

**CÁLCULO DE VARIABLES TERMODINÁMICAS DE LA DIFUSIÓN DE ESPECIES  
IÓNICAS DENTRO DE LOS POROS DE UN RECUBRIMIENTO BIOACTIVO  
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

Tesis de maestría presentada por:

***Yuly Katherine Vesga Prada***

Para optar al título de:

**Magíster en Materiales y Procesos**

Dirigido por:

**Claudia Patricia García García**

Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

Facultad de Minas

Escuela de Materiales y Procesos

2010

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Cerámicos y Vítreos de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, y fue financiado parcialmente por el proyecto **20101007725** Y por el proyecto de equipos robustos de la sede Medellín

A mis padres  
A mis hermanos  
A mi tío  
A JC Becerra

## AGRADECIMIENTOS

Cuando se llega la hora de agradecer pensamos en muchas personas, algunas las mencionamos con nombre propio y a otras las generalizamos, pero lo más importante es que no quiero desaprovechar la oportunidad para agradecer a todas esas personas que estuvieron siempre a mi lado aportándome; debo ser justa y resaltar que sin la decidida e incondicional colaboración de mi profesora Claudia García García este camino pudo ser más difícil para mí, a ella infinitas gracias doy, resalto también la ayuda recibida por parte del grupo de corrosión de la Universidad Nacional de Mar del Plata en especial la profesora Silvia Ceré y al profesor Carlos Paucar quien en los últimos momentos fue el auxilio que tanto necesitaba.

A mi familia y en especial a mis padres y mis hermanos, a todos ellos porque han sido mi fuente de inspiración y son lugar a duda han creído en mis metas y proyectos.

Para todas aquellas personas que se unen a mí en esta alegría de ver cimas logradas y quienes por medio de sus palabras, conceptos, consejos y compañía permitieron que hoy pueda lograr este sueño.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN.....</b>	<b>12</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>13</b>
1.1 Objetivos.....	13
1.1.1 Objetivo General.....	13
1.1.2 Objetivos Específicos.....	13
<b>2. MARCO TEÒRICO.....</b>	<b>15</b>
2.1 Biomateriales .....	15
2.1.1 Biomateriales Metálicos.....	16
2.1.2 Biomateriales Poliméricos.....	17
2.1.3 Biomateriales Cerámicos.....	17
2.2 Acero Inoxidable.....	19
2.2.1 Tipos y grados del Material.....	19
2.2.2 Acero Inoxidable AISI 316 L.....	21
2.3 Recubrimientos bioactivos sobre Acero Inoxidable 316 L.....	22
2.4 Recubrimientos por la técnica Sol-gel.....	23
2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	25
<b>3. ANTECEDENTES.....</b>	<b>34</b>
3.1 Recubrimientos protectores obtenidos por la técnica sol-gel sobre acero inoxidable 316L.....	34
3.2 Recubrimientos bioactivos sobre acero inoxidable 316L.....	35
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
4.1 Preparación del sol de Sílice.....	37
4.2 Preparación de suspensión.....	38
4.3 Preparación de los sustratos.....	38
4.4 Obtención de los recubrimientos.....	38
4.5 Caracterización de los recubrimientos.....	39
4.6 Evaluación Electroquímica.....	40

4.6.1	Cálculo de la pendiente anódica y catódica de Tafel.....	42
4.6.2	Cálculo de la Energía de Activación.....	44
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>45</b>
5.1	Partículas de Wollastonita.....	45
5.2	Sol de Sílice.....	46
5.3	Suspensión de partículas de wollastonita en el sol de sílice.....	47
5.4	Caracterización de los recubrimientos.....	47
5.4.1	Características físicas de los recubrimientos.....	48
5.4.2	Prueba de bioactividad in vitro.....	49
5.5	Caracterización electroquímica.....	51
5.5.1	Curvas de polarización potenciodinámicas.....	51
5.5.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	52
5.5.3	Cálculo de la pendiente anódica y catódica de Tafel.....	61
5.5.4	Cálculo del valor de corriente de corrosión.....	62
5.5.5	Cálculo de Energía de Activación.....	62
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>65</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>66</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama Hierro-cromo (Fe-Cr).....	21
<b>Figura 2.</b> Metodología Sol-gel. Técnica inmersión-extracción.....	25
<b>Figura 3.</b> Similitud de la interfaz electrificada con un circuito equivalente .....	27
<b>Figura 4.</b> Similitud de la interfaz electrificada con un circuito equivalente.....	28
<b>Figura 5.</b> Circuito para un sistema controlado por activación.....	29
<b>Figura 6.</b> Circuito equivalente y diagrama de Nyquist para un proceso difusivo .....	30
<b>Figura 7.</b> Representación de la doble capa eléctrica formada en la interfaz electrodo-solución.....	32
<b>Figura 8.</b> Montaje para preparación del sol de sílice .....	37
<b>Figura 9.</b> Metodología Sol-gel. Técnica inmersión-extracción.....	39
<b>Figura 10.</b> Montaje realizado para los ensayos electroquímicos .....	42
<b>Figura 11.</b> Gráfico demostrativo de cálculos de pendiente anódica y catódica respectivamente.....	43
<b>Figura 12.</b> Gráfico demostrativo del cálculo de la corriente de corrosión.....	43
<b>Figura 13.</b> Distribución de tamaño de las partículas de wollastonita usadas en la obtención de las suspensiones, NYDA 1250, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante.....	45
<b>Figura 14.</b> a) Fotomicrografía de la primera capa de silicio, b) Fotomicrografía óptica de la segunda capa de recubrimiento con un 10% de partículas de wollastonita dispersas .....	48
<b>Figura 15.</b> Micrografías de SEM a 3000X y 10000X respectivamente, para material recubierto después de 14 días de inmersión en SBF.....	50
<b>Figura 16.</b> Espectros de microsonda (EDS) sobre a) la superficie de los recubrimientos en un área libre de fases y b) la superficie de las fases recién formadas después de 14 días de inmersión en SBF.....	50
<b>Figura 17.</b> Curvas de polarización para el material recubierto a 25 °C, 37 °C y 56 °C a 8 días de inmersión en SBF.....	51
<b>Figura 18.</b> Diagramas de Nyquist para acero inoxidable 316 L desnudo a 63 °C y tiempos de inmersión en SBF de 24 horas, 3 y 8 días.....	53
<b>Figura 19.</b> Diagrama de Bode para acero inoxidable 316 L desnudo envejecida en SBF a 37 °C durante 24 horas, 3 y 8 días.....	53
<b>Figura 20.</b> Diagrama de Nyquist para acero inoxidable 316 L con doble recubrimiento bioactivo inmerso en SBF a 37 °C a 24 horas, 3 y 8 días.....	55

<b>Figura 21.</b> Diagrama de Bode para acero inoxidable 316 L con doble recubrimiento bioactivo inmerso en SBF a 37 °C a 24 horas, 3 y 8 días.....	55
<b>Figura 22.</b> Ajuste aportado por el software para realizar el modelado del acero inoxidable 316L desnudo .....	57
<b>Figura 23.</b> Circuito eléctrico equivalente para realizar el modelado del acero inoxidable 316 L desnudo .....	57
<b>Figura 24.</b> Línea del sistema con ajuste del software Z view .....	59
<b>Figura 25.</b> Circuito eléctrico equivalente para realizar el modelado del acero inoxidable 316 L recubierto.....	59
<b>Figura 26.</b> Ajuste del sistema a la ecuación de Arrhenius.....	63



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla1.</b> Comparación de las características de los diferentes tipos de biomateriales.....	18
<b>Tabla2.</b> Composición del fluido fisiológico simulado (SBF).....	41
<b>Tabla3.</b> Composición química e impurezas de la wollastonita (CaSiO <sub>3</sub> ), NYDA 1250, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante.....	46
<b>Tabla4.</b> Parámetros electroquímicos calculados a partir de la estadística de las curvas de polarización potenciodinámicas para los recubrimientos doble capa realizados sobre acero inoxidable 316 L.....	52
<b>Tabla5.</b> Relación de valores de los elementos presentes en el modelo propuesto para el acero inoxidable 316 L desnudo.....	58
<b>Tabla6.</b> Relación de valores de los elementos presentes en el modelo propuesto para el acero inoxidable 316 L con doble recubrimiento.....	60
<b>Tabla7.</b> Relación del potencial de corrosión y las pendientes anódicas y catódicas de Tafel.....	61
<b>Tabla8.</b> Valores de corriente de corrosión para el sistema a 25, 37 y 56 °C.....	62
<b>Tabla9.</b> Valores de resistencia de transferencia de carga para el sistema recubierto a 25, 37 y 56 °C.....	63

## Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Significado
E	Potencial
I	Corriente
R	Resistencia
Z	Impedancia
Cdl	Capacitancia de la doble capa
Rct	Resistencia de transferencia de carga
Rsol	Resistencia de la solución
$\beta_a$	Pendiente anódica de Tafel
$\beta_c$	Pendiente catódica de Tafel
Rp	Resistencia a la polarización
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
SBF	Fluido Fisiológico Simulado
CPEox	Efecto capacitivo de la doble capa eléctrica
CPEdl	Elemento de fase constante correspondiente en la doble capa interfaz metal-solución
Rdl	Resistencia de transferencia de carga de dicha interfaz
W	Elemento difusivo de Warburg

# ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTERFACIAL DE RECUBRIMIENTOS VÍTREOS BIOACTIVOS SOBRE UN SUSTRATO DE ACERO INOXIDABLE 316L MEDIANTE LA TÉCNICA DE EIS

Y. Vesga, C. García\*

Grupo de Cerámicos y Vítreos, Universidad Nacional sede Medellín, A.A. 3840  
Medellín, primer semestre 2010

\*cpgarcia@unalmed.edu.co

## RESUMEN

En este proyecto se investigó el comportamiento interfacial para diferentes tiempos de inmersión de la superficie de recubrimientos vítreos bioactivos de composición silícea, obtenidos por la técnica sol-gel en Fluido Fisiológico Simulado (SBF), y la superficie del sustrato de acero inoxidable 316L sobre el cual se depositaron. Se modeló la interfase sustrato/recubrimiento por medio de un circuito eléctrico equivalente y a partir de las gráficas obtenidas de EIS se calculó el valor de la Resistencia de Transferencia de Carga y se analizó su relación con la velocidad de degradación del material; a partir de éstos datos fue posible calcular variables termodinámicas tales como la energía de activación.

## ABSTRACT

In this project the interfacial behavior was investigated for different times of dip in Physiological Simulated Fluid (SBF), for a potential of opened circuit, of the surface of glassy bioactive coatings of composition silica, obtained by the technology the Sol - gel, and the surface of the sample of stainless steel 316L on which they settled. The interface modeled itself sample / coatings by means of an electrical equivalent circuit and from the graphs obtained of EIS there was calculated the value of the Resistance of Transfer of Load and his relation was analyzed by the speed of degradation of the material; from these information it was possible to calculate such thermodynamic variables as the activation energy.

**PALABRAS CLAVES:** Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Sol-gel, Acero 316L, Recubrimiento bioactivo, Variables termodinámicas.

**KEY WORDS:** Electrochemical Impedance Spectroscopy, Sol-gel, Stainless Steel 316L, Bioactive coating, Thermodynamic variables.

## RESUMEN

La investigación en el área de los biomateriales, apunta hacia el desarrollo de nuevos materiales aplicables en implantes médicos. Uno de los biomateriales más usados en la actualidad es el acero inoxidable 316L, ya que es un material que a pesar de su bajo costo presenta unas condiciones satisfactorias de uso en cuanto a su baja velocidad de corrosión; sin embargo, a pesar de considerarse inoxidable cuando se expone a atmósferas tan corrosivas como los fluidos corporales presenta un proceso de degradación del material, permitiendo la liberación de iones dentro del organismo causando a su vez la degradación del tejido circundante al mismo. Con el fin de reducir este efecto se están proponiendo modificaciones superficiales a los biomateriales metálicos, consistentes en recubrimientos con biomateriales activos específicamente, fases apatíticas, las cuales son aplicadas por distintos métodos entre los cuales se encuentra la técnica sol-gel.

Teniendo como finalidad el aumento de la resistencia a la corrosión y con el fin de impulsar la osteointegración y la bioactividad de los implantes de acero inoxidable AISI 316L, se depositaron por inmersión-extracción recubrimientos híbridos doble capa, de sílice con partículas de wollastonita dispersas, usando como precursores en la preparación del sol alcóxidos de tetraetilortosilicato (TEOS) y metil-trietoxsilano (MTES).

La aplicación de cada una de las capas, la primera de sílice y la segunda de sílice con un 10% p/p de partículas de wollastonita dispersas en el vidrio de sílice, se hizo mediante inmersión-extracción a una velocidad de 4cm/min. Para estabilizar las partículas en suspensión, se utilizó el éster de fosfato como agente dispersante.

Una vez obtenido el recubrimiento vítreo bioactivo de composición silíceo, se investigó su comportamiento electroquímico, para diferentes tiempos de inmersión en Fluido Fisiológico Simulado (SBF) en un intervalo de tiempo que va desde las 24 horas hasta 18 días, para un potencial de circuito abierto.

Se realizaron medidas de curvas de polarización a 25°C, 37°C y 56°C y 8 días de envejecimiento de la muestra en SBF y de esta manera, se predijo un comportamiento termodinámico del sistema. Para la temperatura corporal específica, 37°C, se realizaron medidas de impedancia que permitieron modelar la interfase sustrato/recubrimiento por medio de un circuito eléctrico equivalente y a partir de los datos obtenidos de EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica) se calculó el valor de la Resistencia de Transferencia de Carga, se determinó el valor de la corriente de corrosión y se obtuvo un valor de energía de activación como variable termodinámica.

## 1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable 316L es el biomaterial más utilizado en la industria de la implantología médica, aún siendo el biomaterial que presenta una mayor desventaja en cuanto al porcentaje de casos de rechazo reportado, en comparación con otros biomateriales usados hoy día tales como NiTi, Ti6Al4V, CrCo, etc. La selección se hace basándose en factores tan importantes como es el económico para un material que presenta un comportamiento aceptable en el uso específico de implantes ortopédicos, dentales, etc. Actualmente el acero inoxidable 316L presenta entre sus problemas principales la deficiente osteointegración ya que después de entrar en contacto con los fluidos fisiológicos se presentan reacciones que favorecen la corrosión y disolución de dicho material lo que conlleva a una degradación o necrosis del tejido ubicado alrededor del mismo y a su vez el rechazo de la pieza implantada [1].

En la búsqueda de mejorar las desventajas que se mencionaron anteriormente, las investigaciones apuntan a realizar modificaciones superficiales a dicho material como son los recubrimientos bioactivos. Dichos recubrimientos, además de proteger el sustrato frente a la corrosión provocada por los fluidos fisiológicos, favorecen la formación de fases apatíticas en la interfaz implante-fluido fisiológico, las cuales facilitan la osteointegración del implante.

Existe un gran número de métodos para realizar recubrimientos sobre metales de uso ortopédico, dentro de los cuales se pueden mencionar la electrodeposición, el esmaltado, la atomización a alta temperatura, la deposición por plasma, métodos biomiméticos y la técnica sol-gel. Técnicas como el esmaltado, la atomización y la deposición por plasma, involucran una variable de difícil manejo como lo es la alta temperatura de procesamiento, y las otras técnicas como métodos biomiméticos y electrodeposición, entre otras, presentan baja adherencia del recubrimiento al sustrato. La técnica sol-gel presenta dentro de sus principales ventajas las bajas temperaturas de procesamiento, lo que se traduce por una parte en un ahorro de energía para el proceso, al igual que no se somete el sustrato a posibles transformaciones de fase. Así mismo, la técnica sol-gel permite obtener recubrimientos híbridos que se adaptan fácilmente a los pequeños defectos superficiales del sustrato, ya que presenta una transición de un sistema desde el estado líquido (mayormente coloidal) hacia una fase sólida "Gel" que puede incluir en su interior ciertos materiales de entidad orgánica o inorgánica, tales como plastificantes, solventes, oligómeros, etc. Por tales razones es escogida como la técnica de deposición usada en el desarrollo de ésta investigación.

Además de la protección frente a la corrosión brindada por un recubrimiento sobre el sustrato, la bioactivación de la superficie favorece la formación de fases apatíticas que mejorará la osteointegración del material y de esta forma poder utilizarlo como material para implantes médicos. La bioactivación de la superficie del recubrimiento

se puede lograr gracias a la inclusión de partículas bioactivas de wollastonita. La wollastonita es un material biocompatible y bioactivo. Se ha reportado que la wollastonita cerámica induce, a una mayor velocidad, la formación de hidroxiapatita comparado con otros vidrios bioactivos envejecidos en solución SBF. En el presente trabajo se investigó sobre las reacciones que tuvieron lugar en la interfaz recubrimiento solución en un recubrimiento silíceo con partículas de wollastonita obtenido por la técnica sol-gel. Para realizar el análisis de dichas reacciones se utiliza la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 OBJETIVO GENERAL:**

Realizar un estudio termodinámico, por medio de la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica, sobre la superficie de recubrimientos vítreos bioactivos obtenidos por la técnica sol-gel.

### **1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Obtener recubrimientos silíceos bioactivos doble capa sobre sustratos de acero inoxidable 316L por medio de la técnica sol-gel.
- Realizar el estudio del comportamiento interfacial sobre una superficie bioactiva a un potencial de circuito abierto, usando Espectroscopia de Impedancia electroquímica.
- Determinar a partir de las curvas de polarización anódica, qué tipo de corrosión presenta el material en investigación, sea generalizada o localizada.
- Predecir el comportamiento termodinámico del sistema así como calcular el valor de las pendientes anódicas y catódicas de Tafel, la resistencia de transferencia de carga y la energía de activación, con base en los valores experimentales que serán obtenidos por medio de la técnica de EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica).

## **2. MARCO TEÓRICO**

En este capítulo, se realiza una compilación de algunos términos y conceptos importantes para contribuir a una mejor comprensión del contexto del mismo. Es así como se incluyen conceptos tales como biomaterial, tipos, usos y comportamiento frente al medio donde será usado. Aparte de esto, se realiza una revisión de las técnicas electroquímicas que serán de apoyo para poder estudiar el sistema y su respuesta frente a la corrosión.

A continuación se presentarán dichos conceptos al igual que el alcance que han tenido diferentes autores en el desarrollo investigativo del tema de estudio.

### **2.1 Biomateriales**

Un biomaterial es un material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo evitando al máximo que el cuerpo lo rechace[2, 3].

Cuando se va a decidir qué tipo de materiales se deben usar para aplicación específica de prótesis médicas es necesario evaluar la susceptibilidad de dicho material frente a los fluidos corporales que son altamente corrosivos. Además se deben considerar sus propiedades mecánicas, debido a que el sistema músculo-esquelético, junto con el movimiento, promueve fuerzas considerables para las prótesis. Debido a que las superficies de la articulación están en contacto, y tienen un movimiento relativo entre ellas, las prótesis están sujetas a desgaste. Una de las consecuencias del desgaste en las superficies de los implantes es la generación de partículas de desecho. La acumulación de estas partículas en los tejidos circundantes de la articulación puede causar inflamación y dolor.

Además de las condiciones mencionadas anteriormente, otros aspectos son de igual interés en la selección de materiales para implantes quirúrgicos. Sus componentes deben ser ligeros, de bajo costo, y sus propiedades estables a través del tiempo.

Idealmente, una prótesis implantada debe funcionar satisfactoriamente durante toda la vida del paciente, de manera que no sea necesario su reemplazo. Sin embargo, en los diseños actuales, la vida de las prótesis varía entre 10 y 15 años para el caso

de la prótesis total de cadera, por lo que existe un gran interés en la comunidad científica por desarrollar prótesis de mayor durabilidad para la creciente longevidad de la que actualmente goza la población[2].

Hoy se conocen tres grandes grupos de biomateriales, biomateriales metálicos, cerámicos y poliméricos.

### 2.1.1 BIOMATERIALES METÁLICOS

En la década de 1920, Reiner Erdle y Charles Orange, quienes unieron sus conocimientos de médico dentista y metalurgista respectivamente, desarrollaron la aleación Vitallium, que fue el primer biomaterial metálico aleado con características mecánicas de biocompatibilidad y de resistencia a la corrosión, aceptables para aplicaciones en prótesis quirúrgicas. Esta aleación de cobalto (65 por ciento de Co, 30 por ciento de Cr y 5 por ciento de Mo), fue el punto de partida para una serie de investigaciones multidisciplinarias en el desarrollo de nuevas aplicaciones ortopédicas, como clavos, tornillos y fijadores de huesos fracturados, además de varios tipos de implantes de reemplazo articular, como cadera, rodilla, hombro, codo, entre otras.

Posteriormente, en la década de 1930 se desarrolla el acero inoxidable grado quirúrgico 316L, que es un acero con bajo contenido de carbono, 18 por ciento de cromo, 8 por ciento de níquel, y 2 por ciento de molibdeno[3].

Otras aleaciones que han tomado gran importancia en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, así como en aplicaciones médicas para implantes quirúrgicos, son las de base titanio, especialmente la aleación Ti6Al4V, la cual presenta ventajas superiores en peso, propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión con respecto a las aleaciones base cobalto y acero inoxidable. Sin embargo, tiene una resistencia baja al desgaste, así como un alto costo. Esta aleación ha sido modificada, intercambiando el Vanadio por el Niobio, lo cual ha dejado una notable mejora en el índice de biocompatibilidad [4, 5].



### 2.1.2 BIOMATERIALES POLIMÉRICOS

Existe una gran variedad de polímeros biocompatibles: los polímeros naturales, como por ejemplo la celulosa, glucosalina, etcétera, y polímeros sintéticos, como el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), PVC, nylon, silicona, etcétera. El desarrollo de los biopolímeros en las aplicaciones incluye prótesis faciales, partes de prótesis de oído, aplicaciones dentales; marcapasos, riñones, hígado y pulmones.

Películas delgadas y capas de PVC se utilizan en bolsas de almacenamiento y empaquetamiento quirúrgico de sangre y otras soluciones; partes de esófago, segmentos de arterias, suturas biodegradables, partes de implantes articulares en dedos, acetábulo de cadera y rodilla, entre otros[5].

### 2.1.3 BIOMATERIALES CERÁMICOS

Los biocerámicos son compuestos químicos complejos que contienen elementos metálicos y no metálicos. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, son generalmente duros y frágiles. Además de tener un alto punto de fusión y una baja conductividad térmica y eléctrica, los cerámicos se consideran resistentes al desgaste. Los principales biocerámicos son alúmina, zirconia, hidroxiapatita, porcelanas, vidrios bioactivos, etcétera. Sus principales aplicaciones están en el sistema óseo, con todo tipo de implantes y recubrimientos en prótesis articulares; también se utilizan en aplicaciones dentales, en válvulas artificiales, cirugía de la espina dorsal y reparaciones craneales[6, 7].

La wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), es un buen ejemplo de biomaterial cerámico que fue objeto de estudio en el presente trabajo. Como material natural, es un mineral común de calizas metamorfizadas y agrupaciones similares. Su aplicación inició como materia prima en la cerámica tradicional y en la industria del cemento, al igual que por sus características altamente aislantes. Desde hace unos años, se ha venido estudiando su aplicación como material médico específicamente como hueso artificial, raíz dental, etc. dada la similitud de su composición con otros vidrios o vitrocerámicos biocompatibles. Aparte de las características anteriormente presentadas, la wollastonita induce a la formación de hidroxiapatita de manera rápida[7], tiene una buena estabilidad química, bajo coeficiente de expansión térmica, alta blancura, alta dureza, baja pérdida de calor y sobre todo tiene un precio bajo[8].

La tabla 1 compara algunas características de los tipos de biomateriales anteriormente mencionados.

**Tabla 1.** Comparación de las características de los diferentes tipos de biomateriales

<b>MATERIALES</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>	<b>EJEMPLOS</b>
<u>Polímeros:</u> Silicón, Dacrón, Nylon, Teflón	Elásticos, baja densidad y fácil fabricación	Baja resistencia mecánica, degradación con el tiempo  Alta densidad	Suturas, arterias, venas, nariz, orejas, mandíbulas, dientes, tendones
<u>Metales:</u> 316, 316LS.S, aleaciones de titanio, aceros de bajo contenido de carbón.	Resistencia a esfuerzos de alto impacto, Alta resistencia al desgaste abrasivo y erosivo.	Baja biocompatibilidad, corrosión en medios fisiológicos, alta densidad, pérdida de propiedades mecánicas con tejidos conectivos suaves.	Fijación ortopédica: tornillos, claves, alambres, placas, barras intermedulares, implantes dentales.
<u>Cerámicas:</u> óxidos de aluminio, aluminatos de calcio, óxido de titanio y carbonos	Buena biocompatibilidad, resistencia a la alta corrosión, inerte	Fractura frente a esfuerzos de alto impacto, difícil fabricación, baja resistencia mecánica, inelásticos y alta densidad	Prótesis de cadera, dientes, dispositivos transcutáneos
<u>Compuestos:</u> cerámico-metal, carbón-otro material	Buena compatibilidad, inerte, resistencia a la corrosión, alta resistencia a los esfuerzos	Dificultad de acoplamiento en la fabricación del material	Válvulas cardíacas, uniones óseas, marcapasos

El acero inoxidable 316 L es el sustrato que se usará para realizar el recubrimiento silíceo enriquecido con wollastonita, por tal motivo a continuación se realizará una revisión acerca del comportamiento y características del acero inoxidable 316 L.

## **2.2 Acero Inoxidable**

El acero inoxidable fue inventado por Harry Brearley (1871-1948), quien había comenzado a edad muy temprana, 12 años, a trabajar como operario en la acería de su pueblo natal, Sheffield (Inglaterra). En 1912, Brearley comenzó a investigar, a petición de los fabricantes de armas, en una aleación que presentara mayor resistencia al desgaste que la experimentada hasta el momento por el interior de los cañones de las pequeñas armas de fuego como resultado del calor despedido por los gases.

Buscando un metal que resistiera la erosión, Brearley encontró un metal resistente a la corrosión. Su invento no tuvo mayor interés inmediato y fue destinado a la fabricación de cuberterías.

El acero inoxidable es una aleación de hierro y carbono que contiene por definición un mínimo de 10,5% de cromo. Algunos tipos de acero inoxidable contienen además otros elementos aleantes. Los principales son el níquel y el molibdeno. Es un tipo de acero resistente a la corrosión, dado que el cromo que contiene posee gran afinidad por el oxígeno y reacciona con él formando una capa pasivadora que evita la corrosión del hierro contenido en la aleación. Sin embargo, esta película puede ser afectada por algunos ácidos dando lugar a un ataque y oxidación del hierro por mecanismos ínter granulares o picaduras generalizadas[9].

### 2.2.1 Tipos y grados de material

Existen muchos tipos de acero inoxidable y no todos son adecuados para aplicaciones estructurales, particularmente cuando se llevan a cabo operaciones de soldadura. Hay cinco grupos básicos de acero inoxidable clasificados de acuerdo con su estructura metalúrgica: austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex y de endurecimiento por precipitación.

Los aceros inoxidables que contienen solamente cromo, se llaman "ferríticos", ya que tienen una estructura metalográfica formada básicamente por ferrita. Son magnéticos, y se distinguen porque son atraídos por un imán. Estos aceros, con elevados porcentajes de carbono, son templables y, por tanto, pueden endurecerse por tratamiento térmico pasando a llamarse aceros inoxidables "martensíticos", por tener martensita en su estructura metalográfica [3].

Los aceros inoxidable que contienen más de un 7% de níquel, se llaman "austeníticos", ya que tienen una estructura metalográfica en estado recocido, formada básicamente por austenita. No son magnéticos en estado recocido, y por tanto no son atraídos por un imán. Estos aceros austeníticos se pueden endurecer por deformación, pasando su estructura metalográfica a contener "martensita". En esta situación se convierten en parcialmente magnéticos.

Los aceros inoxidable austeníticos y dúplex son, en general, los grupos más empleados en aplicaciones estructurales. Los aceros inoxidable dúplex tienen una microestructura mezclada constituida por dos fases: ferrita (bcc) y austenita (fcc). Cuando el acero inoxidable dúplex tiene un óptimo en el balance de fases, las proporciones de las fases son aproximadamente iguales, en este caso el acero presenta mejores propiedades que el acero austenítico en cuanto a la falla por corrosión por tensión y fuerza, presentan buenas condiciones de soldabilidad pero los procesos asociados a esta como fusión y solidificación no favorecen la microestructura del acero. Son altamente utilizados en la industria del petróleo, gas, papel y la industria de control de la contaminación [10].

Los aceros inoxidable austeníticos proporcionan una buena combinación de resistencia a la corrosión y de las propiedades de fabricación. Los aceros inoxidable dúplex tienen una resistencia elevada y también una alta resistencia al desgaste, con una muy buena resistencia a la corrosión bajo tensión.

Los grados más utilizados, referidos generalmente como grados austeníticos estándares, son 1.4301 (comúnmente conocido como 304 en denominación AISI) y 1.4401 (AISI 316). Estos aceros inoxidable contienen entre un 17-18% de cromo y un 8-11% de níquel. El grado 1.4301 es adecuado en ambientes rurales, urbanos y ligeramente industriales, mientras que el 1.4401 es un grado más aleado y por tanto recomendable en ambientes marinos e industriales.

Las versiones de estos mismos grados con bajo contenido en carbono son 1.4307 (AISI 304L) y 1.4404 (AISI 316L). Los grados 1.4301 y 1.4401 se fabricaban anteriormente con contenidos de carbono más elevados lo cual tenía implicaciones en el comportamiento de los mismos frente a la corrosión. Tanto el grado 'L' como un acero estabilizado tal como el 1.4541 y el 1.4571 deberían utilizarse cuando sea determinante el comportamiento frente a corrosión en estructuras soldadas.

A todos los aceros inoxidable, se les puede añadir un pequeño porcentaje de molibdeno, para mejorar su resistencia a la corrosión por cloruros[4, 11].

### 2.2.2 Acero Inoxidable AISI 316L

El acero inoxidable 316 L es ampliamente usado en la industria del petróleo, gas, química, refinerías y petroquímica. Presenta problemas para su aplicación prolongada pues muestra una baja resistencia al desgaste y baja dureza, aparte de que es un material que presenta corrosión intergranular causada por la disminución de cromo en los bordes de grano debido a la precipitación del carburo de cromo. Además cuando este material se somete por cierto tiempo a temperaturas desde 500°C hasta 900°C se presenta precipitación de otra serie de fases como  $M_6C$ , sigma, chi, entre otras fases intermetálicas. La Figura 1 muestra el diagrama de fases Fe-Cr donde se pueden apreciar las fases cristalinas de este sistema y las temperaturas a las cuales se presentan.

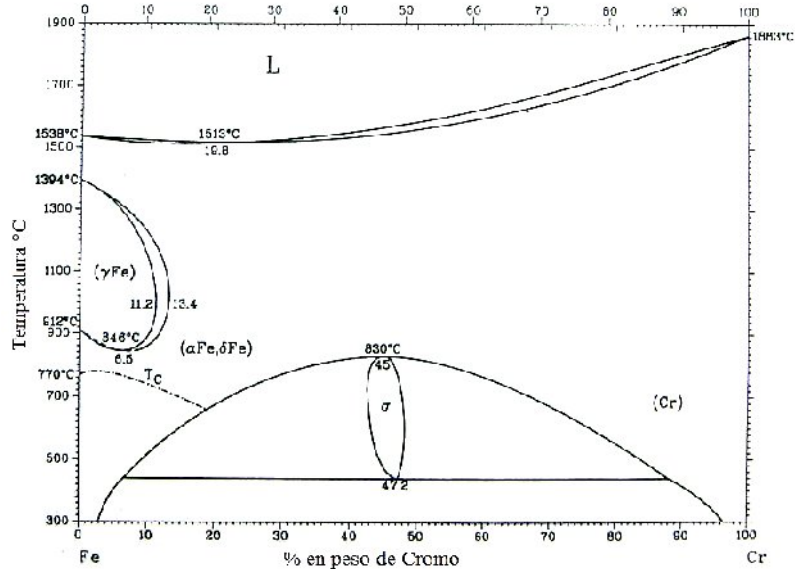


Figura 1. Diagrama Hierro-Cromo (Fe-Cr) [12].

La necesidad de reducción de costos en los servicios de salud pública en el país ha redundado en el uso masivo del acero inoxidable como la opción más económica dentro de las aleaciones metálicas usadas en cirugía ortopédica. Sin embargo, se han encontrado respuestas adversas en los tejidos circundantes al implante mostrando encapsulación y membranas fibrosas en el entorno de la prótesis, además de numerosas fallas en la zona cabeza cuello de las prótesis de acople cónico. Es importante destacar además, que la composición de los óxidos protectores se relaciona con el comportamiento a la corrosión de las aleaciones ortopédicas[13].

Con el fin de mejorar las desventajas que presenta el acero inoxidable 316 L como biomaterial se proponen modificaciones superficiales que retarden el proceso corrosivo normal del material expuesto a un ambiente agresivo, y de esta manera disminuya el rechazo del cuerpo y el deterioro del área circundante a la prótesis, al mismo tiempo que le permita a la aleación comportarse como material bioactivo mejorando de esta manera la osteointegración del mismo.

### **2.3 Recubrimientos Bioactivos sobre Acero Inoxidable 316 L**

El acero 316L es un material de gran interés desde el punto de vista investigativo ya que es muy usado en la industria de la implantología[14], pero que presenta una serie de inconvenientes al entrar en contacto con los fluidos corporales debido a que no es un material bioactivo, es decir no promueve la generación de tejido de manera natural requiriendo fijaciones externas del implante. Así mismo, las velocidades de corrosión propias de dicho material, ocasionan un deterioro acelerado del mismo y además del tejido circundante, produciendo en el paciente problemas funcionales como intenso dolor, aflojamiento de la pieza protésica, entre otros.

Algunos investigadores han estudiado el comportamiento de aceros en soluciones acuosas ácidas o básicas, para aplicaciones industriales, buscando proteger estas aleaciones con distintos tipos de recubrimientos que propicien un aislamiento entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo [15, 16]. Generalmente, se usan recubrimientos cerámicos para aumentar la vida de servicio de los aceros expuestos a condiciones de oxidación. Se ha encontrado que algunos recubrimientos cerámicos tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-PMMA}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  mejoran la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables, aunque en algunos no se haya probado su bioactividad[17, 18]. Debido a la necesidad de materiales compatibles con los sistemas vivos, los derivados cerámicos de apatita se convirtieron en un área de investigación muy importante ya que poseen una gran similitud con la estructura química en los tejidos óseos. La fabricación de vidrios bioactivos ricos en calcio y fósforo, con una reactividad superficial determinada, permite formar sobre la superficie del material inorgánico una fase de apatita, por medio de reacciones de intercambio iónico en ambientes fisiológicos[19-22]. De esta forma, prótesis metálicas recubiertas con vidrios y/o cerámicos bioactivos se constituyen en una alternativa para combinar resistencia mecánica y bioactividad[23].

La depositación de recubrimientos bioactivos en la superficie del acero 316L, es una alternativa que, al tiempo de impregnarle al material el carácter bioactivo, permitiendo la formación de tejido natural alrededor del implante, disminuye la velocidad de corrosión. En la actualidad, comercialmente se encuentra disponible el recubrimiento bioactivo fabricado por el método de pulverización de plasma de los

polvos de hidroxiapatita sobre superficies metálicas. Sin embargo presenta problemas importantes tales como baja resistencia a la fatiga, débil adherencia de la hidroxiapatita al sustrato, etc. causados por la descomposición de la hidroxiapatita con transformación a alta temperatura [24].

Otras de las técnicas que se están implementando y utilizando para la depositación de dichos materiales son esmaltado [25], spray térmico [26], e hilado [27]. Sin embargo, estas técnicas presentan algunos problemas como la baja adherencia del recubrimiento, reducción en la fuerza interfacial debido al lixiviado del vidrio, y contaminación del recubrimiento por iones que se difunden desde el sustrato, lo cual es un punto crítico dado que la presencia de ciertos iones metálicos como el  $\text{Fe}^{3+}$  inhiben la bioactividad de estos materiales [28].

Otro de los inconvenientes presentado por las técnicas convencionalmente usadas es que en ciertos casos inhabilitan el uso de aceros inoxidable ya que requieren de altas temperaturas de procesamiento. Estas pueden generar transformaciones de fase o precipitación de carburos sobre los sustratos metálicos. Esto convierte a la técnica de sol-gel en una alternativa importante en la protección contra la corrosión de estos aceros, dado las bajas temperaturas involucradas en la depositación y sinterización de estos recubrimientos, además de la diversidad de composiciones que se pueden lograr[12].

## **2.4 Recubrimientos por la técnica Sol-gel**

En los últimos años, el interés por los recubrimientos depositados por sol-gel ha estado enfocado hacia híbridos orgánicos–inorgánicos con mayores espesores que los inorgánicos y diferentes propiedades determinadas por la composición y las condiciones del proceso.

Por medio de esta técnica es posible sustituir algunos componentes inorgánicos por orgánicos, dando más flexibilidad a la estructura lo que conduce a una mejor capacidad de adaptación a la superficie del sustrato. Además, este sistema tiene la posibilidad de agregar partículas a la capa, reforzándolos o funcionalizándolos para varios propósitos. La adición de partículas bioactivas y la disolución y redepositación de compuestos inorgánicos de la familia de las apatitas ha sido estudiado como un intento de proporcionar al metal básico una característica que promueva formación y adhesión a la estructura existente[29].

Recientes publicaciones muestran dos tipos de recubrimientos bioactivos derivados de silicatos orgánicos. Uno incluye un promotor bioactivo tal como biovidrio,

vitrocerámico y polvos de hidroxiapatita. Este tipo de recubrimiento compuesto de silicatos orgánicos usa un silano orgánico que adhiere las partículas que inducen la bioactividad de la superficie metálica[30]. El otro tipo es un híbrido de silicato de calcio orgánico compuesto por silano orgánico y calcio (Ca) como nitrato de calcio tetrahidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y acetato de calcio [30]. La rápida liberación de los iones de calcio juega un papel importante en la bioactividad en fluidos corporales. Por lo tanto este tiene una bioactividad favorable en comparación con el anterior[24].

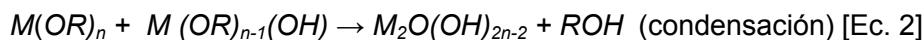
El método sol-gel involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos metálicos los cuales permiten la obtención de redes macromoleculares que contienen oxígenos, a través de reacciones de hidrólisis y condensación. La primera consiste en una reacción química entre agua y otra sustancia, como sales. Al ser disueltas en agua, sus iones constituyentes se combinan con los iones hidronio u oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$  o bien con los iones hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , o ambos. Dichos iones proceden de la disociación o autoprotólisis del agua. Esto produce un desplazamiento del equilibrio de disociación del agua y como consecuencia se modifica el valor del pH.

Las sales de los ácidos débiles o bases débiles se hidrolizan por acción del agua, dependiendo el grado de la reacción, de la debilidad del ácido o la base. Es decir, cuanto más débil sea el ácido o la base, mayor es la hidrólisis. Esquemáticamente se puede representar de la siguiente manera[31]:

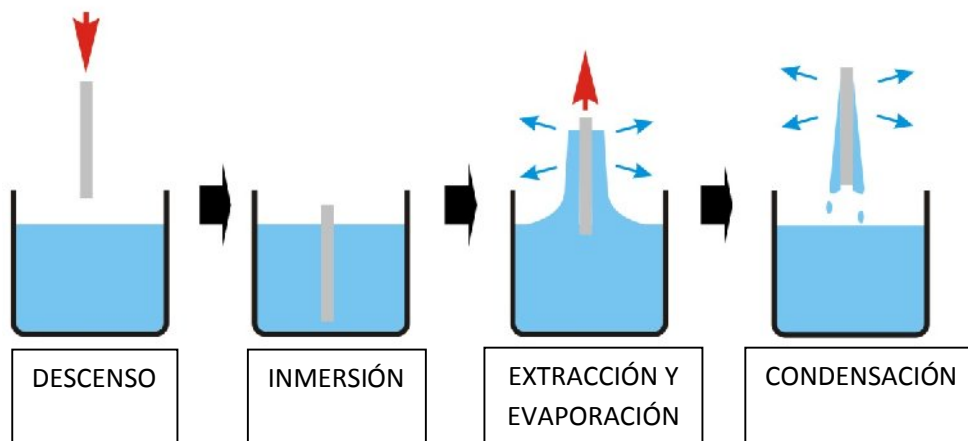


Por otra parte, se lleva a cabo una reacción de condensación cuando dos moléculas, o una si tiene lugar la reacción de forma intramolecular, se combinan para dar un único producto acompañado de la formación de una molécula de agua (en general una molécula pequeña). Las reacciones de condensación siguen un mecanismo de adición-eliminación. Una reacción de condensación se puede considerar como lo opuesto de una reacción de hidrólisis (la ruptura de una especie química en dos por la acción de agua).

Esquemáticamente se representa de la siguiente manera y en la figura 2:







**Figura 2.** Metodología Sol-gel. Técnica inmersión-extracción[29]

## 2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y la determinación de la respuesta correspondiente[29].

Generalmente, se aplica una pequeña señal de potencial ( $E$ ) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente ( $I$ ) a diferentes frecuencias. No obstante, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

Las aleaciones metálicas actualmente usadas para la producción de implantes temporales o permanentes, experimentan problemas de corrosión los cuales ocasionan que estos implantes disminuyan su tiempo de vida útil o en casos más críticos no hagan viable su implantación en organismos vivos. Por estas razones muchos trabajos se centran en el estudio de los mecanismos de corrosión y además en la búsqueda de herramientas de control de estos procesos de corrosión. Con el fin de evaluar las velocidades de corrosión de metales para implantes en ambientes

fisiológicos, es común el uso de técnicas tales como curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia compleja [32, 33].

La corrosión de metales puros y aleaciones metálicas en ambientes acuosos o en otros líquidos conductores iónicos, es casi siempre de naturaleza electroquímica. Este proceso de corrosión ocurre cuando dos o más reacciones electroquímicas toman lugar en la superficie metálica. Una de estas reacciones resulta en el cambio del metal base o algunos elementos de aleación, hacia un estado no metálico. Los productos de corrosión generados pueden ser especies iónicas disueltas o productos sólidos. Durante las reacciones electroquímicas se da origen a la corrosión donde la superficie del metal se considera un electrodo y el líquido que permite la conducción es el electrolito en el cual se da la reacción [32, 33].

En el caso de estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”[24].

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm.

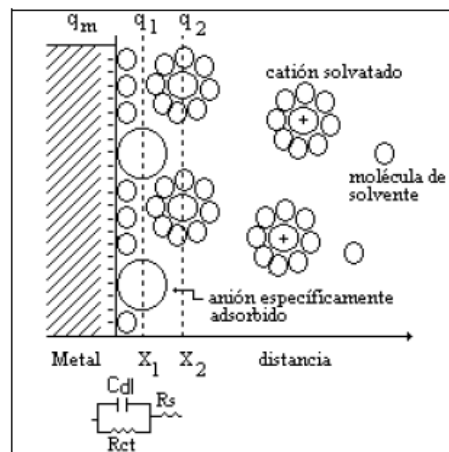
$$E = IR \quad \text{[Ec. 3]}$$

Donde E es en Volts, I en Amperios y R en Ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E = IZ \quad \text{[Ec. 4]}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está dada por la razón entre la amplitud de la señal de la corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

Cuando se va a tratar más directamente el tema de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es necesario retomar el tema de corriente alterna el cual presenta una ventaja principal y es la de ser función del tiempo y de la frecuencia al mismo tiempo; cuando se aplican ondas del orden de kHz la onda es tan rápida que se comporta como si estuviera en corto circuito. En la figura 3 se esquematiza una interfaz electrificada en donde se relaciona con elementos de un circuito eléctrico tales como resistores, capacitores, inductores, etc.



**Figura 3.** Similitud de la interfaz electrificada con un circuito eléctrico[9]

Este para el caso más simple, la zona compacta se comporta como un capacitor y se denomina  $C_{dl}$ , la zona difusa sería el electrolito comportándose como resistencia al paso de la corriente y por último la resistencia aportada directamente por el material a reacciones que se denomina resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ).

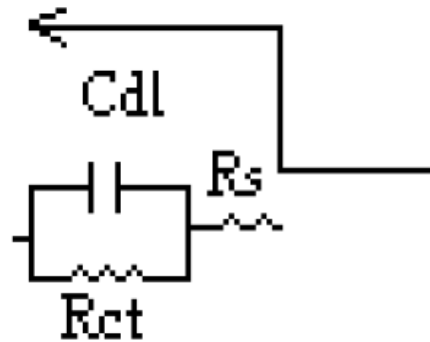
Cuando la señal de corriente aplicada es en corriente alterna se obtiene una respuesta que corresponde a la siguiente ecuación:

$$V = V_{\max} \text{sen } \omega t \quad [\text{Ec. 5}]$$

$$I = I_{\max} \text{sen } (\omega t + \Theta) \quad [\text{Ec. 6}]$$

Donde  $\Theta$  es el ángulo de la fase y es muy útil para aproximar características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias.

De esta manera la resistencia circula a través de la resistencia del electrolito y de la capacitancia Cdl y registra la Rct, como se observa en la figura 4.



**Figura 4.** Circuito de una interfase electrificada al paso de una señal senoidal de alta frecuencia.[36]

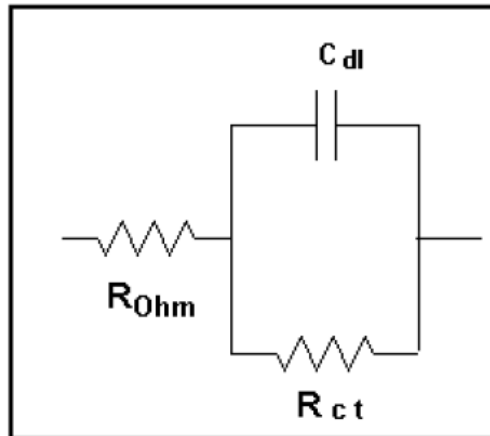
El ángulo de fase toma valores cercanos a cero lo que indica que la medida de impedancia ( $Z$ ) es correspondiente a una resistencia; cuando la resistencia disminuye, el capacitor demora más en permitir el flujo de corriente, por lo cual se generará una caída de potencial. Si esta caída es menor que la  $R_{ct}$ , el flujo se iniciará por el capacitor y se mostrará en una caída del ángulo de fase. Al continuar esta disminución, llegará el punto en el que compita con la  $R_{ct}$ . En estos valores de frecuencia el ángulo de fase obtiene un máximo y toma valores menos negativos.

Gracias a la posibilidad de expresar en ecuaciones matemáticas la reactancia de un capacitor o un inductor, según sea el caso, una impedancia se puede expresar como vector en un plano real-imaginario. Es así como la impedancia se expresa a partir de conocer su magnitud ( $|Z|$ ) y su ángulo de fase ( $\Theta$ ), especificando las magnitudes para el componente real e imaginario como se muestra en la ecuación 8:

$$Z' = Z \cos \Theta \text{ y } Z'' = Z \sin \Theta \quad [\text{Ec. 7}]$$

$$Z = Z' + jZ'' \quad [\text{Ec. 8}]$$

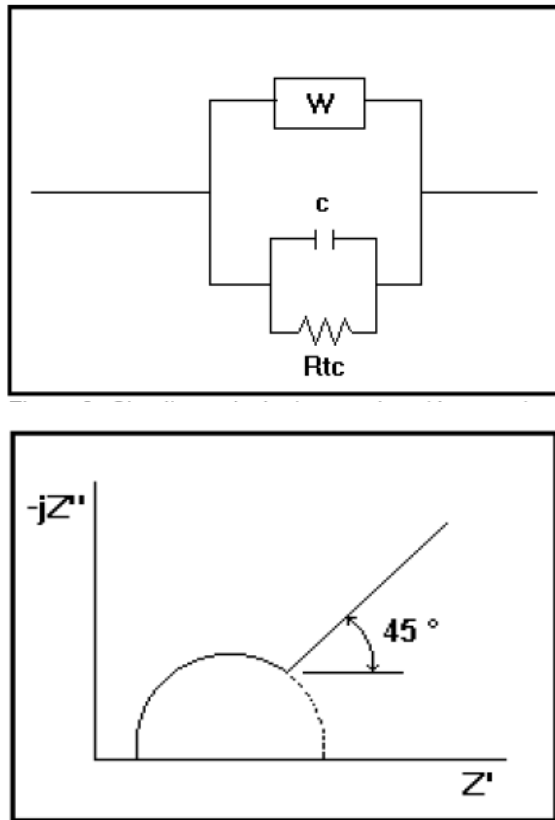
En un sistema de corrosión controlado por la activación, la resistencia presentada por la disolución de iones se esquematiza con una resistencia y una capacitancia en paralelo, como se muestra en la figura 5[36].



**Figura 5.** Circuito para un sistema controlado por activación

La  $R_{ct}$  está directamente relacionada con la velocidad de corrosión y es el indicativo de la velocidad de transferencia de carga, mientras que el término capacitivo corresponde a la doble capa formada en la interfase.

Para sistemas controlados por difusión se ha propuesto un nuevo elemento llamado Warburg,  $W$ , cuyo valor de impedancia exhibe la difusión de especies en la interfase a bajas frecuencias. En la figura 6 se presenta el circuito equivalente y diagrama de Nyquist para un proceso difusivo.



**Figura 6.** Circuito equivalente y diagrama de Nyquist para un proceso difusivo[36]

Cuando los sistemas son gobernados por reacciones cinéticas, el comportamiento se muestra bien definido como una función de la temperatura y del potencial. Si el sistema se puede describir como un sistema controlado por la energía de activación, se pueden usar los métodos gráficos, ya que los datos se superponen[36].

La excitación de electrones en sistema semiconductores, muestra una dependencia con Arrhenius de la temperatura, mostrada en la ecuación 9[36].

$$K = k_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad [\text{Ec. 9}]$$

Donde  $k_0$  es una constante. Como  $R_{ct}$  es proporcional a  $1/k_0$ , para una única reacción dependiente del potencial, la resistencia de transferencia de carga puede ser expresada como:

$$R_{ct} = R_{ct}^{\circ} \exp(\Delta E/RT) \quad [\text{Ec. 10}]$$

Estas deducciones matemáticas han hecho que el interés por el estudio de comportamientos interfaciales se enfoque principalmente en dos áreas de la industria, una la alimenticia y otra la relacionada con implantes y biosensores. Numerosos estudios se han realizado con el fin de conocer el comportamiento del crecimiento de bacterias, coagulación de sangre o disolución de metales. Para realizar aparte de la evaluación cinética la evaluación termodinámica del sistema, se recurre a las curvas de Tafel y por ende es necesario recurrir a la ecuación suministrada desde 1957 por los investigadores Stern y Geary cuya ecuación lleva el nombre de sus postuladores[34].

$$I_{\text{corr}} = B/R_p \quad [\text{Ec. 11}]$$

$$B = (\beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)]) \quad [\text{Ec. 12}]$$

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica de Tafel que se obtienen de la técnica por medio de las curvas de Tafel. Con esta expresión queda explícita la manera de relacionar la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización.

Esta técnica se puede aplicar casi sin restricción, siempre y cuando los materiales a ser evaluados estén inmersos en electrolitos conductores, libres de partículas resistivas.

Para sistemas en donde la difusión es la variable controladora, la corriente catódica se verá limitada por el transporte de masa a través del electrolito. Cuando efectivamente el proceso es difusivo, se concluye que la pendiente catódica es tendiente a infinito y por tanto la ecuación de Stern-Geary queda reducida a la siguiente expresión[29, 34]:

$$I_{\text{corr}} = \beta_a / (2.303 R_p) \quad [\text{Ec. 13}]$$

Las reacciones electroquímicas ocurren cuando se presenta la transferencia de cargas entre un electrolito y el material conductor o electrodo. Ellas envuelven el cambio de valencia de las especies que se oxidan o se reducen y además la transferencia de electrones, dando origen a las siguientes reacciones:

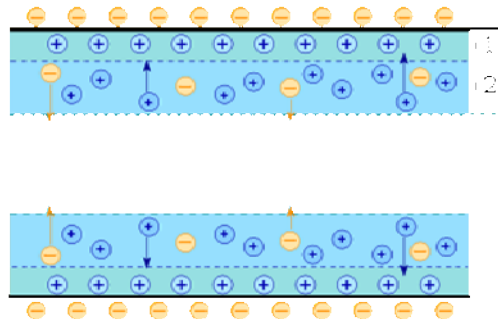
Reacción catódica,



Reacción anódica,



En la región más cercana al electrodo metálico, la corrosión en sistemas acuosos envuelve la reacción de especies disueltas del metal y la superficie del electrodo metálico. Cuando la solución electrolítica contiene agua como solvente principal, estas moléculas polares se afectan por la generación de campo eléctrico en la interfase metal-solución debido al carácter polar que tienen dichas moléculas. Además, estas moléculas de agua por tener este carácter polar generan la solvatación de los iones en la interfase lo que crea una región conocida como la doble capa eléctrica, formada entre el electrodo y el plano de Helmholtz, (figura 7), donde la doble capa se comporta como una región dieléctrica una zona 1 constituida por cargas netamente positivas y una zona 2 en donde aparte de iones positivos hay presencia de iones negativos, que dificulta la difusión de iones [32, 33].



**Figura 7.** Representación de la doble capa eléctrica formada en la interfase electrodo/solución [33].

La espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) está bien establecida como una técnica poderosa para la investigación electroquímica y de corrosión. La cualidad de esta técnica radica en que es una técnica de estado estable cuya capacidad de acceso al fenómeno de relajación puede variar en muchos órdenes de magnitud.



Muchos procesos corrosivos son cinéticamente controlados por transferencia de carga o por el transporte de reactante o producto desde la superficie (o ambos). Las especies difusivas son las especies redox conjugadas del reactante.

Aparentemente, la transferencia de carga para los procesos de transporte de masa puede tener un profundo efecto sobre la velocidad de corrosión de metales en un rango de condensación media. Este efecto es dependiente del tipo de fenómeno que se presente; para el caso de la disolución activa la espectroscopia de impedancia ha sido aplicada extensivamente en el análisis del mecanismo para la corrosión del hierro y otros metales en solución acuosa. Esta técnica ha dejado mejor entendido el mecanismo de esta importante reacción, en principio pueden ser usados estos detalles como acertados (incluido la estimación de parámetros cinéticos) que son inaccesibles por otras técnicas. Para el caso en el que se presente transición activa/pasiva y es cuando hay transición de una interfase metal/solución desde un estado de disolución activa a un estado pasivo es un fenómeno de interés científico, ya que esta transición es importante para metales y aleaciones en sistemas industriales. Y por último el caso en el que se presente un estado pasivo, para tal situación se puede estudiar la pasivación y es conveniente centrarse específicamente en el proceso que ocurre en las interfaces metal/capa y capa/solución y esto toma lugar con una capa pasiva. En el primer caso, los procesos son esencialmente un fenómeno de intercambio iónico con la posibilidad de transporte de una fase de solución, también un proceso que envuelva el transporte a través de una fase sólida. Los movimientos de especies cargadas en la capa ocurren, como siempre, bajo la influencia de ambos gradientes de potencial de concentración y potencial eléctrico, con efectos eléctricos probablemente dominantes. De acuerdo al análisis de las características de impedancia de la capa pasiva puede considerarse la electro migración como un buen transporte disfuncional.

Las técnicas electroquímicas son actualmente utilizadas para la determinación de los mecanismos de los procesos de corrosión. Muchas de sus aplicaciones apuntan hacia la medida de la velocidad de corrosión, o para determinar la resistencia del metal o aleación al ataque corrosivo en el ambiente de interés. No es sorprendente que EIS sea usada para obtener las propiedades cinéticas electroquímicas de la interfase corroída. La base del uso de las técnicas electroquímicas para las medidas *in situ* de la velocidad de corrosión fue simulada por Stern and Geary y más adelante fue expandida por Mansfeld y otros [29, 34].

Con respecto a la formación de capas de producto de corrosión vía proceso de disolución/precipitación, las superficies corroídas frecuentemente están recubiertas por capas porosas con espesores que varían entre algunos nanómetros hasta ciertos centímetros. Estas capas porosas podrían envolver semiconductores o aun fases sólidas altamente conductoras, y la disolución que se da en los poros favorece la migración iónica y la difusión. Estos varios fenómenos complejos responden al estímulo eléctrico y a su vez tienen una gran influencia sobre las características de la impedancia de una interfaz corroída[35].

### 3. ANTECEDENTES

El uso de metales y aleaciones en cirugía ortopédica se justifica principalmente por sus propiedades mecánicas, que los hace insustituibles para aquellas aplicaciones donde la carga es el factor fundamental. Las aleaciones de uso quirúrgico presentan resistencia a la corrosión decreciente en el orden: titanio y sus aleaciones, cobalto y sus aleaciones, y finalmente los aceros inoxidables.

La aplicación de recubrimientos que constituyan una barrera al acceso del electrolito a la superficie del metal, alargando su vida útil al mismo tiempo que mantiene sus propiedades básicas, es una alternativa para minimizar el riesgo de corrosión de los materiales de implante. En la literatura se encuentran muchos tipos de recubrimientos aplicados sobre metales para aumentar su resistencia a la corrosión en varios medios. La técnica sol-gel es una alternativa interesante para la aplicación de estos recubrimientos dadas sus ventajas de bajas temperaturas de aplicación y pureza de sus reactivos.

#### 3.1 Recubrimientos protectores obtenidos por la técnica sol-gel sobre Acero inoxidable 316L.

Con el fin de mejorar las condiciones superficiales del acero inoxidable 316L, evitando que presente elevada corrosión cuando está expuesto a ambientes agresivos, O de Santics y col [44] en 1990 obtuvieron recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  (TEOS) sobre vidrio y acero inoxidable, con resultados comparables entre los dos sustratos. Más adelante los autores [45] evalúan el sistema exponiéndolo a nitruración en atmósfera de amoníaco anhidro mostrando una significativa reducción en la velocidad de corrosión, por medio de técnicas electroquímicas lograron demostrar el carácter protector de los recubrimientos mostrando que los recubrimientos monocapa presentaron mejores respuestas al proceso corrosivo que los multicapa. M. Atik y col [46, 47] en 1992 usaron como recubrimientos  $\text{ZrO}_2$  a partir de isopropóxido de circonio,  $\text{SiO}_2$  partir de TEOS y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  a partir de TEOS y alcóxido de titanio, realizando medidas de ganancia y pérdida de peso después del ataque con ácido sulfúrico y prueba de oxidación a  $800^\circ\text{C}$  de 2-10 horas; Someten el acero a  $800^\circ\text{C}$ , sensibilizando el material, basan sus conclusiones acerca de probar el efecto protectores de la capa en que las curvas potenciodinámicas arrojan valores de potencial de corrosión alto pero con este parámetro no es suficiente para dictaminar dicha conclusión. Las curvas de polarización no muestran tramos pasivos, y empiezan en la zona catódica pudiendo alterar así la superficie del material. L. Neto y col [48] realizaron recubrimientos de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando TEOS,  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , tetraortotinato, aluminio sic-butolato concluyendo que el comportamiento pasivo de las curvas es igual en las recubiertas que en las desnudas. Galliano y col [49] utilizaron como materiales protectores  $\text{SiO}_2$  a partir de TEOS y TEOS/MTES y  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  a partir de TEOS, Trietilfosfato y Metoxietóxido de calcio arrojando como respuesta que los

recubrimientos de sílice a partir de TEOS/MTES muestran buena resistencia a la corrosión, pero no bioactividad. Tampoco la muestran las capas de silico-fosfato.

En esta dirección también se han encontrado resultados paradójicos para los recubrimientos cerámicos específicamente de sílice. Vasconcelos [50], muestra un efecto protector de las capas que recubren el acero en ambientes de ácido sulfúrico y clorhídrico. Realizó tratamientos térmicos hasta 400 °C, pero evaluó electroquímicamente los recubrimientos tratados a 200 °C. Al revisar las curvas de polarización se percibe que el material recubierto y el desnudo muestran una tendencia similar con ausencia de zona pasiva, esto es debido a que a 200 °C posiblemente no se ha densificado completamente la capa de SiO<sub>2</sub>. Simoes, [51] realizó tratamientos térmicos hasta 800 °C a un acero 316 recubierto con sílice, a estas temperaturas elevadas el acero sufre sensibilización lo que hace que se presente una precipitación de carburos de cromo y por ende una corrosión en el borde de grano; aun así los autores afirman que se presenta un efecto protector pero cosa contraria se extrae de las curvas de polarización.

### 3.2 Recubrimientos bioactivos sobre acero inoxidable 316L.

El acero inoxidable es un metal que se usa en cirugía ortopédica dadas sus prestaciones mecánicas. Sin embargo, en largos periodos de uso, el acero inoxidable puede liberar iones, lo cual, puede generar problemas de citotoxicidad y genotoxicidad en los tejidos circundantes. Por otra parte, el acero inoxidable es incapaz de fijarse por sí mismo a los tejidos huéspedes y requiere fijación externa o la implementación de un mecanismo de fijación que involucre un segundo material. Por tal razón, se busca desarrollar recubrimientos que además de proteger el metal frente a la corrosión, eviten la liberación de iones al medio circundante y permitan la auto-fijación del implante al tejido vivo.

Galliano y col quienes recubrieron con SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por medio de la técnica sol gel por inmersión cuyos recubrimientos mostraron ser barreras eficientes contra la corrosión. Los recubrimientos de silicofosfatos no son bioactivos [44, 45, 49] aunque los materiales en masa sí lo son. Estos mismos autores posteriormente realizaron recubrimientos con SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> con partículas de vidrio bioactivo de donde se concluyó que si es posible obtener recubrimientos que muestren bioactividad y protección del sustrato frente a la corrosión. García [cita] logró recubrimientos vítreos protectores sobre acero inoxidable 316L conteniendo tres tipos de partículas bioactivas. En este trabajo se pudo concluir que el material vitrocerámico (en el que se distinguieron vidrio y wollastonita como fases presentes) es el que presenta una mejor respuesta al promover mayor formación de capas apatíticas *in vitro* y mejor respuesta oseointductiva *in vivo*. A partir de los datos obtenidos por García, Mendoza en el año 2007 [38] investigó el comportamiento de recubrimientos vítreos que contienen partículas de wollastonita cristalina. En este estudio se extractaron conclusiones acerca de la reología necesaria para lograr una

suspensión estable con un 10% de partículas de wollastonita, se obtuvo el espesor de los recubrimientos por medio de la holografía digital y por medio de curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) mostró que el material presenta una característica protectora frente a la corrosión en SBF. Además los recubrimientos obtenidos mostraron clara bioactividad después de 33 días inmersión. Los resultados de este proyecto sirvieron de inspiración para plantear el presente trabajo, tratando de ahondar más en el estudio termodinámico y electroquímico de dicho recubrimiento.

Rodriguez, Vargas y Cortes [52], en el año 2008, propusieron la obtención de un recubrimiento de wollastonita sobre acero por medio de depositación electroforética. Los autores concluyeron que es posible obtener una capa bioactiva de wollastonita sobre el material sobre la cual se forma, después de 21 días de inmersión en SBF, una capa densa de fases apatíticas. Fathi en el mismo año [53] recubrió acero inoxidable 316L con un polvo de biovidrio mediante la técnica sol gel; Los recubrimientos se evaluaron por técnicas electroquímicas dando como resultado un recubrimiento de biovidrio que expuso un carácter bioactivo, y con buena resistencia a la corrosión. Fan, Chen y otros [54] fabricaron un material biocompuesto por la técnica de presión en caliente para recubrir el acero 316L, concluyeron que dicho recubrimiento rico en Ca muestra un carácter bioactivo y que promete como material para la industria biomédica. En el presente año, Ballare, y otros [55] realizaron pruebas mecánicas y de bioactividad in vivo sobre recubrimientos híbridos de sílice con partículas de wollastonita, concluyendo, a través de las pruebas in vivo, que dichos recubrimientos promueven la formación de nuevo hueso.

#### 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la obtención del recubrimiento doble capa se hizo un recubrimiento inicial de vidrio de sílice y un segundo recubrimiento enriquecido con partículas de wollastonita con el fin de imprimirle al recubrimiento un carácter bioactivo. Este recubrimiento se obtuvo por la técnica sol-gel por medio de inmersión-extracción. A continuación se mostrará la metodología experimental que se siguió para el desarrollo del presente trabajo.

##### 4.1 Preparación del sol de sílice

El sol de sílice se preparó a partir de una reacción de catálisis ácida utilizando alcóxidos de silicio. Como precursores de silicio se utilizaron tetraetilortosilicato (TEOS, ABCR), y metiltrietoxisilano (MTES, ABCR) en proporción molar 40:60. Los precursores de silicio se disolvieron en etanol absoluto (Panreac), y se catalizaron con ácido acético y ácido nítrico diluido (0,1N), agregados en forma lenta, por medio de un goteo constante[38].



**Figura 8.** Montaje para preparación del sol de sílice

Las reacciones de hidrólisis y condensación se llevaron a cabo en un baño termostático, contando con un sistema de condensación de gases, para evitar la pérdida de compuestos volátiles durante las reacciones, bajo agitación constante a 300 rpm a una temperatura de 40°C por un tiempo de 3 horas (figura 8). Bajo estas condiciones se obtuvo un sol de pH entre 1 y 2, que mostró ser totalmente traslúcido.

#### **4.2 Preparación de suspensión**

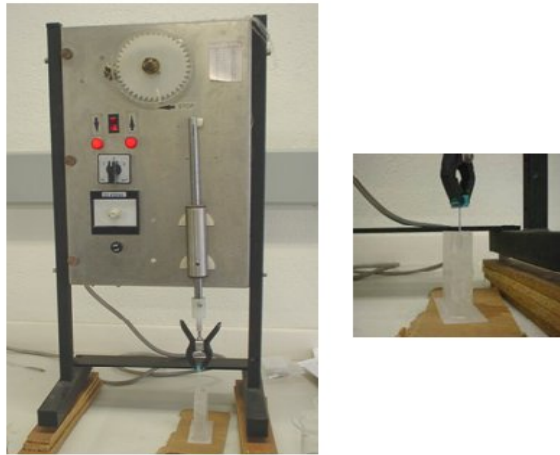
Usando un agitador de alta cizalla Silverson L2R. UK, se preparó una suspensión constituida por un 3% de éster de fosfato como dispersante y un 10% de partículas de wollastonita suspendidas homogéneamente en el sol de sílice. Se usaron partículas de wollastonita de uso comercial. Esta wollastonita se identifica con la referencia NYDA1250, producida por la empresa NYCO Minerals, New York, USA, Como dispersante se usó ester de fosfato en proporción de 3 % con respecto a las partículas[38].

#### **4.3 Preparación de los sustratos**

Para garantizar la adherencia de los recubrimientos a los sustratos, probetas con dimensiones de 4cm X 10 cm X 2 mm, se sometieron a un pulido superficial con lijas de carburo de silicio de granulometría decreciente siguiendo la secuencia 80, 400, 600, 1000 hasta 1200 y posteriormente se pulieron en paño con alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$ . Como última fase se someten a una limpieza exhaustiva en donde las probetas se lavan con detergente, se pasan por un baño ultrasónico y agua destilada por 10 minutos, y luego se efectúa el mismo procedimiento con alcohol.

#### **4.4 Obtención de los recubrimientos**

La técnica usada para realizar la depositación del recubrimiento sobre los sustratos metálicos fue la inmersión-extracción (Dip-Coating) a una velocidad de 4 cm /min. La figura 8 muestra las etapas del proceso de depositación, que incluye el drenaje y la evaporación de solventes en el sol de sílice y en la suspensión constituida por un sol de sílice y partículas de wollastonita. El sistema usado para realizar la inmersión y extracción fue un ascensor, en el cual es posible controlar la velocidad y garantizar así la homogeneidad de los recubrimientos obtenidos.



**Figura 9.** Montaje para realizar el proceso de inmersión y extracción a velocidad constante de los sustratos en las suspensiones.

La depositación se realizó en dos etapas: una inmersión-extracción inicial en sol de sílice con posterior tratamiento térmico a 450 °C por tres horas, con un proceso de enfriamiento de libre convección. En la segunda etapa, al igual que en la anterior, se realiza una inmersión-extracción en sol de sílice enriquecido con un 10 % p/p de partículas de wollastonita seguida de un tratamiento térmico a 450°C durante 3 horas dejando enfriar las probetas por libre convección. Con el tratamiento térmico que se aplica luego de cada etapa se logra vitrificar y densificar las capas del recubrimiento.

#### **4.5 Caracterización de los recubrimientos**

Con el fin de conocer el estado de los recubrimientos depositados sobre el sustrato, las superficies de las probetas se examinaron utilizando microscopía óptica de reflexión (MOR), usando un microscopio Olympus BX41, el cual cuenta con un sistema de adquisición de imágenes CCD (Pixera Corp., USA).

Por medio de estas técnicas es posible evaluar la formación de grietas, distribución de las partículas, homogeneidad, y espesor de los recubrimientos.

Con el fin de conocer la cantidad de partículas por unidad de área que están presentes en el recubrimiento, es necesario recurrir al análisis de imágenes realizado a las fotomicrografías tomadas con el microscopio óptico. El límite de resolución de la microscopía óptica está determinado por la longitud de onda de la

luz visible (0.4 – 0.7  $\mu\text{m}$ ). Las imágenes provenientes del microscopio óptico fueron captadas a través de un sensor CCD (Pixera Corp., USA) y procesadas con el software Leica Qwin 500, que permite calcular el porcentaje de área ocupada por las partículas en comparación con la de la matriz. Para ello el software transforma la imagen original en una imagen binaria (blanco y negro), asignándole a cada fase presente en la imagen un tono correspondiente. Así, las partículas y la matriz quedan claramente diferenciadas. El software calcula automáticamente el porcentaje de área ocupada por cada una de las fracciones diferenciadas en la imagen.

Suzhu [56], en el 2004 midió el tamaño de poro en los recubrimientos híbridos TEOS/MTES para diferentes relaciones molares, lo obtuvo por la técnica de isotermas de adsorción de nitrógeno, la cual se basa en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido. La información obtenida a partir del fluido incorporado permite, mediante modelos matemáticos, determinar el área del sólido y el tamaño y distribución de los poros. Esta técnica se aplica cuando las muestras presentan micro (< 2 nm) y meso poros (2-50 nm). Aparte de esto midió por medio de reflectividad especular de rayos x el porcentaje de porosidad que posee dicho recubrimiento también para diferentes relaciones molares TEOS/MTES[56]. Con el fin de observar la microestructura del poro y corroborar el tamaño de poro obtenido por el método de isotermas se usó microscopía electrónica de transmisión (TEM) [56].

Para evaluar la bioactividad *in vitro* de las probetas recubiertas y del acero desnudo, probetas de 5 cm x 12 cm se sumergieron en fluido fisiológico simulado en una relación 5 mL de volumen de fluido vs 3.66 cm<sup>2</sup> de área expuesta a 37°C hasta por 14 días. Una vez finiquitado este lapso de tiempo, se evaluarán los cambios superficiales presentados obteniendo imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo JOEL JSM5910LV.

#### **4.6 Evaluación electroquímica**

Para poder conocer el comportamiento del material frente a la resistencia a la transferencia de carga y por ende a la corrosión con (muestra de trabajo) y sin (blanco) recubrimiento, se evaluó su respuesta electroquímica realizando curvas de polarización y ensayos de espectroscopia de impedancia compleja, bajo condiciones *in vitro* lo que permitió simular la atmósfera de trabajo al cual son expuestos estos materiales cuando se usan como implantes en organismos vivos.



Los ensayos de espectroscopia de impedancia compleja y curvas de polarización, fueron llevados a cabo en una unidad de medida electroquímica GAMRY DC1005, utilizando una celda de tres electrodos. Como electrolito, se utilizó fluido fisiológico simulado (SBF) con un rango de pH de 7.25 - 7.35, cuya composición se resume en la tabla 2. El electrodo de trabajo estaba constituido por la muestra, el electrodo de referencia es de calomelano saturado (ECS), y el electrodo auxiliar, un alambre de platino. Las medidas de impedancia se tomaron con un barrido de frecuencia comprendido entre 100.000 Hz hasta 0.01 Hz, y con un amplitud de la señal de perturbación de 10 mV, para las muestras desnudas y recubiertas a 25, 37 y 56 °C y 24 horas, 3 y 8 días de inmersión en el electrolito.

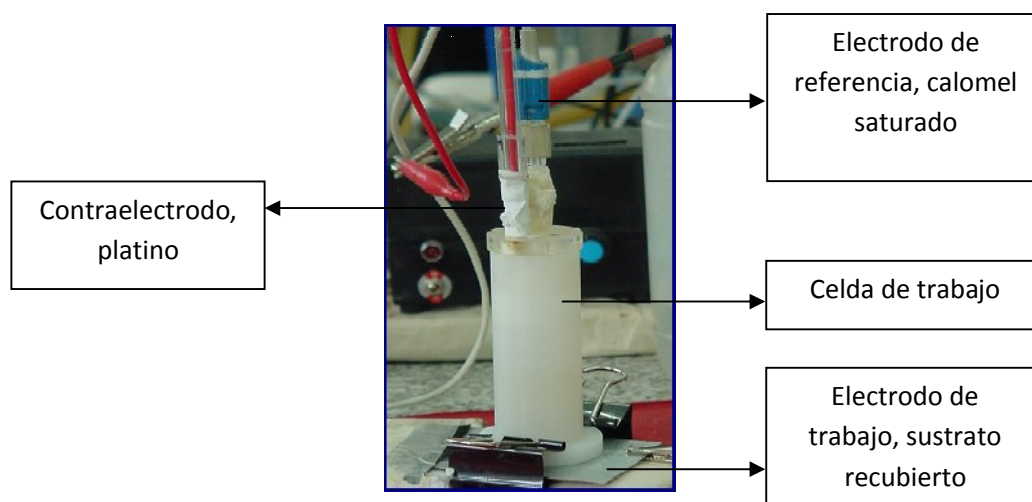
**Tabla 2.** Composición del Fluido Fisiológico Simulado (SBF).

<b>Compuesto</b>	<b>Porcentaje en peso</b>
NaCl	50.62
KCl	2.379
CaCl <sub>2</sub>	1.448
MgCl <sub>2</sub>	1.946
CaSO <sub>4</sub>	0.434
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.284
HCO <sub>3</sub> Na	2.252
Tris (Aldrich)	38.64

Las curvas de polarización catódicas se lograron con un tiempo de estabilización del potencial de circuito abierto de 1200 s, con una velocidad de barrido en potencial de 0.002Vs<sup>-1</sup>, desde el potencial de corrosión hasta 600 mV y para la parte anódica se barrió desde el mismo potencial de corrosión hasta un potencial de 1600 mV permitiendo el rompimiento del recubrimiento. Las muestras recubiertas y desnudas utilizadas para realizar los ensayos electroquímicos, se expusieron a un tiempo de inmersión de 8 días, en SBF a temperaturas de 25, 37 y 56°C, para así evaluar el efecto de las reacciones de intercambio iónico a través del tiempo y por ende dar una respuesta en variables termodinámicas como puede ser la energía de activación.

El montaje realizado se puede observar en la figura 10, el cual consta de una celda de tres electrodos. Como electrodo de referencia se usa calomel saturado, el contraelectrodo es un alambre de platino, y el electrodo de trabajo lo constituyen las

muestras de acero 316L recubierto. Como electrolito se usará SBF(fluido fisiológico simulado). El análisis de los datos de impedancia se realizó con el Software ZView-Impedance producido por la empresa Scibner Associates, Inc y las curvas de polarización se modelaron mediante el Corrvie Corrosión Testing Software.

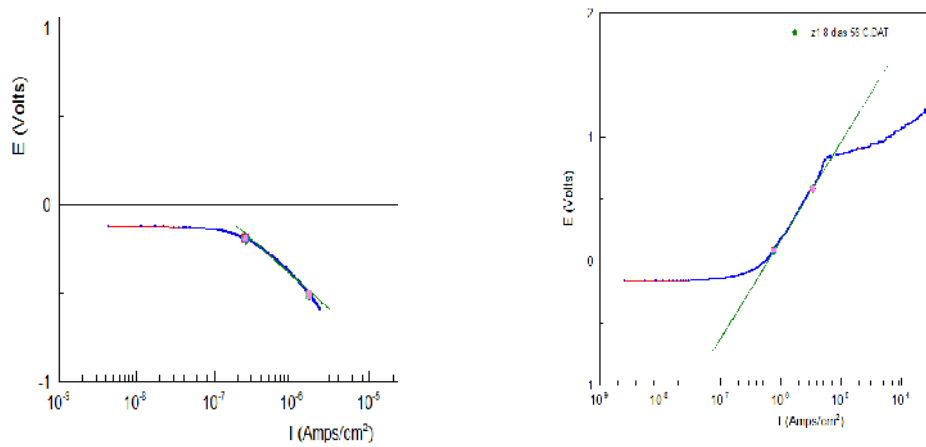


**Figura 10.** Montaje realizado para los ensayos electroquímicos

#### 4.6.1. Cálculo de la pendiente anódica y catódica de Tafel.

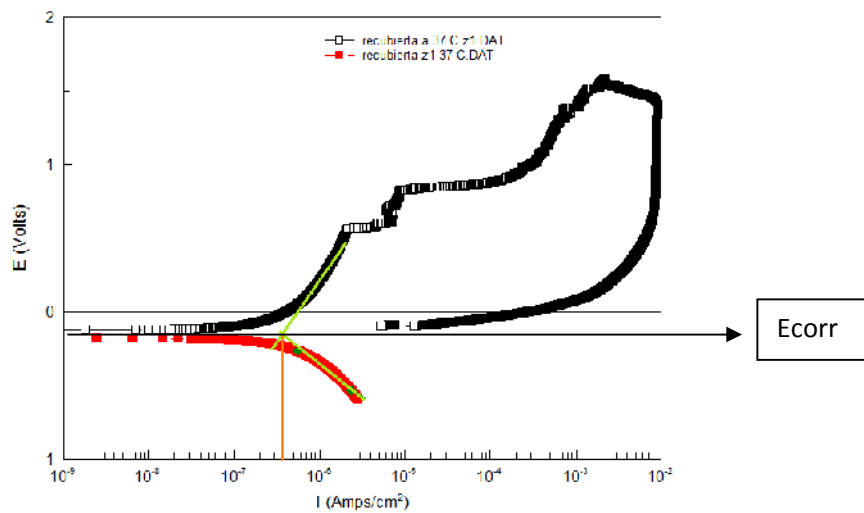
Estas pendientes se ajustan a partir del Corrvie Corrosion Testing Software. En la parte anódica de la curva de polarización, se ubica el cursor en el voltaje de corrosión. A partir de este punto se cuentan 50 mV en el sentido positivo de la curva determinando así el primer punto para el cálculo de la pendiente; el segundo punto se determina donde coincide con la medida de una década del eje x. Entre estos dos puntos, el software proporciona el valor de pendiente que mejor se ajuste con la tendencia[37, 57, 58].

Para el caso de la curva de polarización catódica se ubica nuevamente el cursor en el voltaje de corrosión y a partir de este valor se cuentan 50 mV en el sentido negativo de la curva, determinando así el primer punto para el cálculo; el segundo punto se ubica contando justamente una década de medida en el eje x. El software Corrvie genera el mejor ajuste de pendiente que coincida con estos dos puntos y la tendencia propia de la curva. Como se esquematiza en la figura 11[37, 57, 58].



**Figura 11.** Gráfico demostrativo de cálculos de pendiente anódica y catódica respectivamente

A partir de las dos rectas de ajuste de pendiente anódica y catódica encontradas, se puede obtener el valor de corriente de corrosión ( $j_{corr}$ ). Se extrapolan estas rectas hasta que se consigan intersecar entre si y este punto se proyecta al eje x, generando el valor correspondiente a la  $i_{corr}$  como se explica en la figura 12.



**Figura 12.** Gráfico demostrativo de cálculo de la corriente de corrosión[37]

#### 4.6.2 Cálculo de Energía de Activación

Se manejó la hipótesis de que la dependencia de la velocidad del proceso de corrosión presentado por el sistema sobre la temperatura puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius de la siguiente manera:

$$i_{\text{corr}} = Ae^{-E_a/RT} \quad [\text{Ec. 16}]$$

Donde  $i_{\text{corr}}$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) es la corriente de corrosión,  $E_a$  ( $\text{J}/\text{mol}$ ) es la energía de activación de corrosión, y  $A$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) es el factor preexponencial.

Aplicando logaritmos se obtiene la expresión (17).

$$i_{\text{corr}} = (\beta_a\beta_b/2.303(\beta_a + \beta_b)). (1/Rct) \quad [\text{Ec 17}]$$

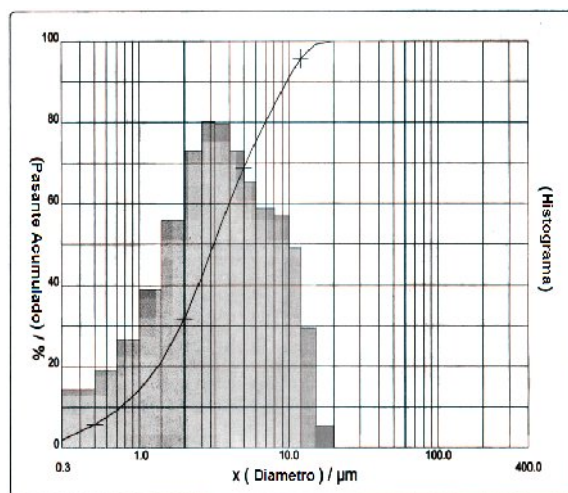
Como se cuenta con el valor de las pendientes anódica y catódica, se despeja la  $R_{ct}$  de la expresión (17) para obtener el valor de la corriente de corrosión. Contando con el valor de  $R_{ct}$  se puede obtener una grafica de  $\ln(R_{ct}/T)$  contra  $1/T$ , de donde se espera un ajuste lineal para de esta manera comprobar que el sistema si puede ser descrito por la ecuación de Arrhenius. El ajuste lineal cuenta con un valor de pendiente correspondiente a  $E_a/R$  siendo  $R$  el valor de la constante de los gases; de aquí se despeja  $E_a$  y de esta manera se tendría un valor numérico para la variable termodinámica de energía de activación. La energía de activación corresponde al valor mínimo de energía que necesita la molécula de la fase apatítica para formarse, a partir de la reacción de las partículas de wollastonita y los iones presentes en los fluidos corporales [34].

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La siguiente parte del estudio reporta los resultados obtenidos después de seguir el procedimiento experimental. La parte inicial de este reporte de resultados consta de la caracterización del recubrimiento y de las materias primas que se usaron para la obtención de dicho material compuesto de sustrato de acero inoxidable 316 L y un doble recubrimiento de vítreo de sílice enriquecido con wollastonita; la segunda parte está constituida por el estudio electroquímico y el comportamiento de dicho material ante ambientes corrosivos tales como los fluidos corporales al igual que su respuesta en términos de variables termodinámicas como lo es la energía de activación.

### 5.1 Partículas de wollastonita

Las partículas de wollastonita que fueron utilizadas para la preparación de las suspensiones, son comercialmente producidas por la empresa NYCO Minerals, New York, USA. La caracterización de estas partículas se tomó directamente de la ficha técnica del producto. La muestra está constituida en forma mayoritaria por partículas de morfología acicular con un tamaño de partícula promedio ( $d_{50}$ ) de  $3.5 \mu\text{m}$  y una distribución monomodal asimétrica (figura 13).



**Figura 13.** Distribución de tamaño de las partículas de wollastonita usadas en la obtención de las suspensiones, NYDA1 250, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante.

La composición química de las partículas se muestra en la tabla 3. Como se puede observar, la wollastonita está compuesta en un 97.75% por CaO y SiO<sub>2</sub>. Presenta impurezas en un porcentaje aproximadamente igual a 3%, lo cual no da lugar a ninguna inquietud pues dichas impurezas se encuentran en forma de óxido lo cual probablemente no afecta su carácter bioactivo[38].

**Tabla 3.** Composición química e impurezas de la wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>), NYDA1250, NYCO Minerals, New York, USA. Suministrada por el fabricante.

<b>Componente</b>	<b>Porcentaje en peso</b>
CaO	46.15
SiO <sub>2</sub>	51.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34
MnO	0.16
MgO	0.38
TiO <sub>2</sub>	0.05
K <sub>2</sub> O	0.5

## **5.2. Sol de sílice**

Con el procedimiento descrito en el numeral 3.1 se obtuvo un sol incoloro y transparente, con pH 2, que no mostró variaciones en cuanto a sus características físicas, ni tampoco evidencias de gelificación en un tiempo de 15 días. En este periodo no se evidenciaron sedimentos o partículas en suspensión, lo que muestra una buena estabilidad del sol en el tiempo. Según García et al [59], el sol presenta un comportamiento Newtoniano y permanece estable durante al menos 500 horas. Su viscosidad inicial es de 2.4 mPas, al cabo de 40 horas alcanza un valor de 3.6 mPas y lo conserva hasta 336 horas, aumentando luego a 4.5 hasta 568 horas, lo cual refleja su estabilidad [39, 59].

### **5.3 Suspensión de partículas de wollastonita en el sol de sílice**

La suspensión se preparó con un 10 % de partículas de wollastonita. El uso de dispersantes tales como el Ester de fosfato, el Hidróxido de tetrapropil amonio y el Silano 6011, disminuyen la velocidad de sedimentación de las partículas en las suspensiones preparadas. Con el fin de obtener recubrimientos que contengan partículas de wollastonita homogéneamente distribuidas, se realizó un estudio de estabilidad de estas partículas en los soles preparados. Este estudio se llevó a cabo realizando un análisis de las curvas de sedimentación del material particulado que conforma el sol, sin utilizar en la misma agentes dispersantes. Luego, se prepararon suspensiones con 3, 5 y 10% en peso de partículas y se realizaron las curvas con el fin de estudiar la interacción entre las partículas y el sol en el tiempo.

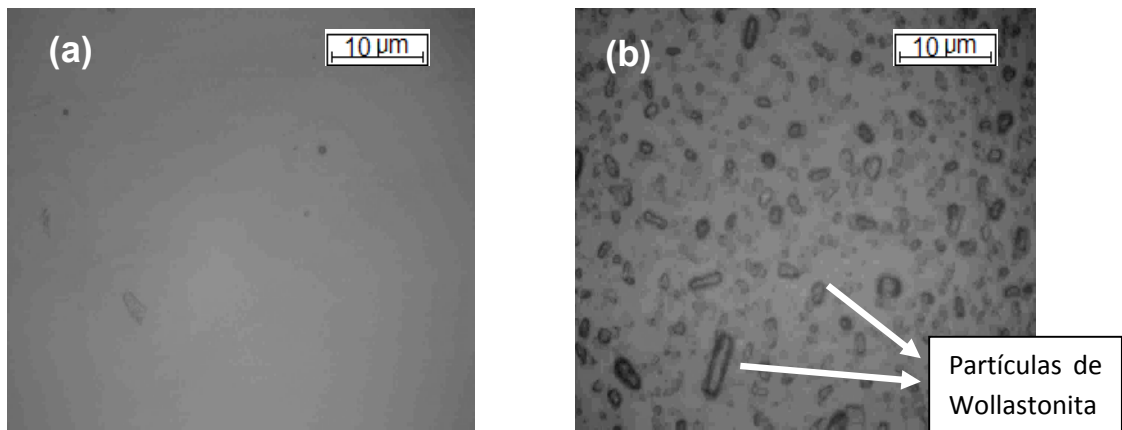
El efecto más notorio se logró con 10% de partículas y con el éster de fosfato como agente dispersante, en una concentración de 3 % p/p [38]. Con este aditivo, se asegura la dispersión de las partículas ya que se está forzando a que se presente el fenómeno químico conocido como impedimento estérico disminuyendo la sedimentación. Bajo estas condiciones, la suspensión lograda tiene una apariencia homogénea, color blanco y una estabilidad tal que permitió obtener los recubrimientos sin presentar gelificación o aumento drástico de viscosidad.

### **5.4. Caracterización de los recubrimientos**

Con esta caracterización se busca mostrar el comportamiento del material al ser expuesto a fluido fisiológico simulado (SBF), cuya composición es equivalente a la de los fluidos corporales a los cuales va a estar expuesto el material en uso. En especial, se espera poder analizar si la modificación que se le está realizando a la superficie del acero inoxidable 316L mejora o no su resistencia a la corrosión, y poder concluir que tendencia termodinámica presenta el sistema. El recubrimiento se evaluó por medio del microscopio óptico en el momento de su obtención, posteriormente se sumergió en SBF hasta por 14 días y se observó con la ayuda del SEM el cambio superficial que presentó el recubrimiento, específicamente se evaluó la presencia de fases apatíticas lo cual proporcionaría una prueba del carácter bioactivo del material[7].

#### 5.4.1. Características físicas de los recubrimientos

Se realizaron fotomicrografías en el microscopio óptico Olympus BX41, el cual cuenta con un sistema de adquisición de imágenes CCD (Pixera Corp., USA) y un software de procesamiento de datos Leica Qwin, a aumentos de 10X, 20X y 40X, con el fin de evaluar la calidad y homogeneidad de los recubrimientos, es decir, notar si hay presencia de grietas, defectos, etc. así como definir la distribución y el tamaño de las partículas de wollastonita en la matriz vítrea de sílice.



**Figura 14.** a) Fotomicrografía de la primera capa de silicio, b) Fotomicrografía óptica de la segunda capa de recubrimiento con un 10% de partículas de wollastonita dispersas[38].

Los recubrimientos se presentan íntegros, sin presencia de defectos como grietas o descascaramientos (figura 14) Las partículas aparecen homogéneamente distribuidas en la matriz vítrea. No aparecen en las imágenes zonas preferenciales donde la presencia de partículas sea mayor.

Posteriormente se realizó el tratamiento de imágenes con el fin de conocer la cantidad de partículas por área, encontrando que en promedio, las imágenes presentan un porcentaje de partículas de 6%.

Los recubrimientos constan de dos capas, una primera capa de vidrio de sílice y una segunda de vidrio de sílice con partículas de wollastonita dispersas. El espesor de la primera y segunda capa fueron medidos por Mendoza [38] con la técnica de



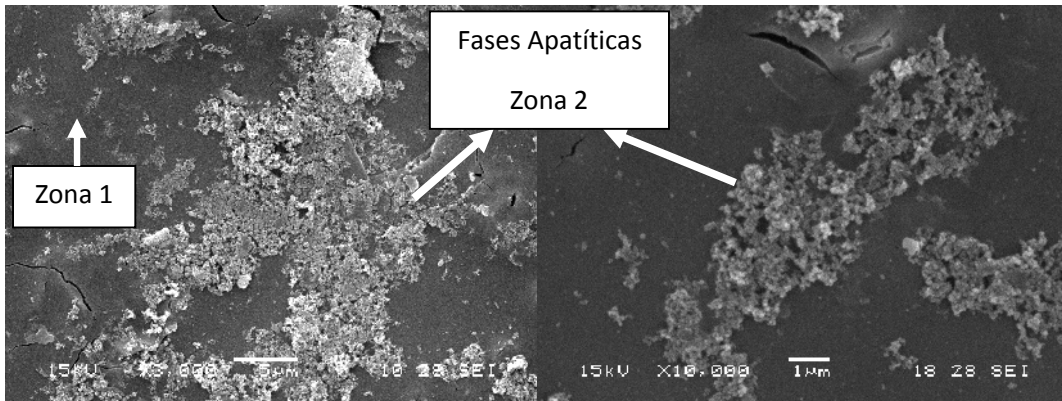
microscopía holográfica digital dando como resultado  $0.5\mu\text{m}$  y  $0.42\mu\text{m}$  respectivamente.

El recubrimiento obtenido es necesariamente un recubrimiento poroso, ya que si no fuera así no sería posible el uso de la técnica electroquímica, esta porosidad no fue posible observarla en imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) ya que según Suzhu [56], el tamaño del poro para un recubrimiento híbrido TEOS/MTES es del orden de los Armstrong, específicamente para este trabajo con una relación TEOS/MTES de 40:60 es de 49 Å [56], para poder evaluar dichas estructuras por medio de imágenes es necesario recurrir a la técnica TEM [56].

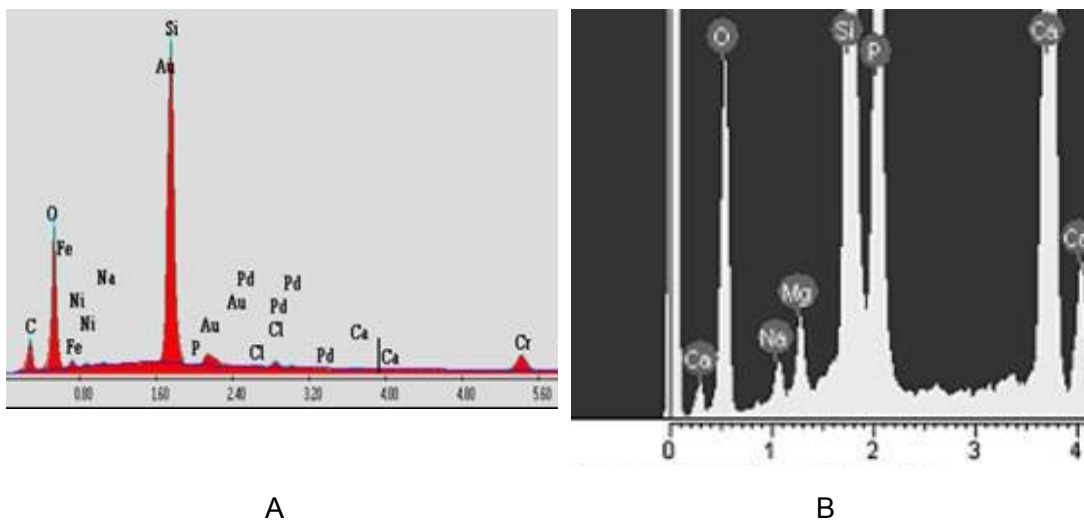
Cuando se desea realizar una modificación superficial a un material que va a ser usado en la industria biomédica como implante, la porosidad es una de las características deseables en dicho recubrimiento ya que estos permiten que el material se osteointegre con mayor rapidez y que mejore su biocompatibilidad, contradictoriamente dentro del poro se presenta el fenómeno de intercambio iónico y dependiendo que tan fácil o tortuoso sea el camino que deban recorrer dichos iones se presentara mayor o menor resistencia de poro. De igual manera, los poros actúan como concentradores de solución, donde el pH disminuye y hace que el material presente picadura, haciendo que dentro del poro se encuentren productos de corrosión que en determinado pueden actuar como óxidos protectores.

#### 5.4.2 Prueba de bioactividad *In Vitro*

Desde el principio del ensayo hasta 14 días de inmersión en SBF, se comprobó, por medio de microscopía electrónica de barrido, una presencia incipiente de fases apatíticas sobre y alrededor de las partículas más pequeñas de wollastonita. A los 14 días de inmersión, el análisis reflejó una mayor consistencia de las fases, que se muestran en forma de islas, sobre y alrededor de las partículas de wollastonita. Estas a su vez son las encargadas de aportar, durante su proceso de lixiviación, el calcio necesario para motivar la reacción de formación de la nueva fase, la cual ocupa una superficie considerable de la probeta. Dicha presencia demuestra la bioactividad de los recubrimientos [7] (figura 15).



**Figura 15.** Microfotografías de SEM a 3000x y 10000x respectivamente, para el material recubierto después de 14 días de inmersión en SBF.



**Figura 16.** Espectros de microsonda (EDS), sobre a) la superficie de los recubrimientos en un área libre de fases y b) la superficie de las fases recién formadas después de 14 días de inmersión en SBF.

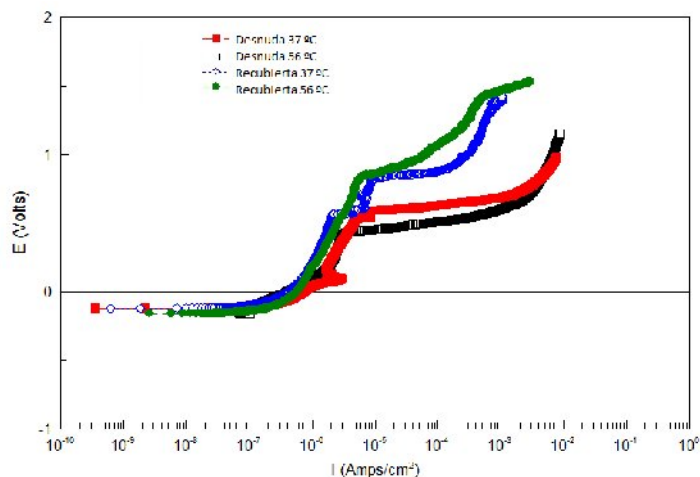
La figura 16 presenta los espectros de microsonda (EDS) realizados en las probetas después de 14 días de inmersión. Se destaca la diferencia de los espectros entre las zonas donde no hay formación de fases apatíticas y donde si las hay. En el espectro de la superficie de los recubrimientos en la zona que no incluye fases apatíticas se nota la ausencia de fosforo y calcio, los cuales están presentes en las zonas donde se reconocen las fases apatíticas. Las fases apatíticas se forman debido al intercambio iónico generado entre la solución fisiológica simulada y el recubrimiento, lo cual promueve un enriquecimiento en calcio y fósforo en la superficie de las muestras permitiendo la solidificación de dichas fases [40-42]. La formación de la capa apatítica en la superficie del recubrimiento, garantiza una mejor interacción entre el material de implante y los tejidos circundantes, a

diferencia de lo que ocurre con el acero inoxidable desnudo, que no forma las fases anteriormente mencionadas.

## 5.5 Caracterización electroquímica

### 5.5.1 Curvas de Polarización potenciodinámica

La figura 17 muestra las curvas de polarización potenciodinámica para el acero 316L recubierto con doble capa de vidrio de sílice con partículas de wollastonita a 37 °C y 56 °C y a 8 días de inmersión en SBF.



**Figura 17.** Curvas de polarización para el material recubierto a 37 °C y 56 °C a 8 días de inmersión en SBF comparado con la curva a las mismas temperaturas para el material desnudo.

Las curvas correspondientes al acero desnudo a 37 °C y 56 °C son bastante similares y muestran el comportamiento típico de este material[43]. A pesar de que la pasivación en ellas no está muy bien definida, se puede detectar que hay una zona donde hay pequeños aumentos de corriente con grandes aumentos de potencial, pudiendo definir una corriente de pasivación intermedia de 1.86E-6. A 56 °C, el potencial de picado es ligeramente menor, que a 37 °C, lo que indica que el material está sufriendo un proceso de corrosión incrementado con la temperatura. El material recubierto tiene un comportamiento similar al material desnudo (Figura 17). La zona pasiva tampoco está muy definida, pero hay una región donde hay pequeños aumentos de la corriente para grandes aumentos de potencial, pudiendo definir una

corriente de pasivación de  $9.69E-7$  A/cm<sup>2</sup>. Los valores correspondientes a la corriente de pasivación, el potencial de corrosión y el potencial de picado para el acero desnudo y recubierto se resumen en la tabla 4.

**Tabla 4** Parámetros electroquímicos calculados a partir de la estadística de las curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos doble capa realizados sobre acero inoxidable 316L y para el material desnudo.

	<b>Acero Desnudo 37 °C</b>	<b>Acero Desnudo 56 °C</b>	<b>37 °C Recubierto</b>	<b>56 °C Recubierto</b>
Potencial de Corrosión (mV)	-122.23	-119.32	-125.23	-160
Corriente de pasivación (A/cm <sup>2</sup> )	1.68E-6	1.24E-6	9.69 E-7	9.99E-7
Potencial de picado (mV)	588.72	414.81	804.62	841

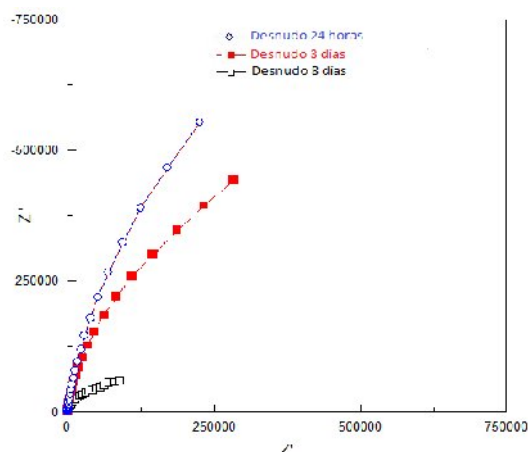
Las curvas de polarización potenciodinámicas correspondientes a las muestras recubiertas, después de 8 días de inmersión en SBF, presentan bajos aumentos de corriente a grandes aumentos de potencial, a partir del potencial de corrosión. Se aprecia para el material desnudo un valor de corriente de pasivación media que es casi un orden de magnitud mayor con respecto a los valores arrojados por el acero recubierto, lo que indica que el material está mostrando un comportamiento resistivo generado por el efecto protector que provee la capa de recubrimiento sobre el sustrato metálico. La tabla 4 resume los parámetros extraídos de las curvas de los materiales recubiertos a las diferentes temperaturas

#### 5.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica compleja

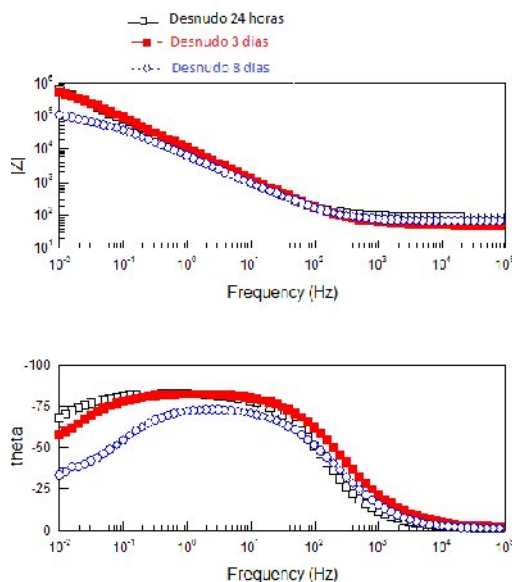
Los ensayos electroquímicos se realizaron sobre sustratos de acero inoxidable 316L desnudo, y recubiertos con doble capa, a temperaturas de 25, 37 y 56°C y a tiempos de envejecimiento de 24 horas, 3 días y 8 días.

Las figura 18 y 19 muestran los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos para el acero desnudo a diferentes tiempos de inmersión. Para la realización de las curvas se fijó la temperatura en 37°C y se evaluó el comportamiento del material a

diferentes tiempos de inmersión en SBF, con el fin de obtener el circuito equivalente que mejor modele el sistema. En los diagramas de Bode, se observan dos constantes de tiempo manifestadas por cambios de pendiente. La primera constante de tiempo se asocia con la resistencia a la transferencia de carga en la doble capa eléctrica formada por la solvatación de iones en la interfase metal-solución, y la otra constante de tiempo asociada a procesos difusivos de los iones presentes en el electrolito, que pasan a través de la doble capa eléctrica[38].



**Figura 18.** Diagramas de Nyquist para acero inoxidable 316 L desnudo a 37 °C y tiempos de inmersión en SBF de 24 horas, 3 y 8 días.



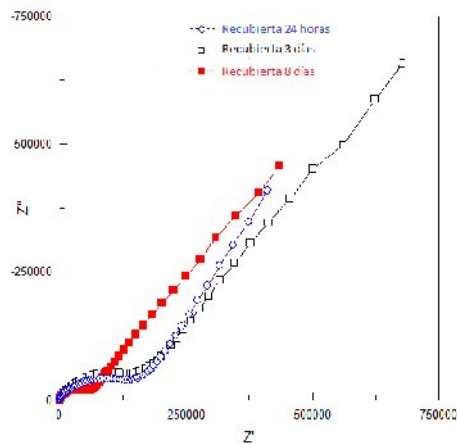
**Figura 19.** Diagrama de Bode para acero inoxidable 316L desnudo envejecido en SBF a 37 °C durante 24 horas, 3 y 8 días.

En el diagrama de Bode correspondiente a la impedancia del sistema (figura 19) se observa que el material desnudo presenta un comportamiento capacitivo en un amplio intervalo de frecuencias para los tres tiempos ensayados. Además presenta dos zonas bien diferenciadas. La primera entre las frecuencias de 0.01 y 200 Hz donde la pendiente de la recta es levemente diferente a  $-1/2$  y coincide con un máximo en la gráfica del ángulo de desfase, provee información referente a la doble capa eléctrica y a la resistencia de transferencia de carga en la interfase metal-solución; en la segunda sección de la gráfica, la pendiente se acerca a cero o se hace casi horizontal a frecuencias superiores de 200 Hz, se visualiza la resistencia de la solución electrolítica (SBF).

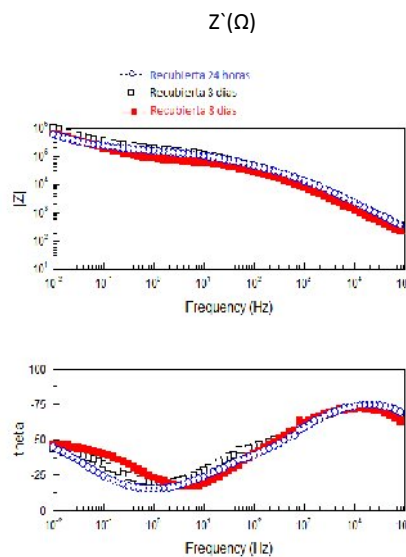
Puede observarse que el metal desnudo no presenta grandes cambios después de tres días de inmersión en SBF pero a los 8 días se presenta un aumento en la pseudocapacitancia acompañado con una disminución de la resistencia del óxido superficial lo que estaría indicando un deterioro de la capa pasiva en el tiempo.

Con respecto a la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se aprecia para 8 días de inmersión presenta un valor de  $1.0721 \times 10^5 \Omega$  el cual es menor que para 24 horas de inmersión en SBF que es de  $5.9755 \times 10^5 \Omega$ , lo que puede asociarse a la entrada del electrolito a través de la película pasiva del acero inoxidable, disminuyendo su protección en el medio estudiado, esto indica que a 8 días de envejecimiento la velocidad de corrosión está creciendo para el material desnudo; con lo cual se observa que a medida que aumenta los días de exposición aumenta el proceso corrosivo del material.

Las gráficas 20 y 21 muestran los diagramas de Nyquist y Bode correspondientes a las muestras recubiertas, obtenidas a una temperatura fija de  $37^\circ\text{C}$  y tiempos de inmersión en SBF variando desde 24 horas hasta 8 días.



**Figura 20.** Diagrama de Nyquist para acero inoxidable 316L con doble recubrimiento bioactivo inmerso en SBF a 37 °C a 24 horas, 3 y 8 días.



**Figura 21.** Diagrama de Bode para acero inoxidable 316L con doble recubrimiento bioactivo inmerso en SBF a 37 °C a 24 horas, 3 y 8 días.

Ambas gráficas reflejan la existencia de tres regiones, las cuales se manifiestan por tres diferentes pendientes o tres máximos en la grafica de desfase las cuales se interpretan como dos constantes de tiempo en las zonas de frecuencias altas y medias y un aporte difusivo en la zona de bajas frecuencias (Figura 20). La primer constante de tiempo está asociada a la capacitancia de la doble capa del recubrimiento en combinación con la resistencia de poro, la segunda constante de tiempo está relacionada con la resistencia a la transferencia de carga y la formación de la doble capa eléctrica en el interior del poro, y la última se asocia con la difusión de iones dentro dicho poro. Los efectos difusivos se manifiestan por medio de un

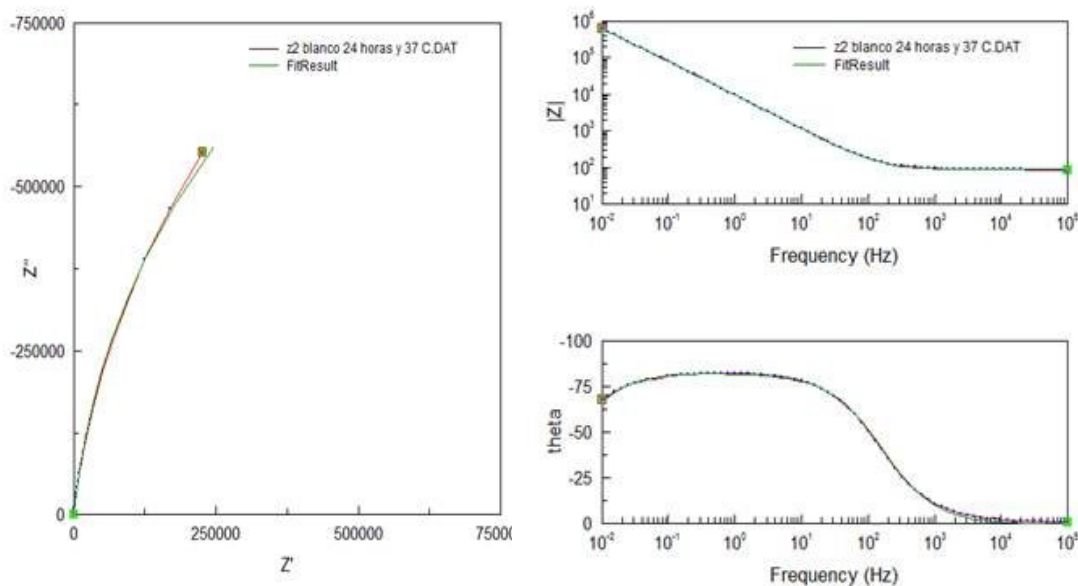
segmento recto en la parte final de la curva en el diagrama de Nyquist con una pendiente cercana a  $45^\circ$ , la cual se conoce como un elemento difusivo de Warburg.

Para el rango de frecuencia de 0.01 a 0.6 Hz, la pendiente de la curva del módulo de la impedancia toma un valor cercano a  $-1/2$ , y existe un máximo en la curva de desfase, lo cual se asocia a un efecto difusivo o elemento de Warburg. Para frecuencias intermedias específicamente entre los valores de 0.6 y 1200 Hz hay un cambio leve en la pendiente, el cual, como se observó para el material desnudo, es correspondiente a la doble capa del recubrimiento y resistencia de poro. En la tercera zona, el cambio de pendiente o máximo para la gráfica de desfase se presenta a frecuencias mayores de 1200 Hz y se debe al efecto de la doble capa eléctrica y el intercambio iónico al interior del poro.

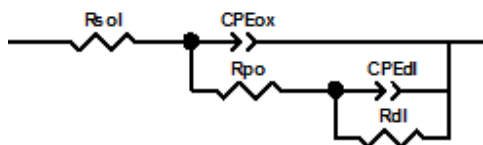
El dominio difusivo se hace más evidente en las muestras con 24 horas y tres días de inmersión que en las de 8 días donde la disminución del ángulo de fases a bajas frecuencias es un indicativo de caminos preferenciales que se han creado en el recubrimiento debido al ingreso del electrolito a través del mismo. En esta situación, el proceso de corrosión del sustrato metálico ocurre por los poros o defectos del recubrimiento, lo que puede dar origen a una respuesta controlada por difusión debido al bloqueo del movimiento de las especies entre la solución y el metal base.

Por medio del ajuste realizado por Randles (figura 22), se trabajaron los datos obtenidos a partir del ensayo de espectroscopia de impedancia compleja, obteniendo los modelos correspondientes a las respuestas electroquímicas arrojadas por el acero desnudo, después de 24 horas, 3 y 8 días de inmersión. La figura 22 muestra el circuito equivalente al modelado de los datos correspondientes al acero desnudo.





**Figura 22.** Ajuste aportado por el software para realizar el modelado del acero inoxidable 316L desnudo



**Figura 23.** Circuito eléctrico equivalente para realizar el modelado del acero inoxidable 316L desnudo

El modelo propuesto para el caso del material desnudo se compone de cinco elementos, en donde  $R_{sol}$  es la resistencia propia de la solución,  $CPE_{ox}$  correspondiente al efecto capacitivo de la doble capa eléctrica,  $R_{po}$  equivale a la resistencia de transferencia de carga,  $CPE_{dl}$  es el elemento de fase constante correspondiente a la capacitancia de la doble capa eléctrica de la interfaz metal/solución y  $R_{dl}$  es la resistencia de transferencia de carga de dicha interfaz.

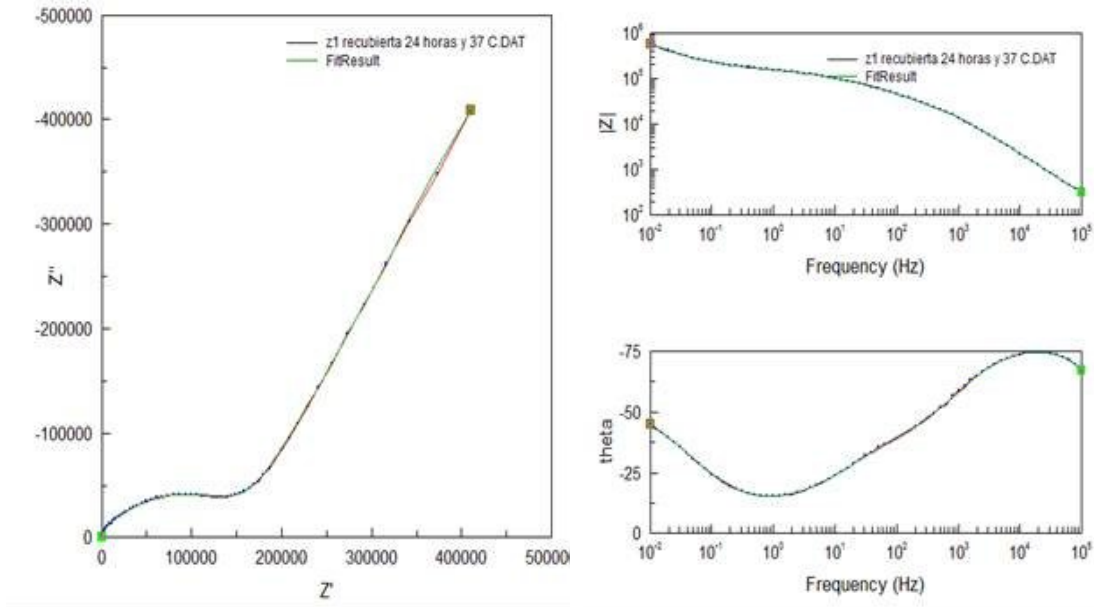
La tabla 5 presenta los valores de los parámetros eléctricos correspondientes al acero inoxidable desnudo a 24 horas, 3 y 8 días de inmersión en SBF, a partir del ajuste con los modelos antes indicados. Los parámetros presentan errores de menos del 10 % para todos los casos.

**Tabla 5.** Relación de valores de los elementos presentes en el modelo propuesto para el acero inoxidable 316L desnudo.

Elemento	24 horas de inmersión	3 días de inmersión	8 días de inmersión
<b>Rsol (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	90.23 $\pm$ 0.27225	52.73 $\pm$ 0.34642	67.85 $\pm$ 0.12162
<b>CPEox-T (F.cm<sup>2</sup>)</b>	1.9444E-5 $\pm$ 5.6946E-8	1.7925E-5 $\pm$ 1.0804E-7	3.363E-5 $\pm$ 9.1493E-8
<b>CPEox-P (F.cm<sup>2</sup>)</b>	0.91691 $\pm$ 0.00078559	0.90656 $\pm$ 0.0014674	0.83544 $\pm$ 0.00062863
<b>Rpo (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	2.2778E6 $\pm$ 80317	1.173E6 $\pm$ 44058	1.0026E5 $\pm$ 878.65
<b>CPEdi-T (F.cm<sup>2</sup>)</b>			0.00023333 $\pm$ 7.1366E-6
<b>CPEdi-P (F.cm<sup>2</sup>)</b>			1
<b>Rdi (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>			72274 $\pm$ 2402

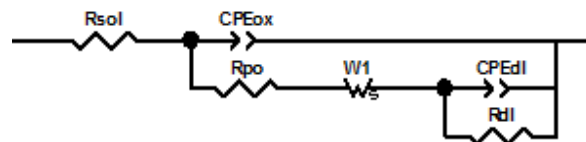
Para el caso del material recubierto expuesto a una temperatura de 37 °C e inmerso en SBF por 24 horas, 3 y 8 días, se encontró que el número de elementos se extiende a seis ya que aparte de los mencionados anteriormente para el material desnudo se observa la presencia de un elemento difusivo, efecto que se presenta al interior del poro (Tabla 6).

La figura 24 muestra las gráficas del material recubierto con el ajuste realizado con el software Zview.



**Figura 24.** Línea del sistema con ajuste del software Zview.

La figura 25 presenta el modelo propuesto para el material recubierto.



**Figura 25.** Circuito eléctrico equivalente para realizar el modelado del acero inoxidable 316L recubierto

Ni la capacitancia del recubrimiento (CPEox-T) ni la resistencia de la capa (Rdl) presentan cambios significativos con el tiempo de inmersión. Esto permite suponer que el interior del poro permanece constante. La CPEox-P se debe asumir como una pseudocapacitancia ya que se denomina capacitancia real en el único caso en el que este valor es uno, es decir en situaciones de idealidad. Luego de 8 días de inmersión en SBF se perciben cambios en las variables relacionadas con la impedancia de Warburg. El parámetro T de la impedancia de Warburg relaciona la longitud de los poros con el coeficiente de difusión de las especies electroactivas ( $T = l^2 / D$ ).

**Tabla 6.** Relación de valores de los elementos presentes en el modelo propuesto para el acero inoxidable 316L con doble recubrimiento.

Elemento	24 horas de inmersión	3 días de inmersión	8 días de inmersión
<b>Rsol (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	67.02 $\pm$ 1.5239	53.26 $\pm$ 1.9091	65.54 $\pm$ 2.1198
<b>CPEox-T (F.cm<sup>2</sup>)</b>	2.2883E-8 $\pm$ 4.466E-10	3.4553E-8 $\pm$ 8.0389E-10	3.5537E-8 $\pm$ 1.5839E-9
<b>CPEox-P (F.cm<sup>2</sup>)</b>	0.8932 $\pm$ 0.0016877	0.87022 $\pm$ 0.0020165	0.89034 $\pm$ 0.0037127
<b>Rpo (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	22181 $\pm$ 591.64	28449 $\pm$ 758.25	19774 $\pm$ 2840
<b>CPEdi-T (F.cm<sup>2</sup>)</b>	6.6033E-7 $\pm$ 1.1521E-8	3.1934E-7 $\pm$ 1.0799E-8	5.2659E7 $\pm$ 1.1599E-8
<b>CPEdi-P (F.cm<sup>2</sup>)</b>	0.53949 $\pm$ 0.0042311	0.67565 $\pm$ 0.0074313	0.62868 $\pm$ 0.018519
<b>Rdl (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	1.3896E5 $\pm$ 1396.8	1.1945E5 $\pm$ 1750.1	3.388E5 $\pm$ 27817
<b>W1-R (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	2.3902E6 $\pm$ 1.4531E5	3.7214E6 $\pm$ 4.012E5	2.7562E5 $\pm$ 44815
<b>W1-T (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	193 $\pm$ 18.737	202.7 $\pm$ 38.988	23.98 $\pm$ 4.6439
<b>W1-P (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	0.65131 $\pm$ 0.002584	0.58206 $\pm$ 0.0027342	0.32847 $\pm$ 0.035534

Se puede asumir que la disminución de parámetro T luego de 8 días de inmersión está relacionado con una disminución de la longitud de los poros en el recubrimiento, a su vez también se presenta una disminución de  $R_{DO}$  relacionado con la resistencia a la difusión de las especies electroactivas a través de la capa. Como esto va acompañado por una leve disminución de  $R_{po}$ , podría pensarse en que los poros son de mayor tamaño o menor rectitud con el tiempo de inmersión. Esto se puede deber a algún tipo de deposición en el fondo del poro, que puede ser el producto de la disolución de partículas de wollastonita, dejando residuos ricos en sílice, a la formación de fases apatíticas como producto de la bioactividad de las mismas partículas o algún tipo de producto de corrosión. La depositación que tiene lugar en el fondo del poro no se manifiesta como un aumento en la resistencia del material ya que está sucediendo muy al fondo de la porosidad y adicionalmente, puede tratarse de material no compacto producto de la disolución de las partículas de wollastonita en el fluido fisiológico.

Según García[39], a partir de los valores obtenidos en su trabajo se puede observar un leve deterioro de los recubrimientos con partículas de vidrio y de hidroxiapatita cuando se incrementa el tiempo de inmersión en SBF, que se hace evidente en el aumento de las pseudocapacitancias y la disminución de las resistencias correspondientes al poro y la resistencia a la transferencia de carga. Sin embargo, los recubrimientos que contienen partículas vitrocerámicas muestran una incipiente

mejora con el tiempo de inmersión en SBF, aumentando la resistencia a la transferencia de carga y la de los poros, probablemente por el taponamiento de los mismos[39]. Lo que es comparable con este trabajo, ya que dentro de la estructura vitrocerámica usada por García estaba la presencia de partículas de wollastonita, se corrobora la mejoría en respuesta corrosiva de dicho sistema lo que podría atribuirse a la estructura de los silicatos ya que en recubrimientos probados por García con fostatos el efecto respuesta es inverso, es decir a mayor número de días de inmersión en el electrolito menor resistencia. Contrario al sistema estudiado en este trabajo García no encontró algún efecto difusivo al interior del poro presente en dicho recubrimiento.

Mendoza[38], trabajó sobre una matriz compuesta por sustrato de 316L recubierto con un híbrido TEOS/MTES enriquecido con partículas de wollastonita que es equivalente al sistema estudiado en este trabajo; a partir de la información que proporcionan las curvas de impedancia y los modelos de circuito eléctrico equivalente, se puede determinar que las probetas recubiertas, incrementan la impedancia total del sistema en  $5400 \Omega/\text{cm}^2$  después de 40 días de inmersión en SBF en comparación con los 7 días de inmersión en SBF. El aumento de la resistencia a la corrosión de las muestras recubiertas se explica por las reacciones de lixiviación de las partículas de wollastonita, que después de 5 días de inmersión en SBF comienzan a formar una fase bioactiva, en la superficie del recubrimiento, que taponan los poros y logra disminuir la transferencia de iones entre el metal y la solución. En el presente trabajo se logró confirmar los resultados presentados por Mendoza, ya que de igual manera se obtuvieron recubrimientos que presentan un carácter bioactivo, presentando fases apatíticas luego de un tiempo de inmersión en SBF. En el sistema simulado por Mendoza se encontraron procesos difusivos al interior del poro, ya que las fases apatíticas que se están formando taponan dichos poros haciendo que la velocidad de corrosión disminuya.

### 5.5.3 Cálculo de las pendientes anódicas y Catódicas de Tafel

Para el cálculo de las pendientes anódica y catódica de Tafel se utilizó el software Corrview, en donde el programa realiza un análisis de puntos y le proporciona al usuario un valor de dicha pendiente entre dos puntos.

Los valores del voltaje de corrosión y de pendientes anódica y catódica a 25, 37 y 56 °C para el acero inoxidable 316 L recubierto, se relacionan en la tabla 7.

**Tabla 7.** Relación del potencial de corrosión y las pendientes anódicas y catódicas de Tafel para el material recubierto.

	25 °C	37 °C	56 °C
<b>Ecorr (mV)</b>	-134.23	-125.23	-160
<b>Pendiente anódica (<math>\beta_a</math>)</b>	330.16	357.84	393.6
<b>Pendiente catódica (<math>\beta_c</math>)</b>	-426.63	-423.31	-399.61

Así como ocurrió con las curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica, la mejor respuesta del sistema se presenta a la temperatura de 37 °C y la menos favorable, a 56 °C. La mejor respuesta se presenta porque para un valor de potencial de corrosión más alto hay mayor bloqueo de sitios anódicos y a su vez menor corriente anódica. Este aspecto es favorable para el material ya que manifiesta una respuesta de protección que se está evidenciando en el sistema.

El valor de pendiente anódica y catódica para el material desnudo y expuesto durante 8 días en SBF a 37 °C es de 497.43 y -203.59 respectivamente, que es un valor bastante mayor comparado con las muestras recubiertas a diferentes temperaturas. Este valor de pendiente mayor indica que se está favoreciendo el proceso cinético que se lleva a cabo entre los iones del electrolito y el metal por lo tanto se presenta un mayor efecto corrosivo en el acero desnudo. El recubrimiento ejerce un efecto protector, que se refleja en valores de pendiente menor. Por este mismo motivo comparando las tres temperaturas expuestas en la tabla 7 a 56 °C se presenta el mayor efecto corrosivo.

#### 5.5.4 Cálculo del valor de la corriente de corrosión

La tabla 8 relaciona los valores de corriente de corrosión para un sistema de 8 días de envejecimiento en SBF a 37 °C, 25 °C y 56 °C de temperatura.

**Tabla 8.** Valores de corriente de corrosión para el sistema a 25, 37 y 56 °C.

	25 °C	37 °C	56 °C
$j_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	2.8248E-7	1.0604.E-7	2.58E-7

Como se puede apreciar en los datos anteriormente relacionados el menor valor en la corriente de corrosión se puede apreciar a una temperatura de 37 °C, lo que indica que el material recubierto, tendrá una menor velocidad de corrosión cuando se someta a esta temperatura, lo cual es una condición favorable si se piensa que esta es precisamente la temperatura a la cual se someterá el material en uso.

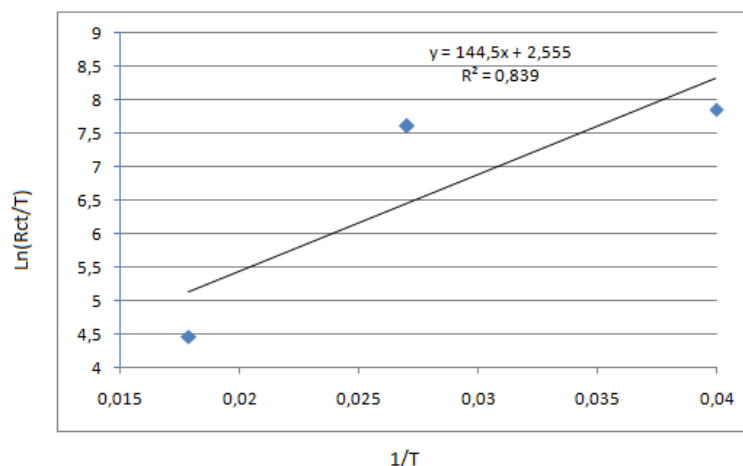
#### 5.5.5 Cálculo de Energía de Activación

La tabla 9 relaciona los valores de resistencia de transferencia de carga para el acero inoxidable 316 L con doble recubrimiento a 25, 37 y 56 °C.

**Tabla 9.** Valores de resistencia de transferencia de carga para el sistema recubierto a 25, 37 y 56 °C.

	25 °C	37 °C	56 °C
<b>Rct (Ω)</b>	64859.8579	74476.2376	4863.2828

La resistencia de transferencia de carga es una variable que es reflejo del proceso corrosivo que está presentando el material en estudio. Una resistencia de transferencia de carga alta es reflejo de un bajo intercambio iónico entre el fluido y el material y por ende una baja velocidad de corrosión. En la tabla 9 se observa que para 37 °C se obtiene el valor más alto de resistencia en comparación con las otras temperaturas y a su vez a 56 °C el menor valor, esto debido a que un aumento en la temperatura favorece el intercambio iónico del sistema.



**Figura 26.** Ajuste del sistema a la ecuación de Arrhenius.

La figura 24 de Ln (Rct/T) contra 1/T indica que los datos se pueden ajustar a una línea recta indicando que el sistema si se puede describir por medio de la ecuación de Arrhenius. La pendiente de la curva es 153.4 de donde se puede obtener el valor de energía de activación que es 1275.5 J mol<sup>-1</sup> lo que indica que el sistema necesita ese valor mínimo de energía para reaccionar con el medio, que en este caso lo constituyen los fluidos corporales, para obtener como producto de reacción, fases apatíticas, cuya presencia mejoraría las condiciones de osteointegración y bioactividad del material recubierto. Una energía de activación menor que el valor obtenido, indica que la reacción no se llevaría a cabo y simplemente habría choques entre moléculas sin algún producto de reacción.

Se podría pensar que el proceso difusivo que se está llevando a cabo al interior del poro favorece la formación de productos haciendo que el material a su vez se proteja. El valor de energía de activación que se obtuvo es una variable termodinámica que permite describir el sistema por medio de la expresión de Arrhenius y expresa cuanta energía requiere el sistema para que pueda formar las fases apatíticas deseadas.

En el desarrollo matemático realizado por Omanovic y Roscoe[34] se encontró que el valor de energía de activación para el acero inoxidable 316L desnudo expuesto a una solución buffer fosfatada 0.05 M es de  $58.8 \pm 0.3 \text{ KJ mol}^{-1}$ , al comparar con el valor de energía de activación obtenida para el acero inoxidable 316L con recubrimiento doble capa enriquecida con partículas de wollastonita expuesto a SBF, se observa que el sistema en estudio presenta un valor bastante bajo de energía de activación lo que indica que esta modificación superficial realizada al sustrato hace que requiera de menor energía para poder entrar en reacción con el medio.



## 6. CONCLUSIONES

En esta investigación se demuestra que es posible la obtención de recubrimientos doble capa de vidrio de sílice con partículas de wollastonita, sobre un sustrato de acero inoxidable 316 L por medio de la técnica sol-gel específicamente por inmersión-extracción. Estos recubrimientos a su vez presentan un carácter bioactivo logrado a partir de la incorporación de partículas de wollastonita las cuales quedan distribuidas sobre la matriz de sílice y actúan como puntos de nucleación y crecimiento de fases apatíticas después de ser expuesto en un fluido tal que simula las condiciones corporales.

Las curvas de polarización y los ensayos de impedancia electroquímica, muestran el efecto positivo que presenta el proceso que se está llevando a cabo al interior del poro sea, la formación de fases apatíticas, disolución de partículas de sílice o cualquier producto de corrosión presente, ya que a medida que se incrementa el tiempo de inmersión en SBF hay presencia de nuevas fases que generan taponamiento de los poros, y promueven un incremento de la impedancia total del sistema.

Se logró simular el sistema desnudo y con doble recubrimiento por medio de software y a partir de esta simulación se logró obtener un circuito equivalente para cada uno de los casos.

La energía de activación da como valor numérico  $1275.5 \text{ J mol}^{-1}$  el cual es bastante menor comparado con el valor de energía de activación para el material desnudo que es  $58800 \text{ J mol}^{-1}$  [34] lo que permite concluir que el sistema recubierto requiere de este valor mucho menor para entrar en reacción con el medio al que está expuesto y para que se lleven a cabo las reacciones al interior del poro por medio del proceso difusivo que se presenta, obteniéndose como productos de reacción las fases apatíticas favoreciendo a su vez la bioactividad y osteointegración del material.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Liu, X., Chu, P. K. and Ding, C., *Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys, and Related Materials for Biomedical Applications*. Materials Science and Engineering 2004. **47**: p. 49-121.
2. Metroke, T.L., Parhill, R. L. and Knobbe, E. T., *Pasivation of metal alloys using sol-gel derived materials - a review*. Progress in Organic Coatings, 2001. **41**: p. 233-238.
3. Ratner, D.D.a.H., A. S., *Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press, Florida USA, 1996.
4. Valencia, A., *Tecnología del tratamiento térmico de los metales*. Universidad de Antioquia, Medellín, 1992.
5. REGÍ, M.V., *Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos. Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense.*, 2004.
6. Aza, P.N.D., López, C. M. and Guitián, F., *Phase Diagram of Wollastonite-Zirconia* American Ceramic Society 1993. **76**: p. 1052.
7. Xuanyong Liu, C.D., Zhenyao Wang, *Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body FLuid*. Biomaterials, 2000. **22**: p. 2007-2012.
8. Jingzhe Zhao, Z.W., Liwei Wang, Shaofeng Yang, Hua Yang, Muyu Zhao, *Differences between two TiO<sub>2</sub> wollastonite composites with wollastonite having different particle sizes*. Materials Letters, 1999. **41**: p. 32–36.
9. Stephen, D., Cramer, S. and Bernard, S., *Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM INTERNATIONAL, New York 2003.
10. Y.S. Sato, T.W.N., C.J. Sterling, R.J. Steel, C.-O. Pettersson, *Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel*. Materials Science and Engineering A, 2005. **397**: p. 376–384.
11. Timofeev, T., Fedorova, V. A. and Buchatskii, A. A., *Intercrystalline corrosion cracking of power equipment made of austenitic steel (Review)*. Materials Science, 2004. **40**: p. 48-59.
12. Stephen, D., S. Cramer, and S. Bernard, *Alloy phase diagrams*. 15 ed. Vol. 3. 2003, New York: ASM INTERNATIONAL.
13. D.A. López, A.D., S. Ceré, *CHARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE ACERO INOXIDABLE AISI 316 L EN CONTACTO CON SOLUCIÓN FISIOLÓGICA SIMULADA*. CONGRESO CONAMET/SAM, 2004.
14. Sanctis, O.D., Gómez, L., Pellegrini, N. and Duran, A., *Behaviour in hot ammonia atmosphere of SiO<sub>2</sub>-coated stainless steels produced by a sol-gel procedure*. Surface and Coatings Technology 1995. **70**: p. 251-255.
15. Ozyilmaz, A., *The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions*. Thin Solid Films, 2006. **496**: p. 431-437.
16. Chen, Y.Y., *Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions*. Corrosion Science, 2005. **47**: p. 1611-1621.

17. Sanctis, O.D., *Behaviour in hot ammonia atmosphere of SiO<sub>2</sub>-coated stainless steels produced by a sol-gel procedure*. *Surface and Coatings Technology*, 1995. **70**: p. 251-255.
18. Maggio, R.D., *Dry and wet corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel coated by sol-gel ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films*. *Thin Solid Films*, 1996. **268**: p. 127-135.
19. N., M., *Apatite-forming ability and mechanical properties of PTMO-modified CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrids derived from sol-gel processing*. *Biomaterials*, 2004. **25**: p. 1-7.
20. Peltola, T., *Influence of sol and stage of spinnability on in vitro bioactivity and dissolution of sol-gel derived SiO<sub>2</sub> fibers*. *Biomaterials*, 2001. **22**: p. 589-598.
21. Kamitakahara, M., *Apatite-forming ability and mechanical properties of CaO-free poly(tetramethylene oxide) (PTMO)-TiO<sub>2</sub> hybrids treated with hot water*. *Biomaterials*, 2003. **24**: p. 1357-1363.
22. Hastings, G.W., *Biomedical engineering and materials for orthopedic implants*. *Phys E:Sci. Instrum*, 1980. **13**: p. 599-607.
23. Emigdio Mendoza, C.G., *Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable*. 2007: p. 1-12.
24. Yasuto Hoshikawa, E.Y., Takamasa Onoki, Masaru Akao, Yasuhiro Tanabe *Bioactive coating on titanium using calcium-containing methylsiloxane*. *Surface & Coatings Technology*, 2008. **203**: p. 52-58.
25. Conde, A. and J.J.D. Damborenea, *Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings* *Corrosion Science* 2002. **44**: p. 1555-1567.
26. Yip, C.S., et al., *Thermal spraying of Ti-6Al-4V hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment* *Materials Processing Technology*, 1997. **65**: p. 73-79.
27. You, C., et al., *Characterization and in vivo evaluation of calcium phosphate coated cp-titanium by dip-spin method* *Current Applied Physics*, 2005. **5**: p. 501-506.
28. Galliano, P., et al., *Sol-Gel coating on 316L for Clinical Applications*. *Sol-Gel Science and Technology*, 1998. **13**: p. 723-727.
29. Josefina Ballarre, D.A.L., Nataly C. Rosero, Alicia Durán, Mario Aparicio, Silvia M. Ceré, *Electrochemical evaluation of multilayer silica-metacrylate hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel*. *Surface & Coatings Technology*, 2008. **203**: p. 80-86.
30. Gallardo, J., Durán, A. and Damborenea, J. J. D., *Electrochemical and in Vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel*. *Corrosion Science*, 2004. **46**: p. 795-806
31. A.M. Guzmán, A.M.F., Y. Franco<sup>1</sup>, J.H. Bautista & J.E. Rodríguez Páez, *ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DEL TITANIO EN PRESENCIA DE ACETILACETONA*. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 2007. **31**: p. 529-536.
32. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 1980, Canada: John Wiley & Sons.
33. Stephen, D., S. Cramer, and S. Bernard, *Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. 15 ed. Vol. 13A. 2003, New York: ASM INTERNATIONAL.

34. Sasha Omanovic, S.G.R., *Interfacial Behavior of B-Lactoglobulin at a Stainless Steel Surface: An electrochemical Impedance Spectroscopy Study*. Journal of colloid and Interface Science, 2000. **227**: p. 452-460.
35. MacDonald, D.D., *Application of electrochemical impedance spectroscopy in electrochemistry and corrosion science*. Material research laboratory, SRI International.
36. T., P., *Aplicacion de la Técnica Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto*. Programa de corrosión del Golfo de México, Universidad Autónoma Campeche, 1995.
37. Yong-Tao Zhao, X.-P.G., Hai-Hong Li, Ze-Hua Dong *Determination of Tafel slopes from coulometrically induced transients using an integral algorithm*. Corrosion Science, 2006. **48**: p. 2913-2924.
38. Fandiño, E.J.M., *RECUBRIMIENTOS SILÍCEOS CON PARTÍCULAS DE WOLLASTONITA DEPOSITADOS POR LA TÉCNICA SOL-GEL SOBRE ACERO 316L* 2007.
39. Garcia, C., *Bioactivación de metales de uso ortopédico mediante recubrimientos producidos por sol-gel*. 2004, Universidad Autónoma de Madrid, España. p. 163.
40. Kokubo, T., H.M. Kim, and M. Kawashita, *Novel bioactive materials with different mechanical properties*. Biomaterials 2003. **24**: p. 2161-2175.
41. Padilla, S., et al., *The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol-gel glass ceramics*. Biomaterials, 2005. **26**: p. 475-83.
42. Kokubo, T., *Design of bioactive bone substitutes based on biomineralization process*. Materials Science and Engineering, 2005. **25**: p. 97-104.
43. Garcia, C., S. Ceré, and A. Durán, *Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L*. Non-Crystalline Solids, 2004. **348**: p. 218-224.
44. Sanctis, O.d., et al., *Behaviour in hot ammonia atmosphere of SiO<sub>2</sub>-coated stainless steels produced by a sol-gel procedure*. Surface and Coatings Technology, 1995. **70**: p. 251-255.
45. Damborenea, J.d., et al., *Electrochemical behaviour of SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings on stainless steel*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1995. **4**: p. 239-244
46. Atik, M. and M.A. Aegerter, *Corrosion resistant sol-gel ZrO<sub>2</sub> coatings on stainless steel*. Journal of non crystalline solids, 1992. **147&148**: p. 813-819.
47. Atik, M., et al., *Zirconia sol-gel coatings deposited on 304 and 316L stainless steel for chemical protection in acid media*. Journal of Materials science letters, 1996. **15**: p. 2051-2054.
48. Neto, P., et al., *Sol-Gel coatings for chemical protection of stainless steel*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994. **2**: p. 529-534.
49. Galliano, P., et al., *Sol-Gel coatings on 316L for clinical applications*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. **13**: p. 723-727.
50. Vasconcelos, D.C.L., et al., *Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica*. Journal of Non Crystalline Solids, 2000. **273**: p. 135-139.

51. Simoes, M., O.B.G. Assis, and L.A. Avaca, *Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steel*. Journal of non crystalline solids, 2000. **273**: p. 159-163.
52. H.H. Rodríguez, G. Vargas, D.A. Cortés, *Electrophoretic deposition of bioactive wollastonite and porcelain-wollastonite coatings on 316L stainless steel*. Ceramics International 34,2008. P. 1303–1307.
53. M.H. Fathi, 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. P. 128–133.
54. FAN Xin, CHEN Jian, ZOU Jian-peng, WAN Qian, ZHOU Zhong-cheng, RUAN Jian-ming, *Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid*. Trans, Nonferrous Met. Soc. China 19, 2009. P. 347-352.
55. Josefina Ballarre, Inderchand Manjubala, Wido H. Schreiner, Juan Carlos Orellano, Peter Fratzl, Silvia Ceré, *Improving the osteointegration and bone-implant interface by incorporation of bioactive particles in sol-gel coatings of stainless steel implants*. Acta Biomaterialia 6, 2010. P. 1601–1609.
56. Suzhu Yu, Terence K.S. Wong, Xiao Hu, Kantisara Pita, *Sol-gel derived mesoporous silica films used as low dielectric constant materials*. Thin Solid Films 462–463, 2004. P. 311 –315.
57. Yong-Tao Zhao, Xing-Peng Guo, Hai-Hong Li, Ze-Hua Dong, *Determination of Tafel slopes from coulometrically induced transients using an integral algorithm*. Corrosion Science 48, 2006. P. 2913–2924.
58. Mohammed A. Amin, Sayed S. Abd El Rehim, Hesham T.M. Abdel-Fatah, *Electrochemical frequency modulation and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy methods for monitoring corrosion rates and inhibition of low alloy steel corrosion in HCl solutions and a test for validity of the Tafel extrapolation method*. Corrosion Science 51, 2009. P. 882–894.
59. C. GARCIA, *Stability of Suspensions of Bioactive Particles Using Hybrid Organic-Inorganic Solutions as Dispersing Media* Journal of Sol-Gel Science and Technology 34, 2005. P. 211–217.