayama, Fumio, Satoru Suzuki, Tetsuro Oyamada, Takeshi Furusawa, Masahide Sato, and Noboru Suzuki, 'Facile Method for Preparing Organic/Inorganic Hybrid Capsules Using Amino-Functional Silane Coupling Agent in Aqueous Media', *Journal of Colloid and Interface Science*, 349 (2010), 70–76 <<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.039>>
- Lamaka, S. V., M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick, and others, 'Novel Hybrid Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of AZ31B Magnesium Alloy', *Electrochimica Acta*, 53 (2008), 4773–83 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.015>>
- Lázaro, Gilderman Silva, Silmara Caldas Santos, Cristiane Xavier Resende, and Euler Araujo Dos Santos, 'Individual and Combined Effects of the Elements Zn, Mg and Sr on the Surface Reactivity of a SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bioglass System', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 386 (2014), 19–28 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.038>>
- Lin, Sen, Claudia Ionescu, Kevin J. Pike, Mark E. Smith, and Julian R. Jones, 'Nanostructure Evolution and Calcium Distribution in Sol-gel Derived Bioactive Glass', *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009), 1276 <<http://doi.org/10.1039/b814292k>>
- Lizarbe, María Antonia, 'Sustitutivos de Tejidos: De Los Biomateriales a La Ingeniería Tisular', *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*, 101 (2007), 227–49
- López, Danián Alejandro, Alicia Durán, and Silvia Marcela Ceré, 'Electrochemical Characterization of AISI 316L Stainless Steel in Contact with Simulated Body Fluid under Infection Conditions', *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19 (2008), 2137–44 <<http://doi.org/10.1007/s10856-007-3138-y>>
- Ma, J., C. Z. Chen, D. G. Wang, X. G. Meng, and J. Z. Shi, 'Influence of the Sintering Temperature on the Structural Feature and Bioactivity of Sol-Gel Derived SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bioglass', *Ceramics International*, 36 (2010), 1911–16 <<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.017>>
- Martín Barral, Ana Isabel, 'Bioactividad y Biocompatibilidad de Materiales Sol-Gel Con Contenido Constante En CaO' (Universidad Complutense de Madrid, 2005)

- Martínez, A., I. Izquierdo-Barba, and M. Vallet-Regí, 'Bioactivity of a CaO-SiO<sub>2</sub> Binary Glasses System', *Chemistry of Materials*, 12 (2000), 3080–88 <<http://doi.org/10.1021/cm001107o>>
- Matykina, E., R. Arrabal, R. Z. Valiev, J. M. Molina-Aldareguia, P. Belov, and I. Sabirov, 'Electrochemical Anisotropy of Nanostructured Titanium for Biomedical Implants', *Electrochimica Acta*, 176 (2015), 1221–32 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.128>>
- Meiwen, Vicky, Shao-ling Wu, Mark E Orazem, Nadine Pébère, Bernard Tribollet, and Vincent Vivier, 'Local Electrochemical Impedance Spectroscopy : A Review and Some Recent Developments', *Electrochimica Acta*, 56 (2011), 8048–57 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.018>>
- Mohseni, E., E. Zalnezhad, and A. R. Bushroa, 'Comparative Investigation on the Adhesion of Hydroxyapatite Coating on Ti-6Al-4V Implant: A Review Paper', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48 (2014), 238–57 <<http://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>>
- Morales, Ulises Piratoba, E Vera Lopez, and C Ortiz Otalora, 'Basic Aspects in the Interpretation of the Diagrams of Electrochemical Impedance', *Dyna*, 77 (2010), 13–19 <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:BASIC+ASPECTS+IN+THE+INTERPRETATION+OF+THE+DIAGRAMS+OF+ELECTROCHEMICAL+IMPEDANCE#0>>
- Mozafari, Masoud, Fathollah Moztarzadeh, and Mohammadreza Tahriri, 'Investigation of the Physico-Chemical Reactivity of a Mesoporous Bioactive SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass in Simulated Body Fluid', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010), 1470–78 <<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.040>>
- Muthukumar, V., V. Selladurai, S. Nandhakumar, and M. Senthilkumar, 'Experimental Investigation on Corrosion and Hardness of Ion Implanted AISI 316L Stainless Steel', *Materials and Design*, 31 (2010), 2813–17 <<http://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.01.007>>
- Nasab, Marjan Bahrami, Mohd Roshdi Hassan, and Barkawi Bin Sahari, 'Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review', *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 24 (2010), 69–82
- Omar, S.A., J. Ballarre, and S.M. Ceré, 'Protection and Functionalization of AISI 316L Stainless Steel for Orthopedic Implants: Hybrid Coating and Sol Gel Glasses by Spray to Promote Bioactivity', *Electrochimica Acta*, 2016 <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.051>>

- Oonishi, H, L L Hench, J Wilson, F Sugihara, E Tsuji, M Matsuura, and others, 'Quantitative Comparison of Bone Growth Behavior in Granules of Bioglass, A-W Glass-Ceramic, and Hydroxyapatite', *Journal of Biomedical Materials Research*, 51 (2000), 128–35 <[http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(200007\)51](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(200007)51)>
- Owens, G., R. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C-M. Han, C. Mahapatra, and others, 'Sol-Gel Based Materials for Biomedical Applications', *Progress in Material Science*, 77 (2016), 1–79 <<http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>>
- Ozkazanc, Ersel, Sibel Zor, Hatice Ozkazanc, H. Yuksel Guney, and Ufuk Abaci, 'Synthesis, Characterization and Dielectric Behavior of (ES)-Form Polyaniline/Cerium(III)-Nitrate-Hexahydrate Composites', *Materials Chemistry and Physics*, 133 (2012), 356–62 <<http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.037>>
- Pan, Guirong, Dale W. Schaefer, and Jan Ilavsky, 'Morphology and Water Barrier Properties of Organosilane Films: The Effect of Curing Temperature', *Journal of Colloid and Interface Science*, 302 (2006), 287–93 <<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.031>>
- Pappas, G S, P Liatsi, I A Kartsonakis, I Danilidis, and G Kordas, 'Synthesis and Characterization of New SiO<sub>2</sub>-CaO Hollow Nanospheres by Sol-Gel Method: Bioactivity of the New System', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008), 755–60
- Pardo, A., M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, 'Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels - Combining Effects of Mn and Mo Additions', *Corrosion Science*, 50 (2008), 1796–1806 <<http://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.005>>
- Piccirillo, C., R. C. Pullar, E. Costa, A. Santos-Silva, M. M.E. Pintado, and P. M.L. Castro, 'Hydroxyapatite-Based Materials of Marine Origin: A Bioactivity and Sintering Study', *Materials Science and Engineering C*, 51 (2015), 309–15 <<http://doi.org/10.1016/j.msec.2015.03.020>>
- Polo Sanz, José Luis, Conceta Luz Torres, Emilio Cano, and José María Bastidas, 'Estudio de Impedancia de La Corrosión Del Acero Inoxidable AISI 316L En Las Regiones Pasiva y de Picadura', *Revista de Metalurgia*, 35 (2010), 368–78 <<http://doi.org/10.3989/revmetalm.1999.v35.i6.645>>
- Pourhashem, S., and A. Afshar, 'Double Layer Bioglass-Silica Coatings on 316L Stainless Steel by Sol-Gel Method', *Ceramics International*, 40 (2014), 993–1000 <<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.096>>

- Quiroga Pardo, Sadae Astrid, 'Efecto de La Composición de Los Recubrimientos Mixtos de Biovidrio/TiO<sub>2</sub> En Sus Características Bioactivas' (Universidad Industrial de Santander, 2011)
- Remolina, Érika N., 'Síntesis, Caracterización y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Dopados Con Sales de Cerio Para La Protección Contra La Corrosión de Aleación Al-Cu-Li AA2050-T8' (Universidad Industrial de Santander, 2014)
- Ben Rhouma, A., T. Amadou, H. Sidhom, and C. Braham, 'Correlation between Microstructure and Intergranular Corrosion Behavior of Low Delta-Ferrite Content AISI 316L Aged in the Range 550–700°C', *Journal of Alloys and Compounds*, 708 (2017), 871–86 <<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.273>>
- Rivera, Nicole C., Luis C. Forero, Diego Hernández, Fernando Viejo, and Ana E. Coy, 'Desarrollo y Evaluación de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Barrera-Bioactivo Con Sales de Calcio Sobre El Acero Inoxidable AISI 316L' (Universidad Industrial de Santander, 2015) <<http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>>
- Rodríguez, Juan A, Fernando Viejo, and Ana E. Coy, 'Diseño de Recubrimientos Híbridos Sol-Gel Base TEOS-GPTMS Para La Protección Contra La Corrosión Del Acero Inoxidable BioDur 108 de Potencial Aplicación En La Fabricación de Implantes Ortopédicos' (Universidad Industrial de Santander, 2016)
- Rodríguez, Laura Angélica Ardila, Jhon Jairo Olaya Flórez, and José Manuel Arroyo Osorio, 'Resistencia a La Corrosión de Recubrimientos de NbC Sobre Acero AISI 316L Depositados Por UMB/Corrosion Resistance of NbC Coatings on AISI 316L Steel Deposited with UBM', *Ingeniare : Revista Chilena de Ingeniería*, 22 (2014), 445–54 <<http://doi.org/10.4067/S0718-33052014000300015>>
- Rosace, Giuseppe, Emanuela Guido, Claudio Colleoni, Marco Brucale, Elpida Piperopoulos, Candida Milone, and Maria Rosaria Plutino, 'Halochromic Resorufin-GPTMS Hybrid Sol-Gel: Chemical-Physical Properties and Use as PH Sensor Fabric Coating', *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 241 (2017), 85–95 <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.038>>
- Rosace, Giuseppe, Emanuela Guido, Claudio Colleoni, Marco Brucale, Elpida Piperopoulos, Candida Milone, and Maria Rosaria, 'Sensors and Actuators B: Chemical Halochromic Resorufin-GPTMS Hybrid Sol-Gel : Chemical-Physical Properties and Use as PH Sensor Fabric Coating', *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 241 (2017), 85–95 <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.038>>

- Roy, Mangal, Vamsi Krishna Balla, Amit Bandyopadhyay, and Susmita Bose, 'Compositionally Graded Hydroxyapatite/Tricalcium Phosphate Coating on Ti by Laser and Induction Plasma', *Acta Biomaterialia*, 7 (2011), 866–73  
<<http://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.09.016>>
- Roy, Mangal, Amit Bandyopadhyay, and Susmita Bose, 'Induction Plasma Sprayed Nano Hydroxyapatite Coatings on Titanium for Orthopaedic and Dental Implants', *Surface and Coatings Technology*, 205 (2011), 2785–92  
<<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.042>>
- Rueda, Laura, Carlos A. Hernández-Barrios, Fernando Viejo, Ana E. Coy, and Mario Aparicio, 'Evaluación de Recubrimientos Híbridos Dopados Con Sales de Calcio Para Mejorar La Bioactividad de Aleaciones de Magnesio', *Revista Colombiana de Materiales*, 5 (2014), 208–14  
<<http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>>
- Rueda, Laura, Carlos A. Hernández-Barrios, Fernando Viejo, Ana E. Coy, Jadra Mosa, and Mario Aparicio, '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
- Saravanapavan, Priya, Julian R Jones, Russell S Pryce, and Larry L Hench, 'Bioactivity of Gel-Glass Powders in the CaO-SiO<sub>2</sub> System: A Comparison with Ternary (CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>) and Quaternary Glasses (SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O).', *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 66 (2003), 110–19  
<<http://doi.org/10.1002/jbm.a.10532>>
- Shen, Sibao, Shu Cai, Guohua Xu, Huan Zhao, Shuxin Niu, and Ruiyue Zhang, '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*, 45 (2015), 166–74  
<<http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.02.005>>
- Sierra Uribe, Jhon, Oscar Bravo Molina, Próspero Acevedo Peña, and Elcy Córdoba Tuta, 'Evaluación Electroquímica de Recubrimientos de Biovidrio/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Soportados Sobre Acero Inoxidable AISI 316L y Su Relación Con El Carácter Bioactivo de Las Películas', *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35 (2015), 151–64

- Skarabahatava, Aliaksandra Sergeevna, Ludmila Michaylovna Lukyanenko, Ekaterina Ivanovna Slobozhanina, Maria Letizia Falcioni, Patrick Orlando, Sonia Silvestri, and others, 'Plasma and Mitochondrial Membrane Perturbation Induced by Aluminum in Human Peripheral Blood Lymphocytes', *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31 (2015), 37–44 <<http://doi.org/10.1016/j.jtemb.2015.02.002>>
- Vaid, Chitra, Sevi Murugavel, Chandasree Das, and Sundarrajan Asokan, 'Mesoporous Bioactive Glass and Glass-Ceramic: Influence of the Local Structure on in Vitro Bioactivity', *Microporous and Mesoporous Materials*, 186 (2014), 46–56
- Vallet-Regi, M, C Victoria Ragel, Antonio J Salinas, María Vallet-Regí, and C Victoria Ragel, 'Glasses with Medical Applications', *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 1029–42 <<http://doi.org/10.1002/ejic.200390134>>
- De Viteri, V. Sáenz, M. G. Barandika, U. Ruiz De Gopegui, R. Bayón, C. Zubizarreta, X. Fernández, and others, 'Characterization of Ti-C-N Coatings Deposited on Ti6Al4V for Biomedical Applications', *Journal of Inorganic Biochemistry*, 117 (2012), 359–66 <<http://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.09.012>>
- Wang, Duhua, and Gordon P. Bierwagen, 'Sol-Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection', *Progress in Organic Coatings*, 64 (2009), 327–38 <<http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>>
- Wen, Jianye, and Garth L Wilkes, 'Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach', *Chemistry of Materials*, 8 (1996), 1667–81 <<http://doi.org/10.1021/cm9601143>>
- Williams, David F., 'On the Nature of Biomaterials', *Biomaterials*, 30 (2009), 5897–5909 <<http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.07.027>>
- Wilson, J, G H Pigott, F J Schoen, and L L Hench, 'Toxicology and Biocompatibility of Bioglasses.', *Journal of Biomedical Materials Research*, 15 (1981), 805–17 <<http://doi.org/10.1002/jbm.820150605>>
- Witte, Frank, Norbert Hort, Carla Vogt, Smadar Cohen, Karl Ulrich Kainer, Regine Willumeit, and others, 'Degradable Biomaterials Based on Magnesium Corrosion', *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12 (2008), 63–72 <<http://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>>
- Wu, Zhijian, Yan Jiang, Taehoon Kim, and Kangtaek Lee, 'Effects of Surface Coating on the Controlled Release of Vitamin B1 from Mesoporous Silica Tablets', *Journal of Controlled Release*, 119 (2007), 215–21 <<http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2007.03.001>>

Zheng, Kai, Anastasiia Solodovnyk, Wei Li, Ourania Menti Goudouri, Christoph St??hli, Showan N. Nazhat, and others, 'Aging Time and Temperature Effects on the Structure and Bioactivity of Gel-Derived 45S5 Glass-Ceramics', *Journal of the American Ceramic Society*, 98 (2015), 30–38 <<http://doi.org/10.1111/jace.13258>>

Zheng, Shunxing, and Jinhuan Li, 'Inorganic-Organic Sol Gel Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metals', *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54 (2010), 174–87 <<http://doi.org/10.1007/s10971-010-2173-1>>

## ANEXOS

Anexo A. Tablas de ajustes de los parámetros electroquímicos de los diagramas EIE a partir de circuitos equivalentes para los recubrimientos SB.

Tabla 3. Parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE obtenidos para el acero inoxidable 316L para diferentes tiempos de inmersión en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ .

	$t_{\text{inm}}$ [h]	$R_{\text{Sin}}$ [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]	$\text{CPE}_{\text{dl}}$ [ $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	$n_{\text{dl}}$	$R_{\text{tc}}$ [ $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]	$\text{Chi}^2$
<b>MB</b>	1	13,93	29,19	0,91	0,84	2,4E-03
	3	13,93	29,82	0,91	1,74	2,6E-03
	5	13,93	29,75	0,91	2,55	2,8E-03
	8	13,93	30,14	0,90	3,81	3,6E-03

Tabla 4. Parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE obtenidos de los recubrimientos SB para diferentes tiempos de inmersión en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ .

		$t_{\text{inm}}$ [h]	$R_{\text{Sin}}$ [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]	$\text{CPE}_{\text{SB/Sin}}$ [ $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	$n_{\text{SB/Sin}}$	$R_{\text{SB/Sin}}$ [ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]	$\text{CPE}_{\text{MB/SB}}$ [ $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	$n_{\text{MB/SB}}$	$R_{\text{MB/SB}}$ [ $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]	$\text{Chi}^2$
<b>Recubrimientos SB a 24 horas</b>	<b>60°C</b>	1	13,93	71,78	0,91	0,23	20,02	0,88	2,88	6,0E-04
		3	13,93	83,00	0,86	0,07	19,37	0,88	6,01	1,5E-03
		5	13,93	101,63	0,74	0,04	19,27	0,89	8,07	1,5E-03
		8	13,93	197,60	0,71	0,02	19,30	0,91	8,40	1,0E-03
	<b>80°C</b>	1	13,93	66,26	0,92	0,33	19,92	0,88	2,47	1,5E-04
		3	13,93	70,16	0,93	0,09	19,19	0,88	5,73	4,0E-04
		5	13,93	91,72	0,92	0,05	18,94	0,89	7,70	3,9E-04
		8	13,93	157,80	0,92	0,02	18,76	0,90	8,49	2,5E-04
	<b>105°C</b>	1	13,93	54,30	0,92	0,92	13,12	0,84	2,13	6,0E-04
		3	13,93	55,38	0,93	0,26	13,20	0,85	4,56	5,1E-04
		5	13,93	74,17	0,96	0,12	13,33	0,86	7,17	5,6E-04
		8	13,93	137,31	0,98	0,05	13,52	0,87	10,19	7,3E-04
	<b>120°C</b>	1	13,93	40,79	0,93	3,89	12,53	0,83	0,98	9,0E-04
		3	13,93	51,28	0,91	1,72	11,73	0,86	4,23	1,6E-04
		5	13,93	61,10	0,91	0,90	11,75	0,87	5,46	9,5E-05
		8	13,93	91,57	0,91	0,43	11,79	0,87	6,72	1,0E-04

Tabla 4. "Continuación".

		$t_{inm}$	$R_{Sin}$	$CPE_{SB/Sin}$	$n_{SB/Sin}$	$R_{SB/Sin}$	$CPE_{MB/SB}$	$n_{MB/SB}$	$R_{MB/SB}$	$Chi^2$
		[h]	$[\Omega \cdot cm^2]$	$[nF \cdot cm^{-2}]$		$[k\Omega \cdot cm^2]$	$[\mu F \cdot cm^{-2}]$		$[M\Omega \cdot cm^2]$	
Recubrimientos SB a 120°C	2h	1	13,93	73,58	0,91	0,45	19,48	0,88	2,24	1,1E-04
		3	13,93	97,88	0,90	0,14	18,35	0,88	4,55	3,0E-04
		5	13,93	108,96	0,87	0,07	17,96	0,89	7,11	3,9E-04
		8	13,93	149,03	0,84	0,03	17,81	0,89	8,78	3,4E-04
	4h	1	13,93	47,36	0,92	0,47	12,36	0,86	1,88	2,9E-04
		3	13,93	59,59	0,92	0,12	11,91	0,87	4,62	2,4E-05
		5	13,93	65,65	0,94	0,06	11,93	0,88	6,67	3,0E-05
		8	13,93	93,20	0,99	0,02	12,07	0,89	8,37	1,4E-04
	8h	1	13,93	54,59	0,90	1,62	16,64	0,85	1,08	4,9E-04
		3	13,93	66,38	0,91	0,46	15,50	0,87	3,49	5,0E-05
		5	13,93	74,60	0,91	0,22	15,00	0,88	6,05	3,8E-05
		8	13,93	102,51	0,91	0,10	14,72	0,89	8,81	5,0E-05
	24h	1	13,93	40,79	0,93	3,89	12,53	0,83	0,98	9,0E-04
		3	13,93	51,28	0,91	1,72	11,73	0,86	4,23	1,6E-04
		5	13,93	61,10	0,91	0,90	11,75	0,87	5,46	9,5E-05
		8	13,93	91,57	0,91	0,43	11,79	0,87	6,72	1,0E-04

Anexo B. Tablas de ajustes de los parámetros electroquímicos de los diagramas EIE a partir del circuito equivalente para los recubrimientos multicapa SB-SBCa.

Tabla 5. Parámetros de ajuste electroquímico de los diagramas de EIE obtenidos para los recubrimientos multicapa SB-SBCa para diferentes tiempos de envejecimiento y 8h de inmersión en solución PBS a  $36\pm 1^\circ\text{C}$ .

	Rec. SB-SBCa	$R_{\text{SIn}}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$\text{CPE}_{\text{SBCa/SIn}}$ [ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$n_{\text{SBCa/SIn}}$	$R_{\text{SBCa/SIn}}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$\text{CPE}_{\text{SB/SBCa}}$ [ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$n_{\text{SB/SBCa}}$	$R_{\text{SB/SBCa}}$ [ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$\text{CPE}_{\text{MB/SB}}$ [ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$n_{\text{MB/SB}}$	$R_{\text{MB/SB}}$ [ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$\text{Chi}^2$
1 día	90S10C	35,80	1,41	0,93	18,53	47,97	0,93	499,36	31,71	0,90	66,07	2,0E-03
	80S20C	17,54	3,40	0,91	5,79	73,82	0,87	509,89	37,13	0,91	13,69	2,3E-03
	70S30C	23,61	1,95	0,96	10,55	85,44	0,86	353,54	47,35	0,94	8,31	2,2E-03
	60S40C	15,39	2,50	0,97	8,18	82,01	0,84	308,38	52,94	0,92	4,72	2,7E-03
7 días	90S10C	16,74	0,10	0,92	35,34	76,61	0,87	374,90	34,78	0,91	53,22	2,7E-03
	80S20C	26,05	0,21	0,90	18,44	104,69	0,83	352,16	37,42	0,92	17,43	3,1E-03
	70S30C	14,45	0,19	0,92	28,36	120,12	0,83	200,73	54,11	0,92	11,97	2,0E-03
	60S40C	24,58	0,52	0,95	15,16	165,80	0,77	195,43	59,25	0,95	10,08	2,0E-03
14 días	90S10C	9,68	0,14	0,90	39,31	71,07	0,97	285,01	32,39	0,88	15,35	1,4E-03
	80S20C	23,00	0,54	0,91	17,63	91,93	0,87	279,27	30,91	0,92	7,50	5,3E-03
	70S30C	11,36	0,22	0,92	30,86	110,15	0,85	193,22	34,17	0,92	3,89	2,9E-03
	60S40C	25,53	1,09	0,90	12,90	137,89	0,80	190,67	33,85	0,89	3,16	4,9E-03