

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL DOPADOS CON SALES DE  
CALCIO PARA LA MEJORA DE LA BIOACTIVIDAD DE ALEACIONES DE  
MAGNESIO**

**LAURA MARCELA RUEDA REYES**

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

**2013**

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL DOPADOS CON SALES DE  
CALCIO PARA LA MEJORA DE LA BIOACTIVIDAD DE ALEACIONES DE  
MAGNESIO**

**LAURA MARCELA RUEDA REYES**

**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniera Química**

**Director:**

**ANA EMILSE COY ECHEVERRIA**

**Ingeniera Metalúrgica, Dra.**

**Co-directores:**

**FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**Químico, Dr.**

**MARIO APARICIO AMBRÓS**

**Químico, Dr.**

**CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ**

**Ingeniero Químico**

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

**2013**

## AGRADECIMIENTOS

Al *Dr. Fernando Viejo Abrante* y a la *Dra. Ana Emilse Coy Echeverría* por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por su paciencia, confianza, colaboración, dedicación, todo su apoyo y en especial por ser mucho más que mis directores.

Al grupo de investigación en desarrollo de nuevos materiales (GIMAT), y al ingeniero Carlos Andrés Hernández Barrios por toda su colaboración, apoyo, y especialmente por brindarme su amistad.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid (España) por su colaboración en la realización de este proyecto. A todo su personal por su apoyo y asesoramiento, especialmente, al Dr. Mario Aparicio Ambrós por toda su colaboración y paciencia, a la Dra. Jadra Mossa por su asesoría en las pruebas realizadas y al casi Dr. John Fredy Vélez, más que por su colaboración en el laboratorio y sus invitaciones a merendar, por no dejarme extrañar la tierrita.

Al "Dr". Miguel Pilo por todo su apoyo en mi estancia, por brindarme su amistad, por todas las risas y buenos momentos. Por mostrarme un poco de España y en especial por nunca dejarme sola y animarme en mis crisis.

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

A la Universidad Industrial de Santander, por la formación brindada.

## DEDICATORIA

*A Dios por darme la oportunidad de alcanzar esta meta y superar todos los obstáculos;  
por ser mi guía, acompañarme e iluminarme en cada paso.*

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

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

*A John Jairo Maestre por saber sacar lo mejor de mí, por conseguir que sonría cada día,  
por su amor, su paciencia y por tratar de entenderme incluso en mis peores días.*

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

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	18
1.1 MATERIAL BASE.....	19
1.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE...	19
1.3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS....	19
1.3.1 Preparación de los soles híbridos.....	19
1.3.2 Caracterización de los soles híbridos.....	20
1.4 SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA.....	20
1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	21
1.6 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	21
1.6.1 Evolución de hidrógeno.....	21
1.6.2 Ensayos electroquímicos.....	21
1.7 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD.....	22
2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	24
2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE	24
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES Y RECUBRIMIENTOS.....	24
2.2.1 Caracterización de los soles y recubrimientos barrera GT.....	24
2.2.2 Caracterización de los soles y recubrimientos bioactivos GTCa.....	25
2.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	29
2.3.1 Evolución de hidrógeno.....	29
2.3.2 Polarización potenciodinámica.....	30
2.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	31
2.4 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD.....	37
3. CONCLUSIONES.....	42
4. RECOMENDACIONES.....	43
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS.....	51

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama del proceso experimental.....	18
Figura 2. Micrografía electrónica de barrido de la aleación EK21: a) vista general, b) Detalle.....	24
Figura 3. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel barrera GT: a) monocapa, b) bicapa y c) tricapa y d) detalle del recubrimiento bicapa.....	25
Figura 4. Análisis MEB-EDX de los recubrimientos a partir de soles a: a-c) temperatura ambiente y d) temperatura de 50 °C.....	27
Figura 5. Micrografías electrónicas de los recubrimientos: a) GTCa 0,8 y b) GTCa 1,6 preparados a una temperatura de 50 °C.....	28
Figura 6. Espectros IR de los recubrimientos a) GTCa 0,8 y b) GTCa 1,6.....	28
Figura 7. Evolución de hidrógeno de la aleación EK21 con y sin recubrimiento.....	29
Figura 8. Curvas de polarización de la aleación base y recubierta en función de número de capa depositadas después de 20 min de inmersión en la solución Hank.....	31
Figura 9. Diagramas de Bode del material base en función del tiempo de inmersión en solución Hank a $37 \pm 3$ °C: a) Módulo de la impedancia y b) ángulo de fase.....	32
Figura 10. Diagramas de Bode del recubrimiento GT en función del tiempo de inmersión en solución Hank $37 \pm 3$ °C: a) Módulo de la impedancia y b) ángulo de fase.....	33
Figura 11. Diagramas de Bode del recubrimiento GT-GTCa 0,8 y GT-GTCa 1,6 en función del tiempo de inmersión en solución Hank a $37 \pm 3$ °C.....	34
Figura 12. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de las curvas	

de impedancia. a) Material base b) material base recubierto con GT y c) material base recubierto con GT-GTCa.....	35
Figura 13. Análisis MEB-EDX de la muestra GT-GTCa 0,8 después de 3 semanas de inmersión en solución Hank: a) micrografía electrónica y b) análisis EDX de la muestra.....	37
Figura 14. Análisis MEB-EDX de la muestra GT-GTCa 1,6 después de 3 semanas de inmersión en solución Hank: a) micrografía electrónica b) detalle y c) análisis EDX.....	38
Figura 15. Espectros IR de las muestras GT y GT-GTCa 1,6: a) Vista general, b) detalle.....	39
Figura 16. Difractograma de rayos X de la muestra con recubrimiento GT-GTCa 1,6.....	40
Figura 17. Espectro Raman: a) Distribución, b) Deconvolución de espectros.....	40

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición (% en peso) nominal de la aleación Elektron 21.....	19
Tabla 2. Variación de viscosidad y espesor de recubrimiento en función de las condiciones de síntesis empleadas.....	26
Tabla 3. Estimación de la velocidad de corrosión del magnesio con y sin recubrimiento.....	30
Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 8.....	31
Tabla 5. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base.....	36
Tabla 6. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base recubierta.....	36

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Composición solución Hank.....	51
ANEXO B. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	52

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL DOPADOS CON SALES DE CALCIO PARA LA MEJORA DE LA BIOACTIVIDAD DE ALEACIONES DE MAGNESIO\*.

**AUTOR:** LAURA MARCELA RUEDA REYES\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Biomateriales, Aleaciones de magnesio, Corrosión, Bioactividad.

### CONTENIDO:

En el presente estudio se sintetizaron recubrimientos híbridos vía sol-gel sobre la aleación de magnesio Elektron 21 de potencial aplicación como biomaterial en el diseño de implantes ortopédicos de uso temporal. La síntesis se realizó a partir de una mezcla de precursores inorgánico, tetraetoxisilano (TEOS), y orgánico, glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) en una relación molar de 3:1, empleando etanol como solvente y ácido nítrico 0,1M como medio catalizador. Se prepararon soles barrera frente al proceso de corrosión, denominados en multicapa soles GT, sobre los cuales, bajo las mejores condiciones, se aplicaron soles con dopaje empleando  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en proporciones 0,8 y 1,6 M/GPTMS, denominados soles GTCa. Los resultados del presente trabajo confirmaron que los recubrimientos incrementan la resistencia a la corrosión de la aleación, reduciendo la densidad de corriente de corrosión en mínimo un orden de magnitud, aumentando su rango de pasivación, disminuyendo su velocidad de corrosión y conservando sus propiedades protectoras con el tiempo. Por otro lado, la adición de nitrato de calcio a los recubrimientos bioactivos produjo un aumento de la viscosidad en los soles, obteniendo recubrimientos con mayor porosidad. Sin embargo, en los recubrimientos bioactivos GTCa 1,6M/GPTMS se favoreció la formación de hidroxiapatita en la superficie del recubrimiento después de inmersión en solución Hank por 3 semanas a  $37 \pm 0,5$  °C, indicativo de que el recubrimiento presenta carácter bioactivo.

---

\*Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Directora: Dra. Ana Emilsé Coy Echeverría. Codirectores: Dr. Mario Aparicio Ambrós. Dr. Fernando Viejo Abrante. Ing. Carlos Hernández Barrios.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF COATING SOL-GEL DOPED WITH CALCIUM SALTS TO IMPROVE THE BIOACTIVITY OF MAGNESIUM ALLOYS\*.

**AUTHOR:** LAURA MARCELA RUEDA REYES\*\*

**KEYWORDS:** Biomaterials, Magnesium alloys, Corrosion, bioactivity.

### CONTENTS:

In the present work, hybrid sol-gel coatings were synthesized on the commercial Elektron 21 magnesium alloy, with potential biomaterial interest in fabrication of temporal orthopedic implants. Hybrid sols were obtained from a mixture of inorganic, tetraetoxisilane (TEOS), and organic, glicidiltrimetoxisilane (GPTMS), precursors in a molar ratio of 3:1, employing ethanol as solvent and nitric acid as catalyst. Two different sols were prepared: barrier sols, which function were to protect the magnesium alloy against corrosion (named GT sols) which were deposited in multilayer; and sols doped with calcium nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) in proportions 0,8 y 1,6 M/GPTMS to enhance bioactivity behavior of the sols, named GTCa sols, which were deposited in multilayer over the best conditions of GT sols. The results confirmed that after applying the coatings, the corrosion resistance of the base alloy was significantly improved, reducing the corrosion current density in about two orders of magnitude, increasing the passivation range, reducing the corrosion rate and retaining the protective properties through the time. Further, the addition of calcium nitrate increased sols viscosity yielding higher porosity. However, in the bioactive coatings GTCa 1,6 M/GPTMS promoted the formation of hydroxiapatite on the coating surfaces during their immersion in Hank solution for 3 weeks to  $37 \pm 0,5$  °C, indicating that the bioactive coatings exhibit bioactive properties.

---

\* Degree Project, Researching modality.

\*\* Physical and Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Advisors: Dr. Ana Emilse Coy. Codirector: Dr. Mario Aparicio Ambrós. Dr. Fernando Viejo Abrante. Ing. Carlos Hernández Barrios.

## INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son aquellos materiales que están en contacto con tejidos vivos, durante un periodo de tiempo, con la finalidad de sustituir al tejido y/o ayudar a mejorar su funcionamiento sin afectar al resto del organismo. Estos pueden ser naturales, como colágeno y fibras proteicas, o sintéticos como materiales metálicos, cerámicos y poliméricos. Así mismo, según el periodo de tiempo que debe mantener su funcionalidad, el implante puede ser de uso permanente (10-15 años) o temporal (1 año) [1].

En general, los materiales usados en la fabricación de implantes de uso temporal para la reparación de tejido óseo deben: i) poseer propiedades mecánicas adecuadas para proporcionar soporte al hueso durante el proceso de curación; ii) no generar elementos tóxicos que afecten la salud del paciente y; finalmente, iii) ser biocompatibles con las células adyacentes y fluidos corporales [2].

Dentro de los materiales utilizados actualmente para esta aplicación se encuentran aquellos de naturaleza metálica, tales como aceros inoxidables austeníticos (Fe-Cr-Ni) y las aleaciones base cobalto y base titanio, todos ellos caracterizados por una excelente combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [3]. Sin embargo, la elevada diferencia de rigidez mecánica y densidad entre el hueso (18,6-27 GPa y 1,8 g/cm<sup>3</sup>) y el acero inoxidable o las aleaciones Co-Cr y Ti (100-200 GPa y 4-8 g/cm<sup>3</sup>) crea, durante su permanencia en el cuerpo, el fenómeno denominado “stress shielding” o protección del hueso contra la carga [4]. Este fenómeno ocurre cuando el esfuerzo que recibe el sistema implante-hueso es soportado exclusivamente por el implante, evitando que el hueso reciba el estímulo que necesita para funcionar correctamente, lo que impide la adecuada regeneración del hueso, y fomenta la pérdida de materia ósea y la descohesión del implante del resto de la estructura [5].

En este sentido, las aleaciones de magnesio han surgido como potenciales candidatas para biomateriales, debido a que poseen una densidad (1,74 g/cm<sup>3</sup>) y

módulo elástico (42 GPa) comparables a los del hueso, por lo que presentan menor tendencia a la aparición de dicho fenómeno.

Además, a diferencia de los materiales usados actualmente en la fabricación de implantes, la mayoría de productos de corrosión de las aleaciones de magnesio no son perjudiciales para el cuerpo humano y son fácilmente solubles; tal es el caso del catión  $Mg^{2+}$ , que se encuentra en una concentración considerable en el cuerpo, principalmente en el tejido óseo, siendo esencial para las funciones metabólicas, y presentando una tolerancia en el organismo entre 0,73 y 1,6 mmol/L [6].

Sin embargo, pese a las buenas propiedades fisicoquímicas de las aleaciones de magnesio, su baja resistencia a la corrosión puede traer consecuencias negativas, ya que la degradación no controlada conlleva a la pérdida de integridad mecánica del bioimplante antes de conseguir una adecuada reparación del hueso. Además, dicho proceso de corrosión conduce a la producción de hidrógeno gaseoso, que en caso de acumulación, puede generar necrosis en el tejido circundante [1].

Es por ello que, con el fin de controlar la degradación de las aleaciones de magnesio, es necesario desarrollar un método de protección que reduzca la exposición del material a un medio tan corrosivo como lo son las soluciones fisiológicas, evitando así su rápida degeneración y una elevada generación de hidrógeno [7]. Entre los principales métodos de protección se destaca la síntesis de recubrimientos sol-gel, que permite obtener películas cerámicas de elevada resistencia a la corrosión y desgaste, y que ofrece además grandes ventajas frente a métodos convencionales como el anodizado [8], electroplateado y conversión química [9]. Entre estas ventajas se encuentran la baja preparación de la superficie, el empleo de equipos relativamente sencillos y económicos y la posibilidad de aplicar en piezas con formas complejas.

El método sol-gel es un proceso que parte de una solución (sol) que contiene diferentes precursores moleculares disueltos en un solvente de bajo peso molecular, generalmente un alcohol que, mediante procesos de hidrólisis,

condensación y entrecruzamiento, da lugar a la formación de estructuras poliméricas de mayor viscosidad (gel). Los soles son depositados sobre la superficie de la aleación y, después de un tratamiento térmico adecuado, se obtiene un recubrimiento que consiste en una red polimérica en estado vítreo [10].

Existen tres tipos de recubrimientos sol-gel: orgánicos, inorgánicos e híbridos que se diferencian en los tipos de precursores utilizados y, por ende, en sus características. Los precursores más utilizados son los alcóxidos metálicos, cuya fórmula química es  $M(OR)_n$  donde M es el metal o metaloide, R es un grupo alquilo (metilo, etilo, propilo etc.) y n es la valencia del metal. En la actualidad se pueden preparar alcóxidos de casi todos los elementos de la tabla periódica, aunque los más estables y fáciles de obtener son los alcóxidos de silicio ( $Si(OR)_n$ ) [11], empleados para la elaboración de recubrimientos inorgánicos debido a su reactividad moderada que permite el proceso de síntesis. Dentro de este grupo, el tetraetoxisilano ( $Si(OEt)_4$ ), TEOS, es el precursor inorgánico más utilizado [12]. Los recubrimientos preparados a partir de dichos precursores presentan un excelente grado de adhesión con el sustrato metálico; sin embargo, presentan una elevada fragilidad y tendencia al agrietamiento durante el secado y el tratamiento térmico, lo que impide obtener espesores elevados [13].

Por otro lado, los recubrimientos orgánicos presentan precursores de la forma  $R'M(OR)_{n-1}$  donde uno de los grupos alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico ( $R'$ ) del tipo vinilo, epoxi, amino, metacrilato, etc. Estos grupos funcionales reaccionan fácilmente entre sí y con otros grupos funcionales, permitiendo aumentar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel [14]. Se obtienen así, películas más flexibles y con menos tendencia al agrietamiento, pero con baja adhesión. Por ello, la producción de recubrimientos híbridos, mezcla de precursores orgánicos e inorgánicos, ha sido muy estudiada recientemente, ya que permite combinar la gran adhesión de los recubrimientos inorgánicos y la baja tendencia al agrietamiento de los orgánicos, para obtener películas con mejores

propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión [10]. Además, la presencia de porosidad en este tipo de recubrimientos permite albergar distintas especies, como inhibidores de corrosión [15], vitaminas [16], fármacos [17], etc.

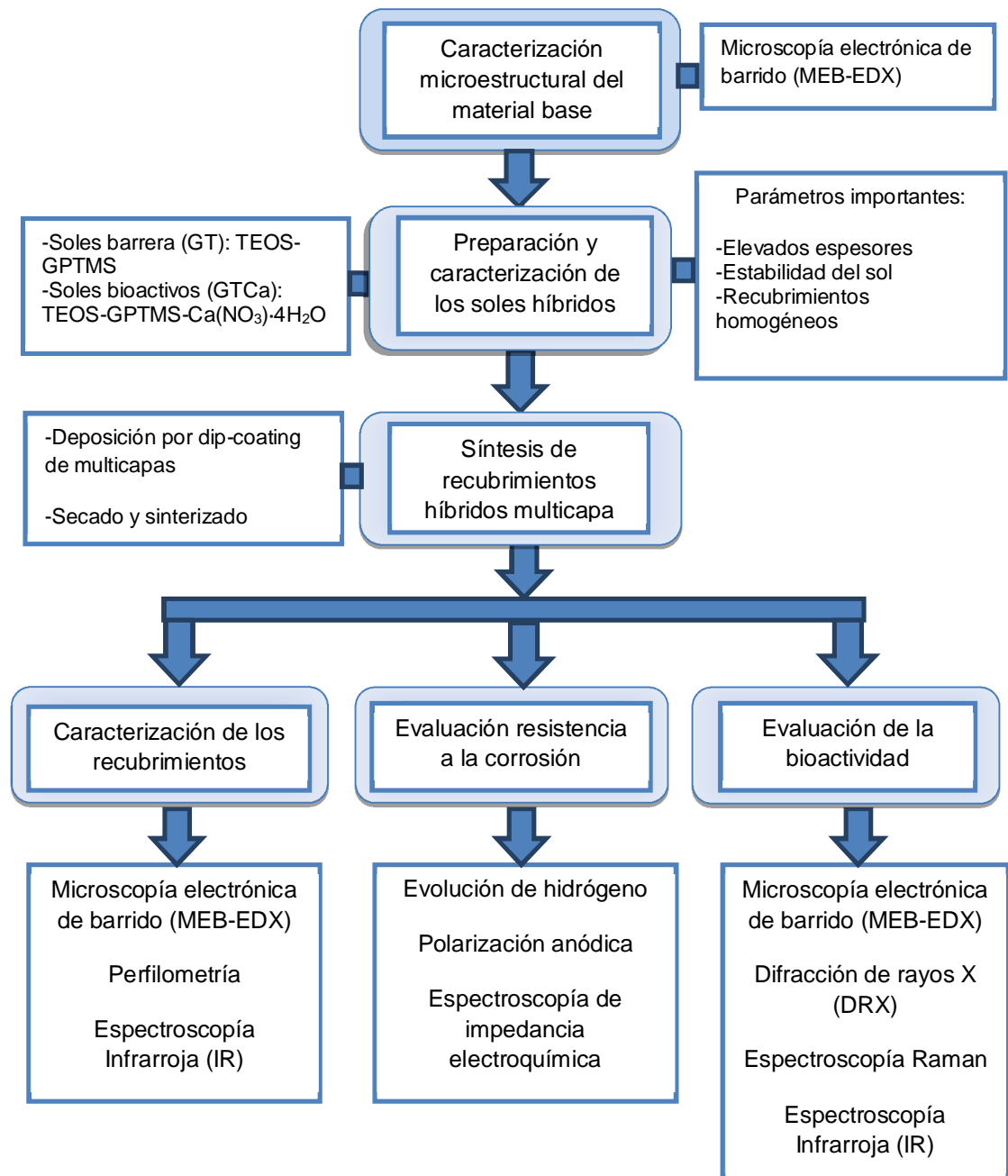
En el campo de los biomateriales se está estudiando la posibilidad de adicionar especies bioactivas buscando que los implantes, no sólo sean resistentes a la corrosión, sino que además generen una respuesta positiva del tejido adyacente, propiciando la rápida recuperación del paciente [18, 19]. En los últimos años ha recibido especial atención la incorporación de especies ricas en calcio en los recubrimientos sol-gel [20, 21] ya que, la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  remanentes sobre la superficie, parecen actuar como sitios activos estimulando la nucleación, el crecimiento y la adhesión de una película rica en apatitas [22, 23], especialmente la hidroxiapatita (HA), principal componente mineral de los huesos y que presenta alta osteoconductividad, baja velocidad de degradación, y una potencial osteoinductividad [24]. De esta manera, se busca que la presencia de calcio mejore la disolución y precipitación de compuestos inorgánicos de la familia de las apatitas, por medio de reacciones de intercambio iónico cuando se está en contacto con los fluidos corporales [25, 26], proporcionando así una adhesión parecida a la del hueso [21]; mientras, las células productoras de hueso, los osteoblastos, pueden proliferar preferencialmente en la apatita para formar una matriz compuesta de apatita biológica y colágeno [27]. De esta manera, el implante puede enlazarse al hueso viejo y fomentar el crecimiento de hueso nuevo.

Con base en lo anterior, el presente proyecto tiene como objetivo evaluar el comportamiento de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales de calcio para mejorar la bioactividad de aleaciones de magnesio empleadas como biomateriales en la fabricación de implantes ortopédicos de uso temporal. Este proyecto fue llevado a cabo durante una pasantía realizada en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (CSIC).

## 1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En la Figura 1 se muestra el diagrama resumen de la metodología empleada para el desarrollo del proyecto.

Figura 1. Diagrama del proceso experimental.



## 1.1 MATERIAL BASE

El material base seleccionado para el desarrollo de este proyecto fue la aleación de magnesio Elektron 21 proporcionada por la compañía Magnesium Elektron Ltd (Manchester, Inglaterra). Su composición nominal, en porcentaje en peso, se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1. Composición (% en peso) nominal de la aleación Elektron 21.

Gd	Nd	Zn	Zr	Mg
1,0-1,7	2,6-3,1	0,2-0,5	Saturado	Balance

Fuente: Elektron 21. Datasheet 455 [28]

Esta aleación fue seleccionada debido a sus buenas propiedades mecánicas y a que, según estudios previos, sus elementos constituyentes no presentan efectos adversos contra la salud [29, 30].

## 1.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

La caracterización microestructural de la aleación se realizó con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo Hitachi S-4700. El equipo incorpora un detector para microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX), que permite analizar cualitativa y cuantitativamente la composición química de los diferentes microconstituyentes de la aleación.

## 1.3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS

**1.3.1 Preparación de los soles híbridos.** Todos los soles fueron preparados a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS), mientras que como precursor de películas orgánicas se empleó glicidiltrimetoxisilano (GPTMS). Con base en la literatura [31] y en resultados previos obtenidos en el grupo de investigación, se fijaron las proporciones molares de TEOS/GPTMS en 3:1 utilizando etanol como solvente con una relación ETOH/GPTMS 20:1. Posteriormente, se adicionó ácido nítrico diluido (0,1M) en relación HNO<sub>3</sub> 0,1M/GPTMS de 7,5:1, como iniciador de las reacciones de hidrólisis y

condensación. Se establecieron como tiempos de hidrólisis y de envejecimiento 2 y 1 h, respectivamente. Los soles preparados bajo estas condiciones se denominaron soles híbridos GT, cuya finalidad es proporcionar un efecto barrera contra la corrosión. A partir de estos, se prepararon soles híbridos bioactivos (GTCa) que presentaron dopaje con sales de calcio con el fin de mejorar la bioactividad del recubrimiento. Se seleccionó nitrato de calcio tetrahidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  como agente dopante, y se adicionó después del proceso de hidrólisis en dos proporciones molares, 0,8:1 y 1,6:1, en ambos casos respecto al precursor GPTMS. Dada la cantidad de agua adicional que se incorpora al proceso al adicionar nitrato de calcio, se variaron las relaciones molares de etanol y ácido nítrico buscando mejorar la estabilidad del sol.

**1.3.2 Caracterización de los soles híbridos.** Con objeto de estudiar el proceso de hidrólisis y condensación, se llevó a cabo caracterización reológica para lo cual se tomaron tres medidas empleando un reómetro rotacional Haake, RS50. También se determinó el pH de los soles. Ambas mediciones se realizaron antes de la deposición de los recubrimientos.

#### 1.4 SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA

Previo a la deposición de los soles fue necesaria la preparación del sustrato. Para ello, las muestras de la aleación base se prepararon superficialmente mediante desbaste gradual y, posteriormente, fueron limpiadas con etanol y secadas con aire comprimido. Para la obtención de los recubrimientos multicapa se empleó la técnica “dip-coating” [32, 33]. Las muestras fueron sumergidas verticalmente en los soles a diferentes velocidades, entre 6 y 47 cm/min, estableciendo como adecuada una velocidad de inmersión de 22 cm/min para las películas GT y 32 cm/min para las películas GTCa. Posteriormente, las muestras fueron extraídas a la misma velocidad empleada en la inmersión. Para la síntesis de los recubrimientos multicapa se depositaron de una a tres capas del sol GT sobre la aleación base, con un secado intermedio de 30 min a temperatura ambiente (20

°C aproximadamente). Finalmente, se realizó un tratamiento térmico de curado a 120 °C por 12 h para garantizar la completa evaporación del solvente y agua contenida en la película sol-gel y la correcta consolidación de las capas. Dichos recubrimientos se caracterizaron y evaluaron con el fin de determinar las mejores condiciones bajo las cuales se repitió el procedimiento para depositar la película bioactiva GTCa, estudiando la influencia de la temperatura durante la deposición de estas capas. Para ello, se trabajó con temperaturas entre 20 y 60 °C.

### 1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante MEB-EDX y espectroscopía infrarroja (IR) empleando un espectrómetro FTIR Perkin Elmer provisto de un detector térmico DGTS en el intervalo comprendido entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$  y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ ; mientras que los espesores se determinaron por perfilometría, empleando un perfilómetro modelo Talystep, Taylor-Hobson.

### 1.6 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Para evaluar el grado de protección frente al fenómeno de corrosión ofrecido por los recubrimientos, se realizaron ensayos de evolución de hidrógeno y ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica.

**1.6.1 Evolución de hidrógeno.** Para estudiar la evolución de hidrógeno del material sin y con recubrimiento GT multicapa, se empleó un arreglo experimental que permitió cuantificar la cantidad de gas producido para diferentes tiempos de inmersión, mediante la determinación de volumen desalojado de disolución en una bureta cerrada por un solo extremo y conectada a un embudo. Las muestras se sumergieron en una disolución de NaCl al 0,9% en peso [34]. A través del análisis de los resultados obtenidos se estimó la velocidad de corrosión de las muestras.

**1.6.2 Ensayos electroquímicos.** Los ensayos electroquímicos se realizaron con el potencióstato VMP3 Biologic Science Instrument. Se utilizó una celda de tres

electrodos, donde el electrodo de referencia fue de calomelanos saturado, el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar. Las muestras, se sumergieron en solución Hank a  $37 \pm 3$  °C, que simula los fluidos fisiológicos y cuya composición se muestra en el Anexo A.

**a) Ensayos de polarización potenciodinámica.** Para el ensayo de polarización potenciodinámica se llevó a cabo un barrido de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , y un tiempo de estabilización de 20 min. A través del estudio de las curvas de polarización se pudo determinar los parámetros de interés 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 pasivación ( $E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$ ).

**b) Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).** Esta técnica es muy utilizada en la caracterización de los procesos de corrosión en materiales metálicos, ya que brinda información sobre el transporte de masa y las velocidades de las reacciones electroquímicas; en la cual, una señal de corriente alterna es aplicada a un electrodo de trabajo (metal de interés), determinando la respuesta correspondiente a diferentes frecuencias [33] (Información adicional sobre esta técnica es presentada en el Anexo B). Para este ensayo se seleccionó un rango de frecuencias entre 300 KHz y 0,01 Hz y una amplitud de 10 mV, determinando el OCP entre cada ensayo de impedancia. Los ensayos se midieron a diferentes tiempos y tuvieron una duración final aproximada de 12 horas.

## 1.7 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD

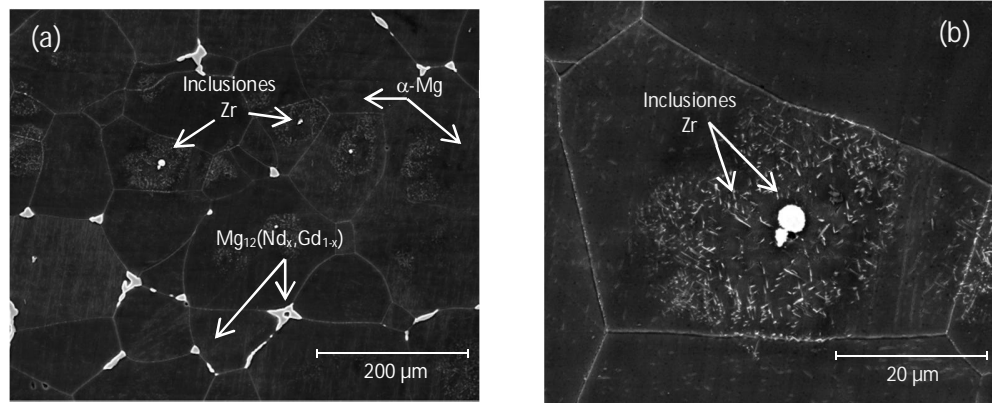
Para evaluar la bioactividad de los recubrimientos se analizó la precipitación de fosfatos cálcicos en la superficie. Para ello se realizó un ensayo de inmersión en solución Hank a  $37 \pm 0,5$  °C. Se seleccionaron muestras con un área aproximada de  $1 \text{ cm}^2$ , y se sumergieron en recipientes cerrados en 100 ml de solución por 3 semanas [35]. Transcurrido dicho tiempo, las muestras se retiraron y se lavaron

con agua destilada. Posteriormente, se analizaron mediante MEB-EDX; Espectroscopía infrarroja (IR); difracción de rayos X (DRX) para lo cual se empleó un difractómetro Bruker Advance con radiación  $K_{\alpha}$  de Cu, y espectroscopía Raman empleando un equipo Raman confocal WITec acoplado a un microscopio de fuerzas atómicas.

## 2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

Figura 2. Micrografía electrónica de barrido de la aleación EK21: a) vista general b) detalle.



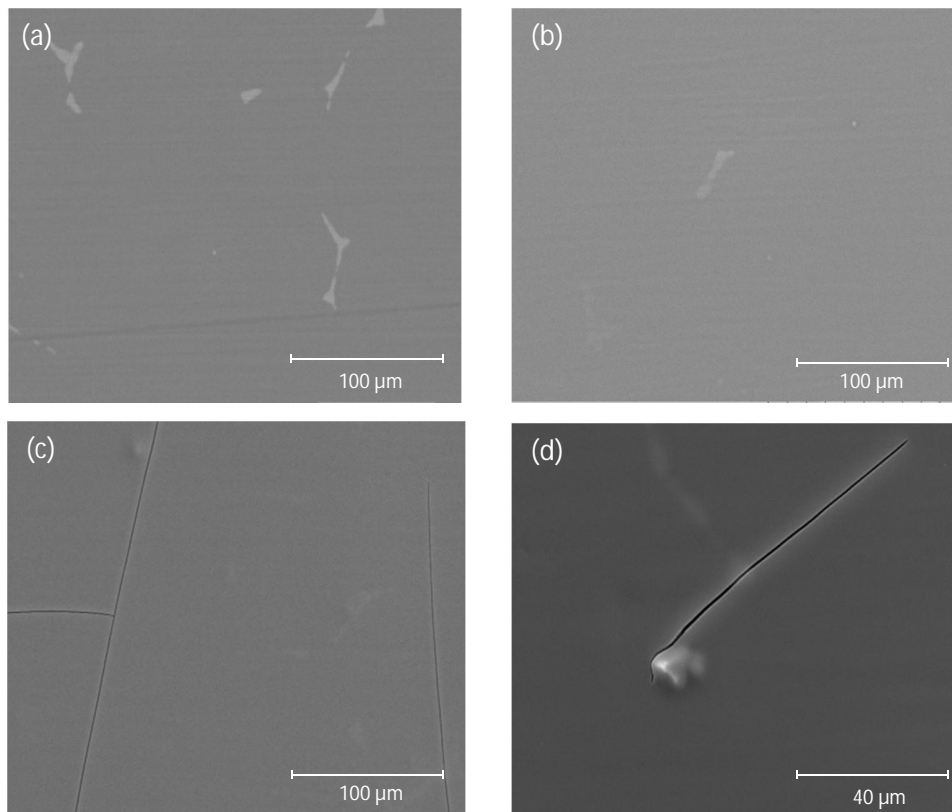
En la Figura 2 se muestran las micrografías electrónicas de la aleación de magnesio Elektron 21, donde se observa una microestructura constituida por la fase  $\alpha$ -Mg y la fase intermetálica  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$ , Figura 2(a). Además, la presencia de circonio en la aleación favorece la formación de placas que mejoran las propiedades mecánicas de la aleación, Figura 2(b) [28].

### 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES Y RECUBRIMIENTOS

**2.2.1 Caracterización de soles y recubrimientos barrera GT.** Los soles barrera GT fueron soles estables, presentando valores de viscosidad y pH, registrados antes de su deposición, de 2,53 cP y 5 respectivamente.

En la Figura 3 se presentan las micrografías electrónicas de los recubrimientos con diferente número de capas aplicadas. Se puede observar que los recubrimientos monocapa, Figura 3(a) son homogéneos y sin porosidad. Mientras, los recubrimientos bicapa aunque aparentemente son homogéneos, Figura 3(b), al analizar en detalle se observa la aparición de grietas localizadas como resultado de las tensiones en pequeños defectos, Figura 3(d). Finalmente, se observa que el número de grietas aumenta considerablemente en los recubrimientos tricapa, Figura 3(c).

Figura 3. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel barrera GT: a) Monocapa b) bicapa c) tricapa y d) Detalle del recubrimiento bicapa.



**2.2.2 Caracterización de soles y recubrimientos bioactivos GTCa.** Los valores de viscosidad de los soles, antes de su deposición, y de espesor de los recubrimientos, para las diferentes condiciones de síntesis empleadas se resumen en la Tabla 2. Cabe mencionar, que el pH también fue registrado; sin embargo, éste se mantuvo alrededor de 5 en todos los casos.

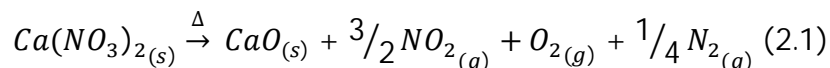
La incorporación de agua adicional al adicionar nitrato de calcio tetrahidratado aumentó el valor de la viscosidad, afectando a la estabilidad del sol y haciendo que éste gelificara más rápidamente. En la condición (2) se observa este incremento en la viscosidad, obteniendo buenos recubrimientos pero con bajos espesores. Es por ello que en los soles (3)-(6) se modificaron las proporciones de etanol y ácido nítrico buscando obtener recubrimientos con morfología adecuada,

teniendo en cuenta que, al aumentar la proporción de etanol o disminuir la proporción de ácido nítrico se presenta una disminución en el valor de la viscosidad del sol. De este proceso fueron seleccionadas las condiciones (3) y (6) como las mejores proporciones molares para la preparación de los soles dopados con 0,8 y 1,6 M/GPTMS respectivamente, con los cuales se continuó la presente investigación. Estos soles fueron denominados GTCa 0,8 y GTCa 1,6.

Tabla 2. Variación de viscosidad y espesor de recubrimiento en función de las condiciones de síntesis empleadas.

Condición	ETOH	HNO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Viscosidad (cP)	Espesor (µm)	Estabilidad del sol
1	20	7,5	0	3,16 ± 0,01	1,02 ± 0,06	Estable
2	20	7,5	0,8	3,66 ± 0,01	0,85 ± 0,04	Estable
3	15	7,5	0,8	5,15 ± 0,01	1,62 ± 0,06	Estable
4	15	7,5	1,6	8,66 ± 0,02	-	Inestable
5	20	5	1,6	6,73 ± 0,06	-	Inestable
6	30	5	1,6	4,28 ± 0,01	1,42 ± 0,03	Estable

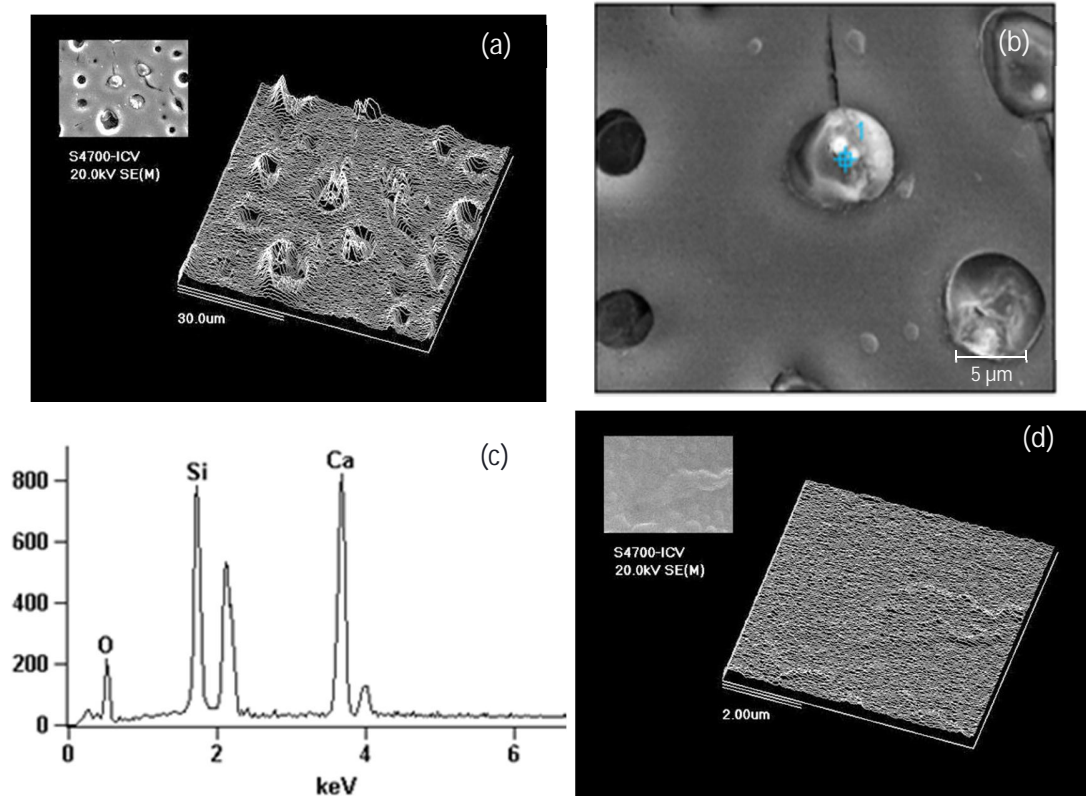
**a) Influencia de la temperatura.** El análisis MEB-EDX presentado en la Figura 4 muestra el efecto del aumento de la temperatura del sol sobre las características morfológicas del recubrimiento bioactivo GTCa 0,8. Se observa que los soles a temperatura ambiente generan recubrimientos con elevada porosidad, Figura 4(a). Dicha porosidad fue atribuida a la presencia de partículas de calcio, de cerca de 5 µm de diámetro, en la superficie del recubrimiento, indicando una distribución no uniforme de la sal, Figuras 4(b) y (c). Dichas partículas durante el tratamiento térmico de sinterización, experimentan la siguiente reacción [36]:



Donde existe liberación de gases que pueden ser los causantes de la generación de poros sobre la superficie del recubrimiento. Sin embargo, el aumento de temperatura contribuye a una mayor solubilización de las partículas de calcio y, por ende, a una distribución más uniforme de las mismas en la superficie de la

capa. En este sentido, los soles a 50 °C permiten la obtención de recubrimientos uniformes y homogéneos, Figura 4(d).

Figura 4. Análisis MEB-EDX de los recubrimientos a partir de soles a: a-c) temperatura ambiente y d) temperatura de 50 °C.

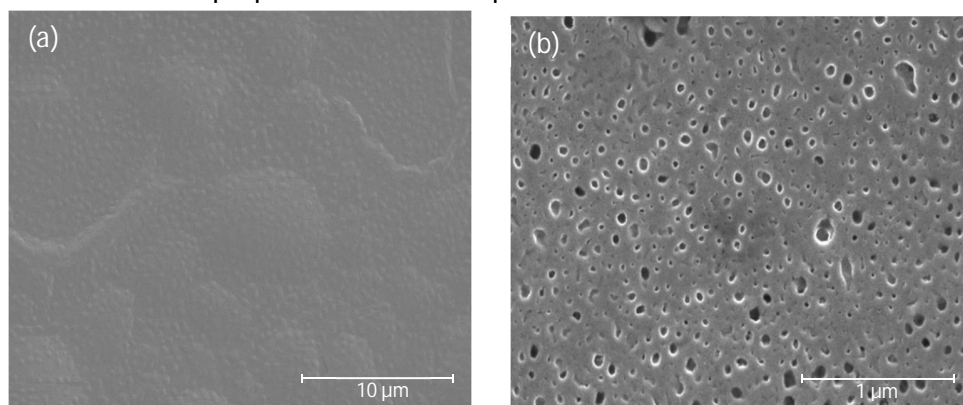


Sin embargo, un aumento de la temperatura por encima de 50 °C ocasionó una alta evaporación de solvente y, por ende, un rápido aumento de la viscosidad del sol, lo que produjo recubrimientos con escasa adhesión. Es por ello, que finalmente se seleccionó la temperatura de 50 °C como temperatura de trabajo.

**b) Influencia de la adición de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .** En la Figura 5 se presentan las micrografías electrónicas de los recubrimientos GTCa 0,8 y 1,6 a 50 °C, en donde se puede observar que los recubrimientos GTCa 0,8 presentan una morfología más homogénea y menos porosa que los recubrimientos con mayor cantidad de calcio. Aunque en las muestras GTCa 1,6 el aumento de la temperatura no parece solubilizar completamente las partículas de calcio, la porosidad es notablemente

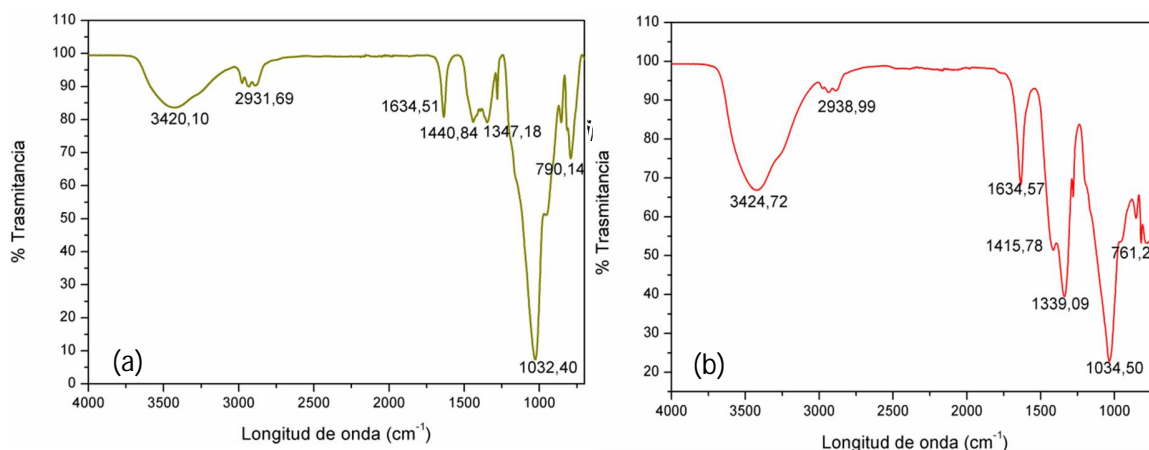
menor que la presentada para una cantidad de calcio inferior a temperatura ambiente, Figura 4(a), obteniéndose poros de menos de 0,2  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Figura 5. Micrografías electrónicas de los recubrimientos: a) GTCa 0,8 y b) GTCa 1,6 preparados a una temperatura de 50°C.



Por otro lado, en la Figura 6 se presentan los espectros IR de dichos recubrimientos.

Figura 6. Espectros IR de los recubrimientos a) GTCa 0,8 y b) GTCa 1,6.



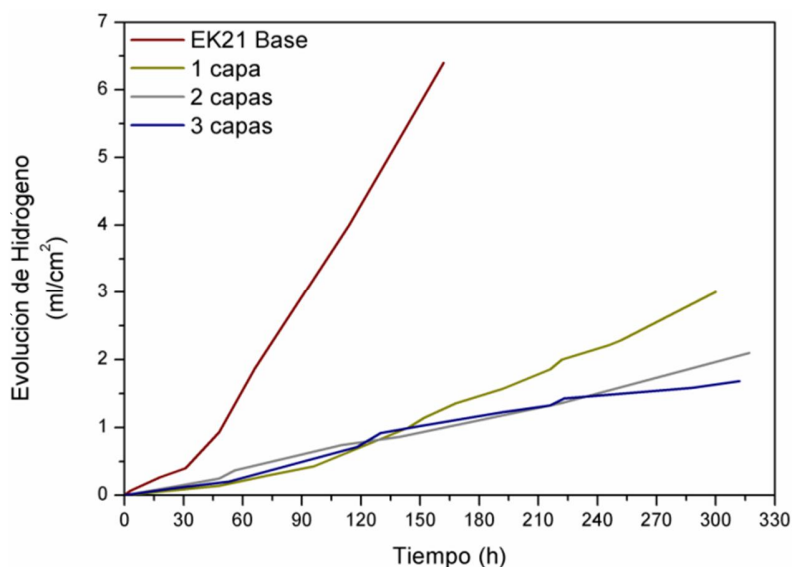
Se pueden identificar en ambos casos los compuestos del recubrimiento sol-gel híbrido: las bandas situadas alrededor de 2930 y 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión y flexión, respectivamente, del enlace C-H presentes en la estructura polimérica, debido principalmente al grupo orgánico del precursor GPTMS. Así mismo, se logran identificar las bandas alrededor de 1030  $\text{cm}^{-1}$

relacionadas con la tensión originada por los enlaces Si-O-Si y las bandas ubicadas entre  $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  producidas por la vibración de la estructura  $\text{SiO}_4$ , lo que indica que las reacciones de hidrólisis y condensación de las moléculas de los precursores se están llevando a cabo. Finalmente, la banda situada alrededor de  $1640\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a grupos silanol (Si-OH) ligados al agua molecular a través de enlaces de hidrógeno, que es confirmada con la presencia de otra banda ancha asignada al enlace O-H de tensión, situada alrededor de  $3420\text{ cm}^{-1}$  [37, 38].

## 2.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

**2.3.1 Evolución de Hidrógeno.** La Figura 7 presenta los resultados del ensayo de evolución de hidrógeno para la aleación base y recubierta con la película sol-gel barrera (GT) para diferente número de capas, en función del tiempo de inmersión.

Figura 7. Evolución de hidrógeno de la aleación EK21 con y sin recubrimiento.



Se observa que el aumento en la producción de hidrógeno con el tiempo de inmersión es más acelerado en la aleación base que en los materiales recubiertos, disminuyendo en más de un 80% la velocidad de producción de hidrógeno, lo que indica que la película barrera GT reduce de forma significativa la velocidad de corrosión de la aleación base, Tabla 3.

Tabla 3. Estimación de la velocidad de corrosión de la aleación EK21 con y sin recubrimiento.

MUESTRA	$V_{\text{corr}}$ antes de 120h (mg/cm <sup>2</sup> -h)	$V_{\text{corr}}$ después de 120 h (mg/cm <sup>2</sup> -h)
EK 21		0,047
GT Monocapa	0,006	0,012
GT Bicapa	0,007	0,006
GT Tricapa	0,007	0,004

Por otro lado, se puede apreciar que hasta 120 h de ensayo la velocidad de corrosión aumenta ligeramente con el número de capas aplicadas, hecho probablemente asociado a que el agrietamiento presente en los recubrimientos multicapa genera un aumento en la producción de hidrógeno más acelerado; no obstante, después de dicho tiempo la velocidad de producción es más baja en las películas multicapa que en las monocapa. Este hecho se debe posiblemente, a que las grietas presentes en los recubrimientos multicapa son parcialmente cubiertas por los productos de corrosión que se comienzan a generar, lo que conlleva a mantener el carácter protector del recubrimiento por más tiempo.

**2.3.2 Polarización potenciodinámica.** En la Figura 8 se muestran las curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y recubierta con la película sol-gel barrera (GT) en función del número de capas depositadas después de 20 min de estabilización en solución Hank.

En general, todos los recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación base, al disminuir la densidad de corriente de corrosión en mínimo un orden de magnitud y mantener o aumentar el rango de pasivación ( $E_{\text{PIC}}-E_{\text{CORR}}$ ), lo que indica, que las películas presentan un buen carácter protector. No obstante, se observa que, en las muestras recubiertas, la densidad de corriente de corrosión aumenta con el número de capas depositadas, lo que posiblemente se debe al incremento del número de grietas presentes en el recubrimiento, que permiten la difusión del electrolito a través de la capa, y por ende, la corrosión del sustrato metálico [39]. Este hecho además, explica el desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  a valores

más negativos conforme aumenta el número de capas y confirma los resultados obtenidos por el ensayo de evolución de hidrógeno (Tabla 4).

Figura 8. Curvas de polarización de la aleación base y recubierta en función de número de capa depositadas después de 20 min de inmersión en la solución Hank.

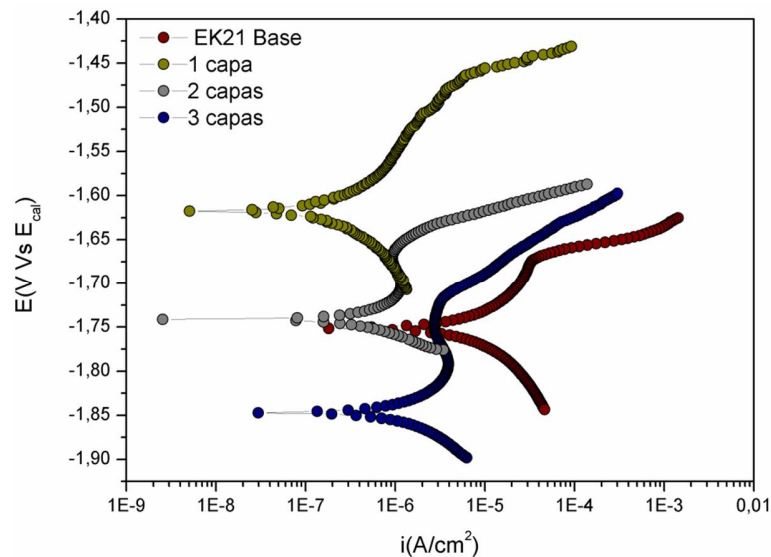


Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 8.

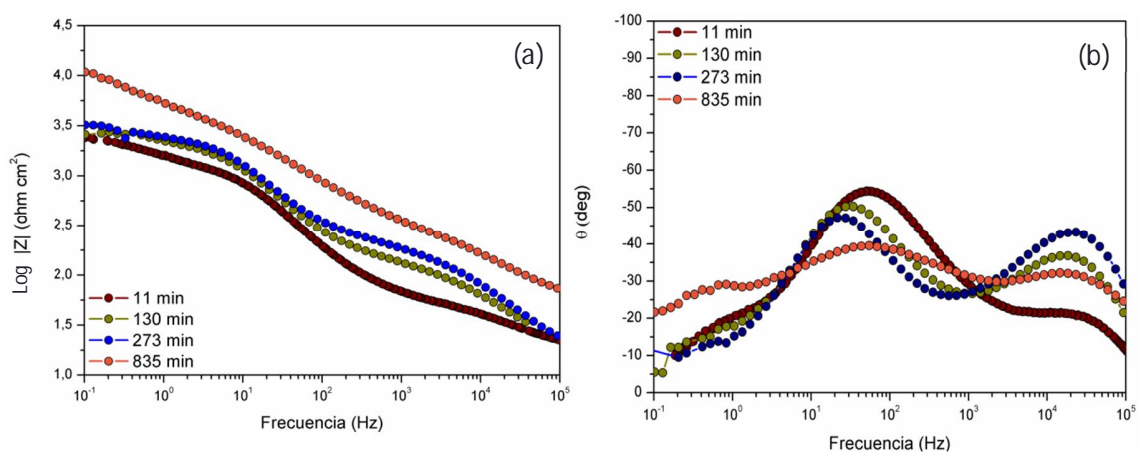
MUESTRA	$i_{CORR}(A/cm^2)$	$E_{CORR}(v)$	$E_{PIC}(V)$	$E_{PIC}-E_{CORR}(V)$
EK 21 base	1,05E-5	-1,752	-1,668	0,084
GT Monocapa	1,33E-7	-1,617	-1,460	0,192
GT Bicapa	2,59E-7	-1,742	-1,658	0,084
GT Tricapa	1,10E-6	-1,846	-1,718	0,128

Con base en los resultados de los ensayos de evolución de hidrógeno y de polarización se decidió trabajar con una sola capa del recubrimiento barrera GT, con el fin de evitar el agrietamiento al depositar la capa bioactiva.

**2.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).** Los diagramas de Bode de la aleación de magnesio Elektron 21 en función del tiempo de inmersión se muestran en la Figura 9. Los diagramas de Bode muestran un pequeño incremento de los valores de impedancia total, alcanzando un valor de  $1 \times 10^4$  ohm-cm<sup>2</sup> durante las primeras horas de la inmersión, Figura 9(a); esto se debe

probablemente a la formación de una capa de productos de corrosión, principalmente hidróxido de magnesio. Sin embargo, esta capa protectora no es estable y la presencia de iones cloruros junto con la actividad anódica del sustrato conduce a la formación de más productos de corrosión solubles y el subsecuente decrecimiento de la impedancia tras un tiempo de exposición [22].

Figura 9. Diagramas de Bode del material base en función del tiempo de inmersión en solución Hank a  $37\pm 3$  °C: a) Módulo de la impedancia, b) ángulo de fase.

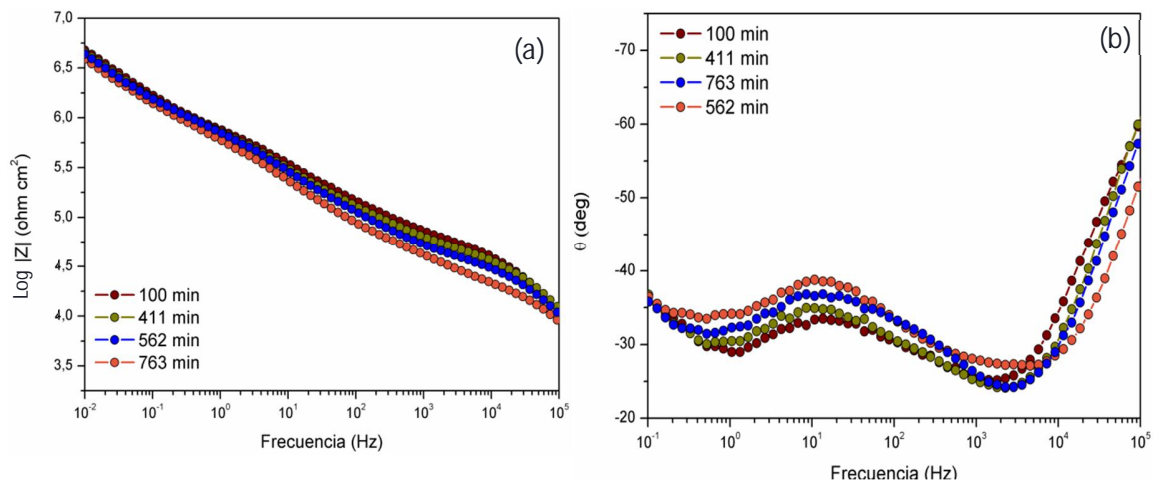


Por otro lado, en la Figura 9(b) se pueden observar dos constantes de tiempo, la primera alrededor de  $3 \times 10^4$  Hz atribuida a la capa natural de óxidos de la aleación y a los productos de corrosión; y la segunda alrededor de 30 Hz, relacionada con la transferencia de carga del proceso de corrosión. Así mismo, se aprecia que la variación del ángulo de fase de cada constante con el tiempo de inmersión sigue tendencias opuestas: la constante de tiempo asociada a la capa natural aumenta debido a la acumulación de productos de corrosión, mientras que la constante asociada al proceso de corrosión disminuye a causa de dicha acumulación.

Con respecto a los recubrimientos barrera GT, su presencia desplaza el espectro de impedancia hacia menores valores de frecuencia, Figura 10(a). En este caso, se alcanzan valores de impedancia total de  $5 \times 10^6$  ohm·cm<sup>2</sup>, cerca de tres órdenes de magnitud mayor con respecto al material base, debido al efecto protector que ofrece el recubrimiento. Además, a altas frecuencias, donde se aprecia el efecto

del recubrimiento, el valor de la impedancia permanece prácticamente constante con el tiempo, indicando que aún no existe deterioro de la capa protectora.

Figura 10. Diagramas de Bode del recubrimiento GT en función del tiempo de inmersión en solución Hank a  $37 \pm 3$  °C: a) Módulo de la impedancia, b) ángulo de fase.

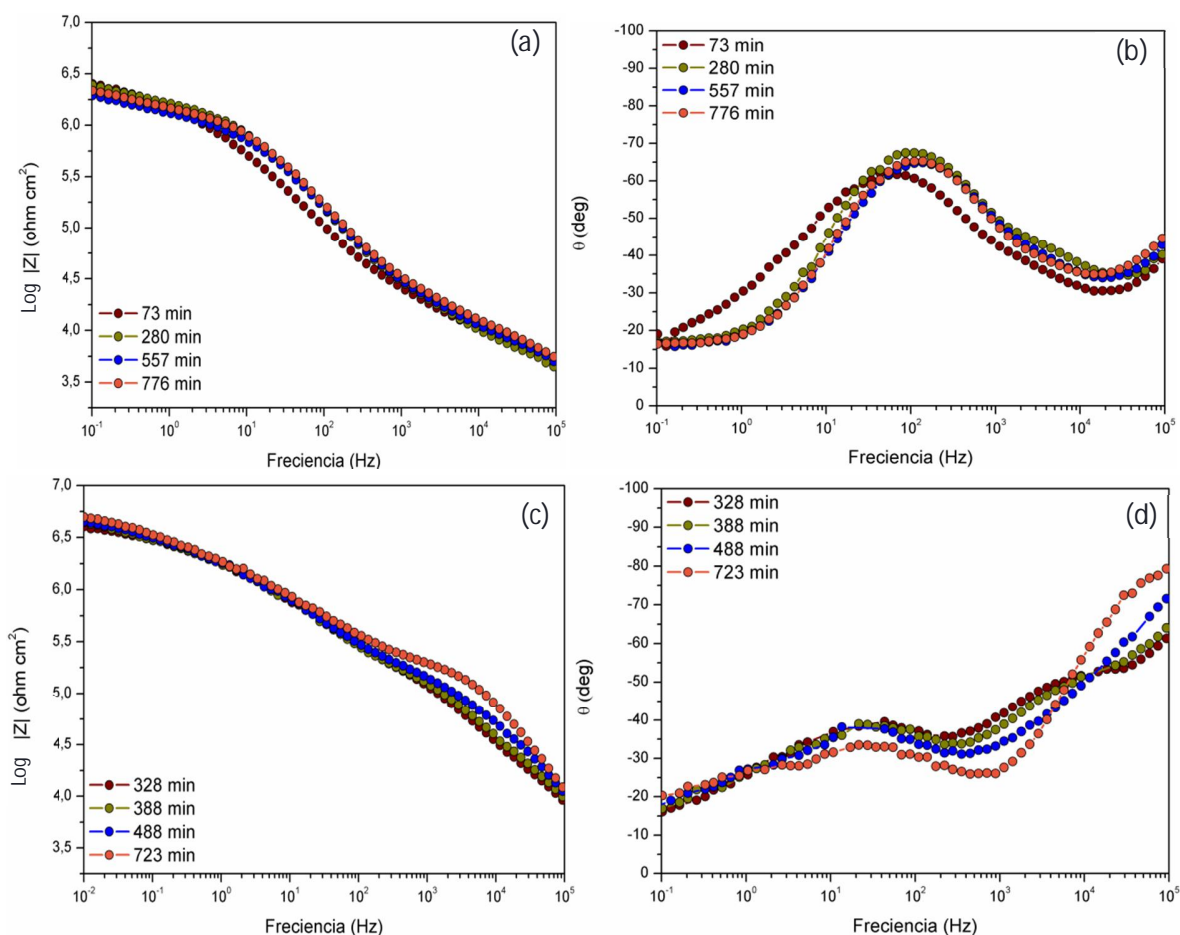


Por otro lado, en la Figura 10(b) se observan dos constantes de tiempo, a alta ( $10^5$  Hz) y a media frecuencia (10 Hz), que se pueden atribuir a la respuesta de las propiedades barrera de la capa y del material base, respectivamente. A bajas frecuencias se observa un cambio de pendiente en el ángulo de fase, que está relacionado con la transferencia de iones del electrolito al sustrato a través de la capa sol-gel. Al igual que sucede con el material base, la constante asociada a la capa natural (10 Hz) presenta un aumento del ángulo de fase al aumentar el tiempo de inmersión. Sin embargo, no se observa con claridad ninguna constante de tiempo asociada al proceso de corrosión.

Los espectros de impedancia de la aleación con recubrimiento barrera (GT) y la posterior deposición de la capa bioactiva (GTCa) son presentados en la Figura 11. Al igual que en el caso anterior, se observa que el valor de impedancia total se mantiene alrededor  $3 \times 10^6$  ohm-cm<sup>2</sup>, y la impedancia a altas frecuencias presenta un pequeño decrecimiento al aumentar el tiempo de inmersión, Figura 11(a) y (c), lo que indica un pequeño deterioro de la capa. Por otro lado, en la Figura 11(b) y

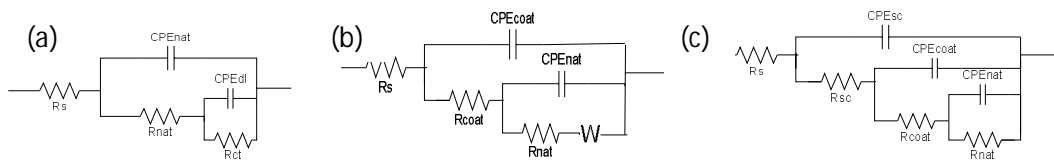
(d) se pueden identificar tres constantes de tiempo; una primera que se observa levemente a altas frecuencias ( $>10^5$  Hz) y la segunda alrededor de  $2 \times 10^3$  Hz, que están relacionadas con la respuesta a la capa bioactiva y a la capa barrera, respectivamente. Finalmente, la tercera constante se encuentra a frecuencias medias y se atribuye nuevamente a la contribución de la capa natural del material base. De forma general, cabe resaltar que la presencia de estas constantes de tiempo implica que hay zonas del sustrato que están expuestas al ataque del electrolito, sin que eso implique que se presente corrosión generalizada.

Figura 11. Diagramas de Bode del recubrimiento GT-GTCa 0,8 y GT-GTCa 1,6 en función del tiempo de inmersión en solución Hank a  $37 \pm 3$  °C.



En la Figura 12 se muestran los modelos de circuitos equivalentes empleados en la interpretación de los espectros, así como los parámetros determinados del ajuste de dicho modelo; en donde,  $R_s$  es la resistencia asociada al electrolito, que para los ajustes se fijó en 15 ohm, teniendo en cuenta experimentos realizados previamente. Así mismo,  $R_{nat}$  y  $CPE_{nat}$  son la resistencia y la capacitancia no ideal asociados a la capa natural del material, incluyendo los productos de corrosión;  $R_{ct}$  representa el proceso de corrosión del sustrato metálico y  $CPE_{dl}$  la capacitancia no ideal de la transferencia de carga de la doble capa electroquímica formada en la interfase metal/electrolito; por otro lado, con respecto a los recubrimientos,  $R_{coat}$  y  $CPE_{coat}$  son la resistencia y la capacitancia no ideal asociados a la película sol-gel GT; así mismo, con el fin de lograr una mejor interpretación del espectro de impedancia del recubrimiento GT, se empleó un elemento de pseudo-impedancia (Warburg) que simula los procesos de difusión internos [40, 41] que acompañan a los procesos de corrosión. Finalmente, para la interpretación de los resultados de los recubrimientos GT-GTCa, se incluye un nuevo parámetro asociado a la capa externa ya que, la presencia de calcio en el sistema modifica la morfología del recubrimiento bioactivo generando porosidad y, por ende, una respuesta diferente del sistema. Así,  $R_{sc}$  y  $CPE_{sc}$  representan la resistencia y la capacitancia no ideal asociados a la capa bioactiva.

Figura 12. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de las curvas de impedancia: a) Material base b) material base recubierto con películas GT y c) material base recubierto con películas GT-GTCa.



Con relación a la aleación base, el aumento de  $R_{nat}$  se asocia principalmente a la acumulación de productos de corrosión; de igual manera el  $CPE_{nat}$  presenta una

ligera variación reflejando que dicha acumulación genera una capa que evita el paso de iones a través del metal (Tabla 5).

Tabla 5. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base.

Tiempo (min)	R <sub>nat</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>nat</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
11	50	1,8E-6	2114	2,5E-5
130	156	1,4E-6	3159	2,2E-5
273	230	7,7E-7	3419	2,2E-5
835	539	2,4E-6	10054	1,2E-5

Tabla 6. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base recubierta.

	T (min)	R <sub>nat</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>nat</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	R <sub>coat</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>coat</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	W (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>sc</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>sc</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
GT	100	1,8E6	1,8E-7	82120	9,7E-10	1,77E6		
	411	1,9E6	2,1E-7	66518	5,8E-10	1,77E6		
	562	1,9E6	2,0E-7	56437	8,9E-10	1,61E6		
	763	3,2E6	3,3E-7	35034	1,2E-9	1,89E6		
GT-GTCa 0,8	73	2,7E6	1,8E-10	1470587	5,6E-8		17143	3,5E-9
	280	3,1E7	2,1E-7	427891	1,0E-8		21024	1,0E-8
	557	2,6E8	3,3E-7	228082	1,3E-8		22317	6,7E-9
	776	2,5E7	3,6E-7	1041949	1,2E-8		26354	4,5E-9
GT-GTCa 1,6	160	8,8E6	6,9E-8	320914	8,9E-11		14540	1,0E-8
	330	7,1E6	9,0E-8	240446	2,5E-9		13302	6,9E-9
	410	8,1E6	1,0E-7	217483	8,0E-9		1974	2,0E-11
	763	8,1E6	9,7E-8	230210	1,4E-10		3282	6,1E-11

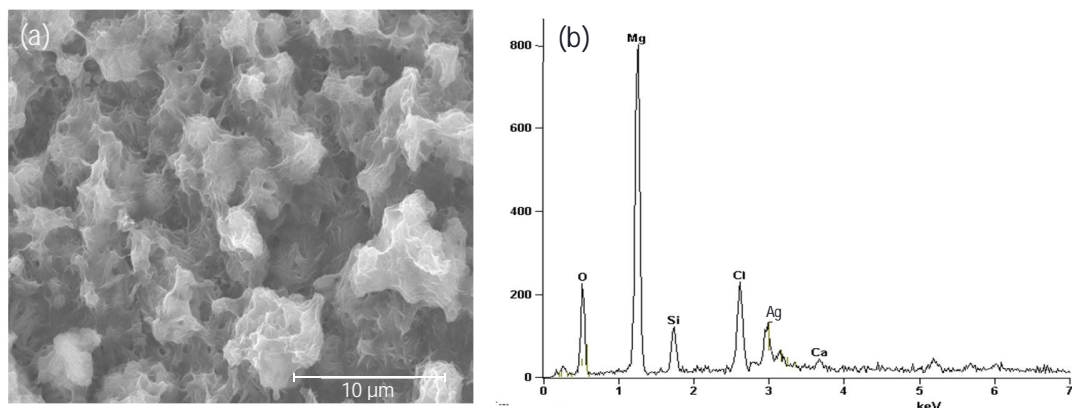
Con relación a los recubrimientos GT, se observa que, con el tiempo, R<sub>coat</sub> disminuye y la capacitancia CPE<sub>coat</sub> aumenta, hecho debido a que a medida que pasa el tiempo la capacidad protectora del recubrimiento se ve levemente afectada por la difusión de iones a través de los poros y defectos produciendo un cambio en la respuesta del sistema de protección (Tabla 6). Sin embargo, el valor de la pseudo-impedancia (W) permanece constante a lo largo de la prueba debido, a que el recubrimiento impide un mayor transporte de iones hacia el sustrato. De esta manera, se observa que dichos recubrimientos presentan una buena protección contra la corrosión. En el caso de los recubrimientos GTCa se observa

una mayor disminución de  $R_{sc}$  con el tiempo, efecto que se acentúa para los recubrimientos GTCa 1,6. No obstante, aunque la capa bioactiva no ofreció una mejora de la protección, permitió una interacción con el medio.

## 2.4 EVALUACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD

En la Figura 13 se presentan la micrografía electrónica y el espectro EDX del recubrimiento GT-GTCa 0,8, después de tres semanas de inmersión en solución Hank a  $37 \pm 0,5$  °C. Se observa que después del proceso de inmersión dicho recubrimiento presenta un gran número de precipitados superficiales, Figura 13(a), que fueron estudiados mediante análisis EDX, determinando que no poseen fósforo, y por ende, eliminando la posibilidad de formación de algún tipo de apatita. Estudios complementarios permitieron determinar que dichos precipitados fueron productos de corrosión, principalmente hidróxido de magnesio. Debido a lo anterior, se concluyó que estos recubrimientos no son bioactivos y por esta razón, se descartó continuar con su caracterización.

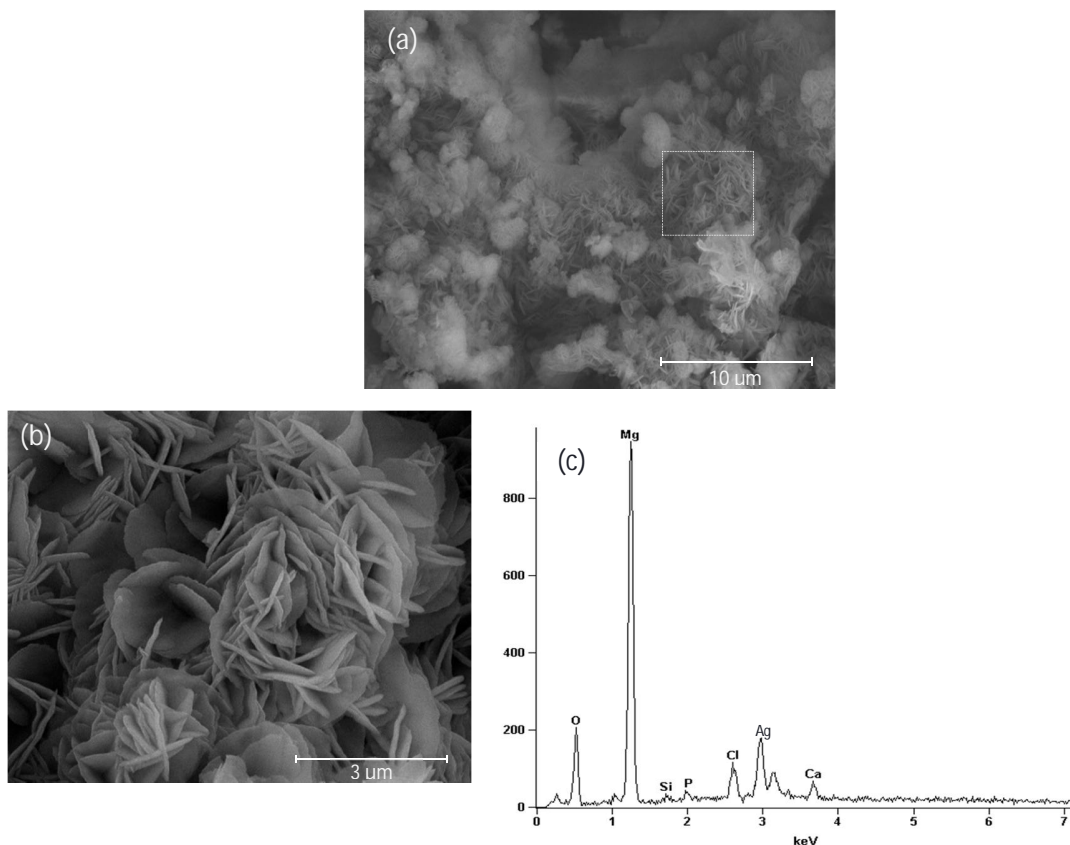
Figura 13. Análisis MEB-EDX de la muestra GT-GTCa 0,8 después de 3 semanas de inmersión en solución Hank: a) micrografía electrónica y b) análisis EDX de la muestra.



Por otra parte, en la Figura 14 se presentan las micrografías electrónicas y espectro EDX del recubrimiento GT-GTCa 1,6 después de las tres semanas de inmersión en la solución de ensayo.

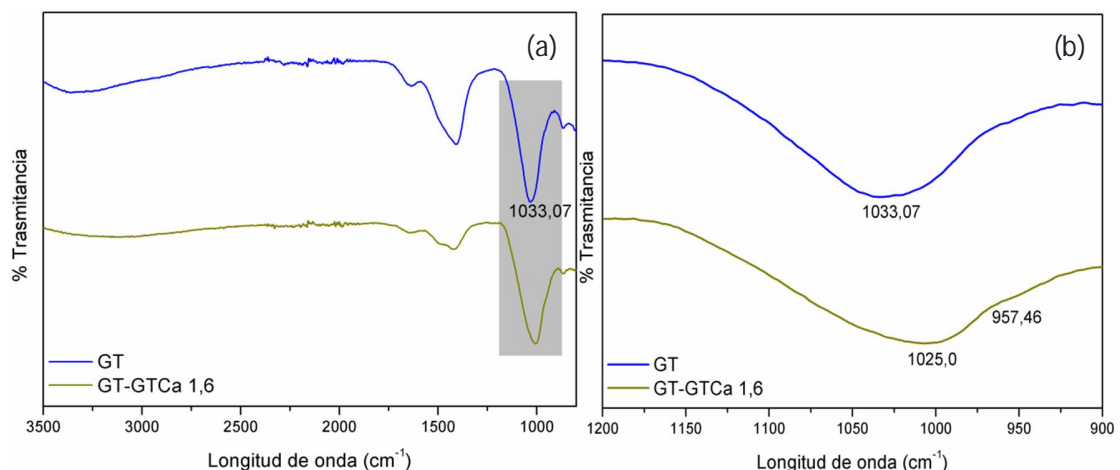
Se observa que este recubrimiento también presenta un gran número de precipitados homogéneamente distribuidos sobre toda la superficie de la muestra; sin embargo, estos son de una aspecto diferente a los encontrados en el anterior recubrimiento, Figura 14(a). Al realizar un estudio más detallado, Figura 14(b), se observó nucleación de otro tipo de precipitados que exhibían una morfología laminar formada por pequeños cristales en forma de escama, característicos de las apatitas [42]. Un análisis EDX sobre la superficie del recubrimiento, Figura 14(c), confirma la presencia de Ca y P, por lo que existe la posibilidad de encontrar algún tipo de apatita sobre el recubrimiento.

Figura 14. Análisis MEB-EDX de la muestra GT-GTCa 1,6 después de 3 semanas de inmersión en solución Hank: a) micrografía electrónica b) detalle y c) análisis EDX.



Así mismo, en la Figura 15 se presentan los espectros IR de las muestras GT y GT-GTCa 1,6 después de la inmersión. En la Figura 15(a) en el espectro de la muestra GT, se observa la banda característica de los vibraciones Si-O-Si del recubrimiento sol-gel alrededor de  $1034\text{ cm}^{-1}$ , la cual también se distingue en los espectros IR de los recubrimientos antes de la inmersión, Figura 6. Mientras, en el espectro de la muestra GT-GTCa 1,6 esta banda se observa desplazada. Al realizar una deconvolución en dicha zona, Figura 15(b), se confirma la presencia de dos bandas solapadas, una alrededor de  $1025\text{ cm}^{-1}$  relacionada con el recubrimiento y otra alrededor de  $957\text{ cm}^{-1}$ . Según lo reportado en la bibliografía [25, 43, 44], alrededor de  $960\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  se ubica la banda característica de las tensiones del grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

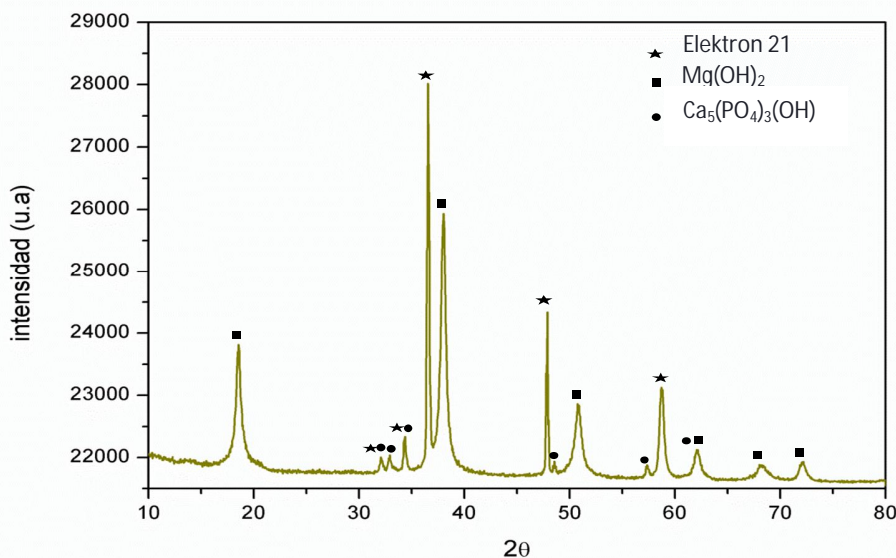
Figura 15. Espectros IR de las muestras GT y GT-GTCa 1,6: a) Vista general, b) detalle.



En este sentido, en la Figura 16 se presenta el difractograma de rayos X para la muestra con recubrimiento GT-GTCa 1,6 después de la inmersión.

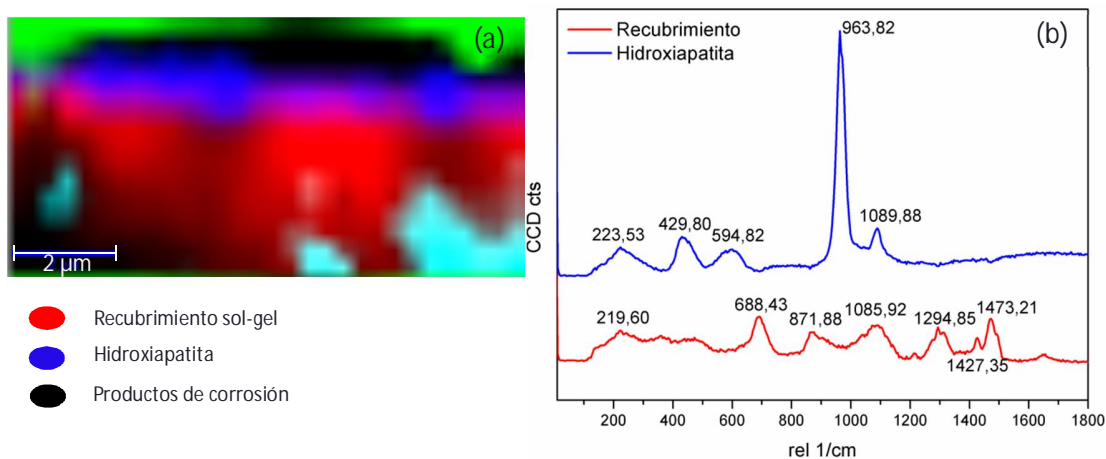
Mediante el difractograma de Rx fue posible identificar los picos de difracción correspondientes a la aleación de magnesio y al principal producto de corrosión, el hidróxido de magnesio. Así mismo, se encontraron algunos picos que corresponden a reflexiones asociadas a la presencia de hidroxiapatita [44].

Figura 16. Difractograma de rayos X de la muestra con recubrimiento GT-GTCa 1,6.



Con el fin de identificar claramente la presencia de hidroxiapatita y observar su distribución en la muestra se empleó la espectroscopía Raman. La adquisición de los espectros se realizó mediante un barrido a lo largo de una línea perpendicular a la superficie de la muestra (contenida en el plano XZ) como se observa en la Figura 17(a), en donde se presenta la sección transversal de la muestra, conformada básicamente, por restos de los recubrimientos (rojo), capa de hidroxiapatita (azul) y posiblemente productos de corrosión (negro).

Figura 17. Espectro Raman a) Distribución, b) Deconvolución de espectros.



En la Figura 17(b) se pueden observar los espectros normalizados Raman de la muestra. En el espectro correspondiente a los recubrimientos sol-gel se pueden identificar las vibraciones asignadas al modo de tensión asimétrica y simétrica del enlace Si-O-Si, situadas a 1085 y 1294  $\text{cm}^{-1}$ , el pico observado cerca de 870  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de flexión de este enlace, mientras que, la banda situada alrededor de 680  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación del enlace O-Si-O. [37, 45, 46].

En el espectro correspondiente a la hidroxiapatita se observan los principales modos normales de vibración asociados al grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ . El pico más representativo en el espectro de la hidroxiapatita se obtiene cerca de 970  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de tensión simétrico no degenerado del enlace P-O. Las bandas situadas entre 370-500  $\text{cm}^{-1}$  y entre 530-645  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones del enlace O-P-O, mientras los modos de tensión asimétrico correspondientes al enlace P-O se ubican en la región de 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  del espectro [43, 47]. De esta forma, es posible identificar la presencia de hidroxiapatita en la superficie de la muestra después de 3 semanas de inmersión en solución Hank a  $37 \pm 0,5$  °C, indicativo de que el recubrimiento presenta carácter bioactivo, principal objetivo de la presente investigación.

### 3. CONCLUSIONES

- En general, los recubrimientos sol-gel barrera GT mejoran las propiedades electroquímicas de la aleación Elektron 21 en medios fisiológicos simulados, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión y conservando sus propiedades protectoras con el tiempo. Además, disminuye notablemente la evolución de hidrógeno.
- Por otro lado, al adicionar nitrato de calcio incrementa la viscosidad del sol y la acumulación de partículas de calcio produce poros en la superficie del recubrimiento, efecto que se puede reducir aumentando la temperatura del sol.
- Los recubrimientos con una proporción de dopante de 1,6 M respecto al GPTMS, presentan una mayor porosidad, sin embargo, permiten una mejor interacción con el medio, lo que permite la formación de hidroxiapatita en la superficie del recubrimiento.
- La deposición de recubrimientos multicapa permite aumentar el espesor del recubrimiento, sin embargo, también se aumentan las tensiones entre el recubrimiento y el sustrato debido a la contracción de la capa y la evaporación del solvente en las etapas de secado y curado, generando agrietamiento, lo que produce una reducción en las propiedades barrera del recubrimiento.

#### 4. RECOMENDACIONES

Este trabajo revela el gran potencial de las aleaciones de magnesio como implantes bioactivos mediante el diseño de recubrimientos híbridos sol-gel. Asimismo, impulsa a una investigación más profunda de estos recubrimientos, cuya aplicación ha sido poco estudiada. En este sentido, se recomiendan las siguientes acciones iniciales:

- Optimizar la relación de precursores orgánico/inorgánico, buscando mejorar la flexibilidad de las películas sol-gel; de esta manera, se puede reducir el agrietamiento de la capas y poder obtener recubrimientos multicapa de mayores espesores.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos para tiempos más prolongados, así como, analizar el efecto de la hidroxiapatita en las propiedades de los recubrimientos obtenidos.
- Aumentar la proporción de dopante y, si es necesario, escoger un agente dopante diferente al nitrato de calcio tetrahidratado, con el fin de incrementar la formación de hidroxiapatita.
- Estudiar con mayor profundidad la formación de hidroxiapatita en la superficie del recubrimiento, con el objeto de observar su evolución con el tiempo.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WITTE F, HORT N, VOGT C, COHEN S, KAINER K, WILLUMEIT R, et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Opinion in Solid State and Materials Science* 2008;12:63-72.
- [2] NASCIMENTO C, ISSA JPM, OLIVEIRA RR, IYOMASA MM, SIESSERE S, REGALO SCH. Biomaterials applied to the bone healing process. *Int J Morphol* 2007;25(4):39-46.
- [3] MARUYAMA D, MORI D, HIROMOTO K, HANAZAWA M, NAKAMURA M. Fatigue strength of 316L-type stainless steel insimulated body fluids. *corrosion Science* 2011;53:2222-7.
- [4] SUMITA M, HANAHA T, TEOH SH. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials. *Materials science and engineering* 2004;24:753.
- [5] NEG W, WONG M, CHENG F. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hank's solution. *Surface & Coatings Technology* 2010;204:1823-30.
- [6] SHADANBAZ S, DIAS G. Calcium phosphate coating on magnesium alloys for biomedical applications-Review. *Acta Biomaterialia* 2012;8:20-30.
- [7] TANA ALK. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surface & Coatings Technology* 2005;198:478-82.
- [8] GRAY JE, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review. *Journal of Alloys and Compounds* 2008;336:88-113.
- [9] CHENG YL. Corrosion properties of magnesium alloy and protective effects of chemical conversion layers and anodized coatings. *Transactions Nonferrous Metals Society of China* 2007;3:502-8.
- [10] ZHENG S. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J Sol Gel Technology* 2010;54:174-87.

- [11] CASTRO Y. Tesis doctoral: Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética a partir de suspensiones sol-gel. Universidad Autónoma de Madrid 2008.
- [12] WANG D. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Organic Coatings* 2009;64:327-38.
- [13] LAMAKA SV. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Electrochemical Acta* 2008;53:4773-83.
- [14] VOEVODIN N. Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors. *Surface & Coating Technology* 2001;140:24-8.
- [15] GALIO AF, LAMAKA SV, ZHELUDKEVICH ML, DICK LFP, MÜLLER IL, FERREIRA MGS. Inhibitor-doped sol-gel coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface & Coating Technology* 2010;204:1479-148.
- [16] ZHIJIAN W, YAN J, TAEHOON K, KANGTAEK L. Effects of surface coating on the controlled release of vitamin B1 from mesoporous silica tablets. *Journal of Controlled Release* 2007;119:215-21.
- [17] FUMIO K, SATORU S, TETSURO O, TAKESHI F, MASAHIDE S, NOBORU S. Facile method for preparing organic/inorganic hybrid capsules using amino-functional silane coupling agent in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010;349:70-6.
- [18] XIM R, LEN Y, CHEN J, ZHANG J. A comparative study of calcium phosphate formation bioceramics in vitro and in vivo. *Biomaterials* 2005;33:6477-86.
- [19] HENCH LL, SPILNTER RJ, ALLEN WC, GREENLEE TK. Bonding mechanisms at the interface of ceramics prosthetic materials. *Journal of biomedical research symposium* 1991;Part 1:117-41.
- [20] TAN L, WANG D, GENG F, XI X, QIU J, YANG K. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2010;20:s648-s54.
- [21] ZANG C, ZENG R, CHEN R, LIU C, GAO J. Preparation of calcium phosphate coating on Mg-1.0Ca alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2010;20:655-9.

- [22] CARBONERAS M, GARCÍA-ALONSO MC, ESCUDERO ML. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. *Corrosion Science* 2011;53:1433-9.
- [23] Li P, OHTSUKI C, KOKUBO T, NAKANISHI K, SOGA N, KANAMURA T, et al. Apatiteformation induced by silica gel in a simulated body fluid. *J American Ceramic Society* 1992;75:2094-97.
- [24] GUPTA R, KUMAR A. Bioactive materials for biomedical applications using sol-gel technology. *Biomedical materials* 2008;3:15-30.
- [25] VARELA J, REYES E, RUBIO-ROSAS E. Crecimiento un fluidos simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA-sílice-CaO. *Redalyc* 2011;24:92-5.
- [26] HENCH LL, WILSON J. Surface-active biomaterial. *biomaterial science* 1991;226:630-6.
- [27] KOKUBO T, KIM H, KAWASHITA M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials* 2003;24:2161-75.
- [28] KIELBUS A. Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2006;20:128.
- [29] FEYERABEND F, FISCHER J, HOLTZ J, WITTE F, WILLUMEIT R, DRUCKER H, et al. Evaluation of short-tem effects or rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell line. *Acta Biomaterialia* 2010;6:1834-42.
- [30] GU X, ZHENG Y. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Materials Science of China* 2010;4:111-5.
- [31] CONTRERAS G. Tesis doctoral: Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Universidad Simón Bolívar 2011.
- [32] HORNBERGER H, VIRTANEN S, A.R. B. Biomedical coatings on magnesium alloys. *Acta biomaterialia* 2012;8:2442-55.
- [33] ROSERO NC. Tesis Doctoral: Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámicas y Vidrio (CSIC) 2011:26-8.

- [34] HONGWEI H, YING L, FUHUI W. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer. *Corrosion Science* 2004;46:1467-77.
- [35] KOKUBO T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 2006;27:2907-15.
- [36] ETTARH C, GALWEY A. A kinetic and mechanistic study of the thermal decomposition of calcium nitrate *Thermochimica Acta* 1996;288:203-19.
- [37] AGUILAR P, SERRA J, GONZÁLEZ P. Vidrios de fusión y sol-gel: Estructura local y bioactividad. In: Netbiblio SL, editor. *Vidrios y vitrocerámicos bioactivos*. España2012. p. 1-24.
- [38] AGUILAR H, SERRA J, GONZÁLEZ P. Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2009;355:475-80.
- [39] STRAWBRIDGE I, JAME PF. Glass formation from gels. *High performance glasses* 1992:25.
- [40] ROSERO NC. Tesis doctoral: Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Instituto de cerámica y vidrio (CSIC) 2011;1:122-7.
- [41] ZHANG JT, HU JM, ZHANG JQ, CAO CN. Progress in Organic Coatings. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2004;49:293-301.
- [42] XING R, LENG Y, CHENG J, ZHANG Q. A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo. *Biomaterials* 2005;26:6477-86.
- [43] PECHEVA EV, PRAMATAROVA LD, MAITZ MF, PHAM MT, KONDYUIRIN AV. Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions. Part I. FTIR and Raman spectroscopy study. *Applied Surface Science* 2004;235:176-81.
- [44] PEITL O, DUTRA ZANOTTO E, HENCH LL. Highly bioactive P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2011;292:115-26.

- [45] KALAMPOUNIAS A. IR and Raman spectroscopic studies of sol-gel derived alkaline-earth silicate glasses. *Bulletin of material science* 2008;34:299-303.
- [46] YING L, ABDUL B, MALEEHA S. Infrared and Raman spectra of triacetoxymethylsilane, aqueous sol-gel and xerogel. *Spectrochimica Acta Part A* 2009;72:605-9.
- [47] CARBAJAL L. Tesis doctoral: Los diagramas de equilibrio de fases ZnO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MgO-ZnO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y su aplicación al diseño y obtención de biomateriales basados en fosfato tricálcico. Universidad Autónoma de Madrid 2013:70-2.
- [48] TURGOOSE S, COTTIS A. *Corrosion Testing Made Easy. Electrochemical Impedance and Noise* 1999.
- [49] VAZQUEZ JL. Tesis de máster: Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. Universidad politécnica de Valencia, Valencia 2007.

## BIBLIOGRAFÍA

- AGUILAR H, SERRA J, GONZÁLEZ P. Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2009;355:475-80.
- AN L, WANG D, GENG F, XI X, QIU J, YANG K. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2010;20:s648-s54.
- CARBAJAL L. Tesis doctoral: Los diagramas de equilibrio de fases ZnO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MgO-ZnO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y su aplicación al diseño y obtención de biomateriales basados en fosfato tricálcico. Universidad Autónoma de Madrid 2013:70-2.
- CARBONERAS M, GARCÍA-ALONSO MC, ESCUDERO ML. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. *Corrosion Science* 2011;53:1433-9.
- CHENG YL. Corrosion properties of magnesium alloy and protective effects of chemical conversion layers and anodized coatings. *Transactions Nonferrous Metals Society of China* 2007;3:502-8.
- GALIO AF, LAMAKA SV, ZHELUDKEVICH ML, DICK LFP, MÜLLER IL, FERREIRA MGS. Inhibitor-doped sol-gel coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface & Coating Technology* 2010;204:1479-148.
- GUPTA R, KUMAR A. Bioactive materials for biomedical applications using sol-gel technology. *Biomedical materials* 2008;3:15-30.
- KIELBUS A. Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2006;20:128.

- LI P, OHTSUKI C, KOKUBO T, NAKANISHI K, SOGA N, KANAMURA T, et al. Apatite formation induced by silica gel in a simulated body fluid. *J American Ceramic Society* 1992;75:2094-97.
- NASCIMENTO C, ISSA JPM, OLIVEIRA RR, IYOMASA MM, SIESSERE S, REGALO SCH. Biomaterials applied to the bone healing process. *Int J Morphol* 2007;25(4):39-46.
- NEG W, WONG M, CHENG F. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hank's solution. *Surface & Coatings Technology* 2010;204:1823-30.
- ROSERO NC. Tesis Doctoral: Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámicas y Vidrio (CSIC) 2011:26-8.
- SHADANBAZ S, DIAS G. Calcium phosphate coating on magnesium alloys for biomedical applications-Review. *Acta Biomaterialia* 2012;8:20-30.
- TANA ALK. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surface & Coatings Technology* 2005;198:478-82.
- VARELA J, REYES E, RUBIO-ROSAS E. Crecimiento un fluidos simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA-sílice-CaO. *Redalyc* 2011;24:92-5.
- XIM R, LEN Y, CHEN J, ZHANG J. A comparative study of calcium phosphate formation bioceramics in vitro and in vivo. *Biomaterials* 2005;33:6477-86.
- ZANG C, ZENG R, CHEN R, LIU C, GAO J. Preparation of calcium phosphate coating on Mg-1.0Ca alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2010;20:655-9.
- ZHENG S. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J Sol Gel Technology* 2010;54:174-87.

## ANEXOS

### ANEXO A

#### COMPOSICIÓN SOLUCIÓN HANK

La solución Hank empleada para el desarrollo del presente proyecto fue adquirida en Sigma, el rango de pH entre 7,2-7,6. Su composición se presenta a continuación:

<b>COMPONENTE</b>	<b>CANTIDAD (g/L)</b>
<b>Sales inorgánicas</b>	
NaCl	8,0
KCl	0,40
NaHCO <sub>3</sub>	0,35
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,06
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,0479
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,185
MgSO <sub>4</sub>	0,09767
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1,0
<b>Otros</b>	
D-Glucosa	1,0
Fenol de rojo de sodio	0,011

## ANEXO B

### ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Es una técnica muy utilizada en la caracterización de los procesos de corrosión en materiales metálicos, en la cual, básicamente una señal de corriente alterna (CA) es aplicada a un electrodo de trabajo (metal de interés) determinando la respuesta correspondiente a diferentes frecuencias [33] brindando así información sobre el transporte de masa y las velocidades de las reacciones electroquímicas y cinéticas de reacción.

Al aplicar una señal sinusoidal de potencial  $V(t)$ , se obtiene como respuesta una corriente dependiente del tiempo  $I(t)$  que puede expresarse como una relación entre ambos denominada impedancia ( $Z$ ), que varía con la frecuencia del potencial aplicado relacionada con las propiedades de los materiales, debido a la estructura física, a los procesos electroquímicos o a una combinación de ambos. Posteriormente, la dependencia temporal se reemplaza por una dependencia en frecuencia. Los impedancímetros y potenciostatos digitales convierten en tiempo real la respuesta  $I(t)$  e impedancia dependiente de la frecuencia, y muestran los resultados utilizando principalmente dos tipos de representaciones denominadas Nyquist y Bode [48] (Figura 18).

$$Z(\omega) = V(t) / I(t) \quad (1)$$

La corriente resultante tiene la misma frecuencia pero diferente magnitud y ángulo de fase. En donde  $\theta$  es ángulo de fase entre  $V(t)$  y  $I(t)$ .

$$\text{Perturbación: } V(t) = V_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (2)$$

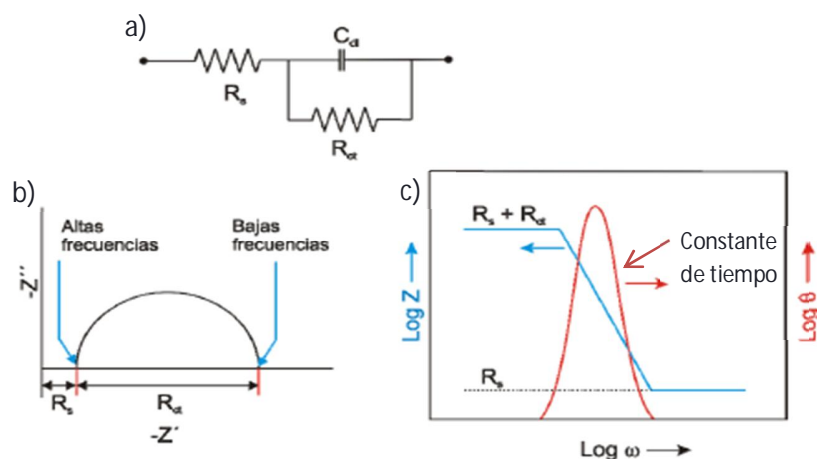
$$\text{Respuesta: } I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad (3)$$

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por resistencias ( $R$ ), capacitores ( $C$ ), inductancias ( $L$ ), etc.

Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos experimentalmente. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y en este caso la resistencia que ejerce la capa protectora [49]. En estos casos, es muy común emplear elementos de fase constante (CPE) en lugar de un capacitor ideal debido a las desviaciones causadas por la porosidad tanto de los recubrimientos como del material [40].

Mediante el estudio de un espectro de impedancias se pueden representar las propiedades electroquímicas de las capas de recubrimiento o de óxidos y sus características estructurales o el proceso físico-químico que tiene lugar en el sistema de estudio. Dependiendo de si dichas capas tienen estructura monocapa o multicapa, si es porosa o si el proceso de transferencia de carga está afectado por limitaciones difusivas, el espectro en un amplio rango de frecuencias podría presentar una, dos o más constantes de tiempo, Figura 18(c). Asimismo, el valor de la impedancia a bajas frecuencias es un parámetro sencillo que sirve para comparar la eficiencia de la protección frente a la corrosión de los diferentes sistemas, así, a mayor valor de impedancia total mejor protección.

Figura 18. Celda electroquímica simple: Randles a) circuito eléctrico, b) diagrama de Nyquist y c) diagrama de Bode.



Fuente: Rosero Nataly C. Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras.