

Diseño de recubrimientos multicapa barrera-biomimético base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio Elektron 21 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos

Laura M. Rueda^a, Carlos A. Hernández^a, Fernando Viejo^a, Ana E. Coy^{a,✉}, Jadra Mosa^b,
Mario Aparicio^b

^aUniversidad Industrial de Santander, Calle 9 # 27, Bucaramanga, Santander, Colombia

^bInstituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), C/ Kelsen 5, Campus de Cantoblanco, Madrid, España

[✉]Autor para la correspondencia: anaecoy@uis.edu.co

Enviado: 4 Diciembre 2015; Aceptado: 8 Mayo 2016; Publicado on-Line: 14 Octubre 2016

RESUMEN: En el presente estudio se sintetizaron recubrimientos híbridos multicapa barrera-biomimético vía sol-gel sobre la aleación de magnesio Elektron 21, de potencial aplicación en el diseño de implantes ortopédicos de uso temporal. Para la síntesis sol-gel se empleó mezclas de los precursores de películas inorgánicas, TEOS, orgánicas y GPTMS. Se prepararon soles para el desarrollo del recubrimiento barrera frente al proceso de corrosión (soles GT); y soles con incorporación de nitrato de calcio en diferentes concentraciones (soles GTCa), para el desarrollo de los recubrimientos biomiméticos que fueron depositados sobre el recubrimiento GT. Los resultados obtenidos revelaron que el recubrimiento GT incrementó la resistencia a la corrosión de la aleación en solución Hank, reduciendo la densidad de corriente de corrosión alrededor de dos órdenes de magnitud. Asimismo, la incorporación de Ca(II) a los recubrimientos GTCa favoreció la formación de una película discontinua de hidroxiapatita superficial, indicando que estos recubrimientos presentan carácter bioactivo.

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

Citation / Cómo citar este artículo: Rueda, L.M., Hernández, C.A., Viejo, F., Coy, A.E., Mosa, J., Aparicio, M. (2016) "Diseño de recubrimientos multicapa barrera-biomimético base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio Elektron 21 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos". *Rev. Metal.* 52(3):e075. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.075>

ABSTRACT: *Design of barrier-biomimetic TEOS-GPTMS multilayer coatings deposited on the Elektron 21 magnesium alloy with potential application in the manufacture of orthopaedic implants.* In the present work, barrier-biomimetic multilayer coatings were synthesized via sol-gel on the commercial Elektron 21 magnesium alloy, with potential interest in the fabrication of orthopaedic temporal implants. Sol-gel synthesis was carried out from a mixture of inorganic and organic precursors, TEOS and GPTMS. Two different sols were prepared: sols employed for the design of barrier coatings (named GT) which function were to protect the magnesium alloy against corrosion; and sols containing additionally calcium nitrate (named GTCa), in different concentrations, for the design of the biomimetic coatings, which were deposited over the GT coating. The results confirmed that the GT coatings enhanced the corrosion resistance of the base alloy in Hank solution, reducing the corrosion current density in about two orders of magnitude. Further, the presence of Ca(II) in GTCa coatings promoted the formation of discontinuous film of hydroxyapatite on the surface, indicating that those coatings exhibit bioactive properties.

KEYWORDS: Bioactivity; Biomaterials; Corrosion; Magnesium alloys; Sol-gel coatings

Copyright: © 2016 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Attribution (CC-by) España 3.0.

1. INTRODUCCIÓN

En el campo de la biomedicina los materiales metálicos desempeñan un papel fundamental como biomateriales debido a su buena combinación de propiedades mecánicas. Dentro de este grupo, los aceros inoxidable AISI 316 L y las aleaciones base titanio y base cobalto han sido usados tradicionalmente para la fabricación de implantes ortopédicos para la reparación de tejidos óseos, debido a su excelente combinación de propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad (Maruyama *et al.*, 2011).

Sin embargo, la elevada diferencia de rigidez mecánica y densidad del hueso (18-27 GPa y 1,8-2,0 g.cm⁻³) con relación al acero inoxidable o las aleaciones Co-Cr y Ti (100-200 GPa y 4-8 g.cm⁻³) crea, durante la permanencia del implante en el cuerpo, el fenómeno denominado “stress shielding” o protección del hueso contra la carga (Sumita *et al.*, 2004; Chen y Thouas, 2015). Este fenómeno ocurre cuando el esfuerzo que recibe el sistema implante-hueso es soportado exclusivamente por el implante, evitando que el hueso reciba el estímulo que necesita para funcionar correctamente, lo que impide la adecuada regeneración del hueso, y fomenta la pérdida de materia ósea y la descohesión del implante del resto de la estructura (Witte *et al.*, 2008).

En este sentido, las aleaciones de magnesio han surgido como potenciales candidatas para la fabricación de implantes ortopédicos, debido a que poseen módulo elástico (40-45 GPa) y densidad (1,7-1,8 g.cm⁻³) comparables a los del hueso, por lo que reducen en gran medida la aparición de dicho fenómeno. Además, el magnesio y sus productos de corrosión son fácilmente solubles y no son perjudiciales para el cuerpo humano (Shadanbaz y Dias, 2012). Particularmente, la aleación Elektron 21 ha recibido especial atención por su contenido en tierras raras, ya que investigaciones recientes han encontrado que el gadolinio y el neodimio presentan propiedades anticancerígenas (Gu *et al.*, 2009; Xin *et al.*, 2011).

Sin embargo, la principal desventaja del magnesio y sus aleaciones para ser considerados como biomateriales es su baja resistencia a la corrosión, que puede llevar a la pérdida de la integridad mecánica del implante. Además, dicho proceso conduce a la producción de hidrógeno gaseoso que, en caso de acumulación, puede generar abultamientos y necrosis del tejido circundante (Witte *et al.*, 2008; Dorozhkin, 2014). Se hace, entonces, fundamental minimizar la cinética de corrosión del magnesio y sus aleaciones mediante la síntesis de recubrimientos superficiales que tengan un efecto barrera, impidiendo así el deterioro del implante.

Por otra parte, otro de los aspectos importantes en la fabricación de implantes ortopédicos, y que se ha convertido en uno de los mayores desafíos actuales en términos de investigación, es el aumento del

carácter bioactivo de su superficie, es decir, que se promueva una adecuada proliferación y adhesión de las células formadoras del hueso sobre el implante, lo que propicia la rápida recuperación del paciente (Shadanbaz y Dias, 2012). Dentro de los métodos más estudiados para favorecer la bioactividad de implantes metálicos se encuentran la síntesis de recubrimientos sol-gel de hidroxiapatita (HA) (Liu *et al.*, 2002; Fan *et al.*, 2015) y biovidrios (Fathi y Doostmohammadi, 2009). Sin embargo, estos recubrimientos son sintetizados de forma artificial a partir de precursores inorgánicos, lo que impide la obtención de recubrimientos con elevados espesores sin presencia de agrietamiento. Además, se requieren procesos de curado a elevadas temperaturas (convencionalmente por encima de 500 °C), haciendo esta ruta de síntesis inviable para aleaciones con bajo punto de fusión como las aleaciones de magnesio (Jones, 2013; Mohseni *et al.*, 2014).

En conclusión, para que las aleaciones de magnesio puedan ser consideradas como biomateriales se hace necesario desarrollar un sistema superficial que no sólo proteja contra la corrosión sino que además permita mejorar su bioactividad superficial. Con objeto de abordar ambas problemáticas, aparece como alternativa el diseño de recubrimientos sol-gel híbridos (mezcla de precursores orgánico e inorgánico) base sílice, que permiten combinar la gran adhesión de los precursores inorgánicos y la baja tendencia al agrietamiento de los precursores orgánicos, para obtener recubrimientos con buenas propiedades mecánicas y excelente resistencia a la corrosión, empleando temperaturas de curado por debajo de 150 °C (Han *et al.*, 2007; Zheng y Li, 2010). Dentro de los precursores más empleados para obtener recubrimientos de este tipo se encuentran el precursor de películas inorgánicas Tetraetoxisilano (TEOS), debido a que presenta reactividad moderada, lo que hace más controlable el proceso de síntesis; mientras que uno de los precursores de películas orgánicas más empleado es el 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), ya que permite obtener películas con mayor densidad brindando una mejor resistencia a la corrosión.

Adicionalmente, la presencia de un grupo funcional en la composición del precursor, como el grupo epoxi del precursor GPTMS, modifica la estructura interna del recubrimiento formando cavidades porosas (Díaz *et al.*, 2008), que permiten la incorporación de distintas especies iónicas como inhibidores de corrosión, fármacos, vitaminas y especies bioactivas (Ballarre *et al.*, 2010). En este sentido, es posible diseñar recubrimientos híbridos que incorporen especies como calcio, que puedan estimular la precipitación de cristales de apatita por medio de reacciones de intercambio iónico cuando se encuentren en contacto con soluciones fisiológicas (deposición biomimética), mejorando así la bioactividad superficial del material (Tan *et al.*, 2010; Varela *et al.*, 2011).

Basado en las anteriores premisas, el objetivo del presente trabajo de investigación fue diseñar dos tipos diferentes de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS, uno con propiedades barrera y otro con carácter biomimético (incorporando sales de calcio), de manera que, aplicados en multicapa, ofrecieran una adecuada protección contra el proceso de corrosión y mejoraran la bioactividad superficial de la aleación de magnesio Elektron 21.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización microestructural del material base

El material base seleccionado para el desarrollo de este proyecto fue la aleación de magnesio Elektron 21, fabricada por la compañía Magnesium Elektron Ltda. Su composición nominal, en porcentaje en peso, se muestra en la Tabla 1. La caracterización microestructural de la aleación se realizó con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo Hitachi S-4700 que incorpora un detector para microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).

2.2. Preparación y caracterización de los soles híbridos

Todos los soles fueron preparados a partir del precursor de películas inorgánicas TEOS, mientras que como precursor de películas orgánicas se empleó GPTMS. Con base en las investigaciones realizadas por Contreras *et al.* (2015) se fijaron las proporciones molares de TEOS/GPTMS en 3:1 utilizando etanol como solvente en una relación ETOH/GPTMS 20:1. Posteriormente, se adicionó ácido nítrico diluido (0,1M) en relación HNO₃/GPTMS de 7,5:1, como iniciador de las reacciones de hidrólisis y condensación. Los soles preparados bajo estas condiciones se denominaron soles híbridos GT, y fueron empleados para el recubrimiento barrera. A partir de estos, se prepararon soles híbridos con incorporación de sales de calcio (GTCa), para los cuales se utilizó nitrato de calcio tetrahidratado Ca(NO₃)₂•4H₂O y se adicionó en dos porcentajes molares 7,5 y 15%, en ambos casos con respecto a los precursores. Estos últimos soles se emplearon para el desarrollo de los recubrimientos biomiméticos superficiales. Para todos los soles se establecieron como tiempos de hidrólisis y de envejecimiento 2 y 1 h, respectivamente.

Con objeto de estudiar el proceso de hidrólisis y condensación se llevó a cabo la caracterización

TABLA 1. Composición nominal en % en peso de la aleación Elektron 21

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

reológica empleando un reómetro rotacional Haake RS50 y se determinó el pH de los soles.

2.3. Síntesis de los recubrimientos híbridos multicapa

Previo a la deposición de los soles fue necesaria la preparación del sustrato. Para ello las muestras de la aleación base se desbastaron con papel de SiC hasta una granulometría P1200 y posteriormente, se limpiaron con etanol y se secaron con aire comprimido. Para la obtención de los recubrimientos multicapa se empleó la técnica “dip-coating”. En el caso de la deposición de las películas GT, las muestras fueron sumergidas verticalmente en los soles a una velocidad de 22 cm.min⁻¹ con un tiempo de inmersión en el sol de 10 s. Posteriormente, las muestras fueron extraídas a la misma velocidad empleada en la inmersión. A continuación se repitió el procedimiento para depositar el recubrimiento GTCa a una velocidad de inmersión de 32 cm.min⁻¹ con un secado entre capas de 30 min a temperatura ambiente (20 °C aproximadamente). Finalmente, se realizó un tratamiento térmico de curado a 120 °C por 12 h. Como variable se estudió la influencia de la temperatura entre 20 y 60 °C sobre la solubilidad de la sal de calcio en los soles GTCa y su relación con las características morfológicas del recubrimiento.

2.4. Caracterización de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante MEB-EDX empleando el mismo equipo descrito en la sección 2.1, mientras que los espesores se determinaron mediante el perfilómetro Talystep-Taylor-Hobson.

2.5. Evaluación de la resistencia a la corrosión

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

Estos ensayos se realizaron empleando un potenciostato VMP3 Biologic Science Instrument. Se utilizó una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de calomelanos saturado, el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar. Las muestras se sumergieron en solución Hank a 37±3 °C, que simula los fluidos fisiológicos.

2.5.1. Ensayos de polarización potenciodinámica

Para el ensayo de polarización potenciodinámica se llevó a cabo un barrido de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV.s⁻¹ y una densidad de corriente límite de

1 mA.cm⁻². A través del estudio de las curvas de polarización se pudieron determinar los parámetros de interés característicos del proceso de corrosión como potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

2.5.2. Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

Para este ensayo se seleccionó un rango de frecuencias entre 300 KHz y 0,01 Hz con una amplitud de 10 mV y se determinó el OCP entre cada ensayo de impedancia para verificar la estabilidad del mismo. Los ensayos se realizaron a diferentes tiempos hasta aproximadamente 12 h de inmersión.

2.6. Evaluación de la bioactividad

Para evaluar la bioactividad de los recubrimientos se analizó la precipitación de fosfatos cálcicos en la superficie. Se sumergieron muestras de los diferentes recubrimientos en recipientes cerrados en 100 ml de solución y se realizó un ensayo de inmersión en solución Hank a 37 ± 3 °C por tres semanas (Kokubo y Takadama, 2006). Transcurrido dicho tiempo, las muestras se retiraron y se lavaron con agua destilada. Posteriormente, se analizaron mediante MEB-EDX y espectroscopía Raman empleando un equipo Raman confocal WITec acoplado a un microscopio de fuerza atómica. El área aproximada de exposición de las muestras frente al medio de ensayo fue de 1 cm².

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización microestructural del material base

En la Fig. 1 se muestran las micrografías electrónicas de la aleación de magnesio Elektron 21, donde se observa una microestructura constituida por la fase α -Mg y la fase intermetálica $\text{Mg}_{12}(\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x})$,

Fig. 1a. También se observa la presencia de dos tipos de precipitados dispersos en la matriz de la aleación, Fig. 1b: i) precipitados globulares ricos en Zr y ii) una fase acicular compuesta por Zn y Zr, que mejoran las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de la aleación (Kielbus, 2007; Murillo-Gutiérrez *et al.*, 2014).

3.2. Caracterización de los soles y recubrimientos barrera (GT) y dopados (GTCa)

Los soles GT fueron soles estables que presentaron valores de pH de 5 y de viscosidad de $3,16 \times 10^{-3}$ Pa·s, que fueron registrados antes de su deposición. En la Fig. 2a se presenta la micrografía electrónica del recubrimiento, donde se puede observar una morfología homogénea, sin porosidad ni agrietamiento aparente. Los valores de espesor medidos oscilaron alrededor de 1 μm .

En cuanto a los soles GTCa, es importante aclarar que la incorporación de nitrato de calcio aumentó el valor de la viscosidad afectando la estabilidad del sol, haciendo que éste gelificara más rápidamente. Por tanto, buscando obtener recubrimientos con morfología homogénea y sin agrietamiento se modificaron las proporciones de etanol y ácido nítrico, teniendo en cuenta que al aumentar la proporción de etanol o disminuir la proporción de ácido nítrico se presentaba una disminución en el valor de la viscosidad del sol. Las proporciones molares empleadas para la preparación de los soles dopados, los valores de viscosidad del sol y de espesor de los recubrimientos, se presentan en la Tabla 2. Cabe resaltar, que los valores de pH en todos los casos se mantuvieron en 5.

En el análisis MEB-EDX que se presenta en la Fig. 2b, se observa que los soles GTCa 7,5% a temperatura ambiente generaron recubrimientos con elevada porosidad. Dicha porosidad fue atribuida a la presencia de partículas de calcio en el recubrimiento (Fig. 2c) con cerca de 5 μm de diámetro, indicando que la sal no se solubilizó completamente

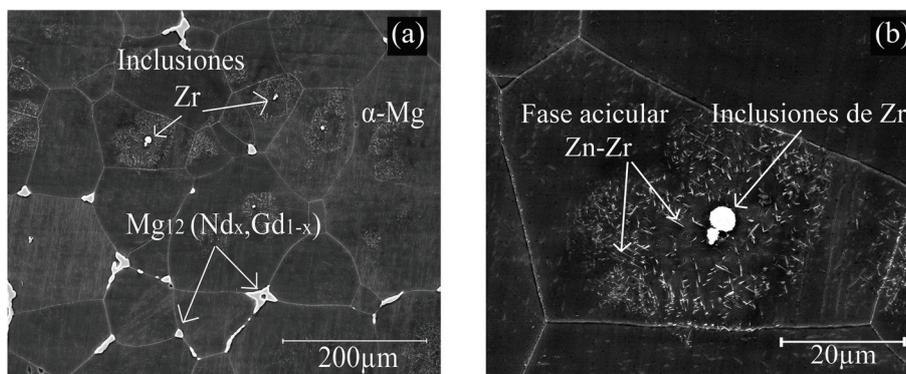


FIGURA 1. Micrografía electrónica de barrido de la aleación Elektron 21: a) vista general y b) detalle.

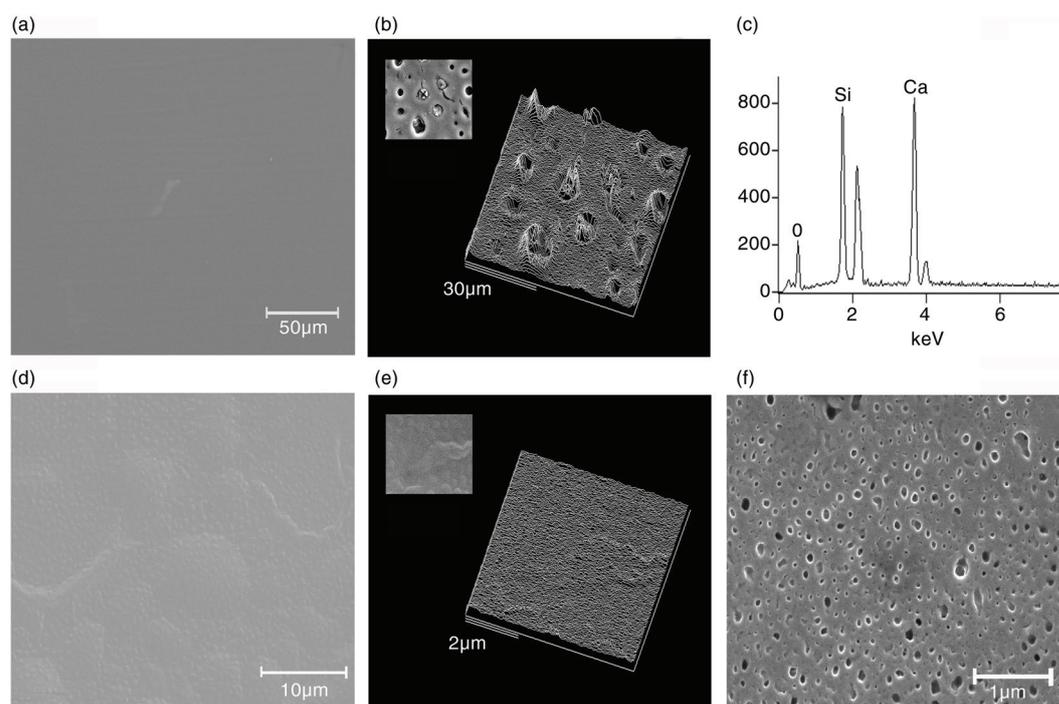
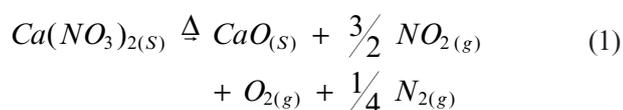


FIGURA 2. Análisis MEB-EDX de los recubrimientos a partir de soles: a) GT, b-c) GTCa 7,5% a temperatura ambiente, d-e) GTCa 7,5% a 50 °C y f) GTCa 15% a 50 °C.

TABLA 2. Resultados de caracterización de los soles para diferentes proporciones molares respecto al GPTMS y espesor de los recubrimientos obtenidos

Soles	EtOH	HNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Viscosidad (Pa·S)	Estabilidad del sol	Espesor (μm)
GT	20	7,5	0	$3,16 \times 10^{-3} \pm 0,01$	Estable	$1,02 \pm 0,06$
GTCa 7,5%	15	7,5	0,8	$5,35 \times 10^{-3} \pm 0,01$	Estable	$1,62 \pm 0,06$
GTCa 15%	30	5	1,6	$4,28 \times 10^{-3} \pm 0,01$	Estable	$1,42 \pm 0,03$

en el sol. Dicha postulación se basa en que las partículas de nitrato de calcio durante el tratamiento térmico de curado, podrían experimentar la siguiente reacción (Ettarh y Galwey, 1996):



La liberación de gases durante el tratamiento térmico puede ser la causante de la generación de poros en el recubrimiento. Sin embargo, el aumento de temperatura del sol contribuyó a una mayor solubilización del nitrato de calcio y, por ende, a una distribución más uniforme de calcio en el recubrimiento. En este sentido, los soles preparados a 50 °C permitieron la obtención de recubrimientos uniformes y homogéneos,

Figs. 2 (d-e). Por otro lado, un aumento de la temperatura por encima de 50 °C ocasionó una alta evaporación de solvente y por tanto, un aumento

rápido de la viscosidad del sol, lo que produjo recubrimientos con escasa adhesión. Es por ello que finalmente se seleccionó una temperatura de 50 °C como temperatura de trabajo.

Con relación al efecto de la adición de Ca(NO₃)₂, en la Fig. 2f se presenta la micrografía electrónica del recubrimiento GTCa 15% a 50 °C. El aumento de la temperatura no pareció solubilizar completamente las partículas de calcio. No obstante, el tamaño de poro fue notablemente menor que el presentado para una cantidad de calcio inferior a temperatura ambiente, Fig. 2b, obteniéndose poros con un diámetro inferior a 0,2 μm.

3.3. Evaluación de la resistencia a la corrosión

3.3.1. Ensayos de polarización potenciodinámica

En la Fig. 3 se muestran las curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y recubierta con la película GT y con el

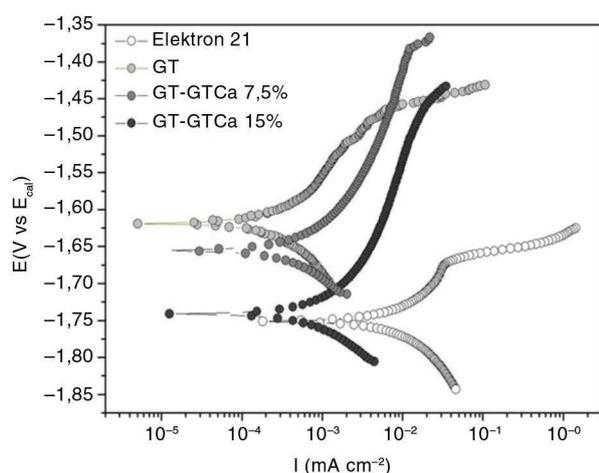


FIGURA 3. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y recubierta con los soles de estudio.

recubrimiento multicapa GT-GTCa para las dos proporciones de nitrato de calcio estudiado, después de 20 min de inmersión en solución Hank a 37 ± 3 °C. En general, los recubrimientos mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación base al disminuir la densidad de corriente de corrosión de $1,0 \times 10^{-2}$ mA·cm⁻² para la aleación base, hasta valores de $1,6 \times 10^{-4}$ mA·cm⁻² para la muestra con recubrimiento GT, y $3,4 \times 10^{-4}$ y $6,3 \times 10^{-4}$ mA·cm⁻² para las muestras con recubrimiento GT-GTCa con 7,5 y 15% de nitrato de calcio, respectivamente, lo que indica que las películas presentaron un buen carácter protector. No obstante, se observó un ligero aumento de la densidad de corriente de corrosión para los recubrimientos GT-GTCa, a la vez que el potencial de corrosión disminuye, hecho que puede ser asociado a la mayor actividad que confirió al recubrimiento la presencia de calcio.

3.3.2. Ensayos de impedancia electroquímica

Los diagramas de Bode de la aleación de magnesio Elektron 21 en función del tiempo de inmersión se muestran en las Figs. 4 (a-b). Se observa un pequeño incremento de los valores de impedancia total, alcanzando un valor de 1×10^4 ohm·cm² durante las primeras horas de inmersión, Fig. 4a; esto se debe probablemente a la formación de una capa de productos de corrosión, principalmente hidróxido de magnesio (Carboneras *et al.*, 2011). Por otro lado, en la Fig. 4b se pueden observar dos constantes de tiempo, la primera a frecuencias medias alrededor de 3×10^4 Hz asociada a la formación de productos de corrosión; y la segunda a bajas frecuencias alrededor de 30 Hz atribuida a la resistencia a la transferencia de carga. De igual manera, para los mayores tiempos de inmersión se aprecia un comportamiento inductivo a bajas frecuencias, que

puede estar relacionado con la adsorción-desorción de especies, tal como $\text{Mg}(\text{OH})_{\text{ads}}$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Así, la evolución de dichos puntos indica un incremento de la actividad de corrosión (Zomorodian *et al.*, 2012, Ascencio *et al.*, 2014).

Por otra parte, los espectros de impedancia de la aleación con recubrimiento GT y con posterior deposición del recubrimiento GTCa para diferentes porcentajes de calcio (7,5% y 15%) son presentados en las Figs. 4 (c-f). En este caso, se observa que el valor de impedancia total, para las dos concentraciones de calcio, se mantiene alrededor $1 \times 10^{6,5}$ ohm·cm², cerca de tres órdenes de magnitud mayor respecto al material base, Figs. 4 (c y e), debido al efecto protector que ofrece el recubrimiento. Además, en el caso del recubrimiento GT-GTCa 15% se observa que, a altas frecuencias, donde se aprecia el efecto del recubrimiento, el valor de la impedancia presenta un pequeño incremento con el tiempo de inmersión, Fig. 4e, lo que indica una modificación superficial del recubrimiento, posiblemente asociada a la formación de algún tipo de precipitado. Por otro lado, en las Figs. 4 (d y f) se pueden identificar tres constantes de tiempo; la primera se observa levemente a altas frecuencias (1×10^5 Hz) y la segunda alrededor de 2×10^3 Hz, que están relacionadas con la respuesta del recubrimiento GTCa y del recubrimiento GT, respectivamente. Finalmente, la tercera constante se encuentra alrededor de 100 Hz y se atribuye nuevamente a la resistencia a la transferencia de carga, lo que implica que hay zonas del sustrato que están expuestas al ataque del electrolito debido posiblemente a la presencia de defectos superficiales en los recubrimientos. De igual manera, se puede observar que los ángulos de fase asociados a esta constante de tiempo para el recubrimiento GT-GTCa 15% presentan menores valores que para el recubrimiento GT-GTCa 7,5%; hecho que puede estar relacionado con la mayor interacción del recubrimiento con el medio, debido a su mayor porosidad.

En la Fig. 5a se muestra el modelo de circuito equivalente empleado en la interpretación de los espectros obtenidos para el material base, así como los parámetros determinados del ajuste de dicho modelo; en donde, R_s es la resistencia asociada al electrolito, que para los ajustes se fijó en 15 ohm·cm², teniendo en cuenta experimentos realizados previamente. Así mismo, R_{PCORR} y $\text{CPE}_{\text{PCORR}}$ están relacionados con la resistencia y la capacitancia no ideal asociados a los productos de corrosión, mientras R_{CT} y CPE_{DL} están relacionados con la transferencia de carga y los efectos de la doble capa electroquímica formada en la interfase metal/electrolito. Los resultados del ajuste de dichos parámetros se presentan en la Tabla 3, en donde se observa un aumento de R_{PCORR} con el tiempo de inmersión asociado a la acumulación de productos de corrosión en la superficie de la muestra. De igual manera, los valores de R_{CT} presentan un leve aumento debido

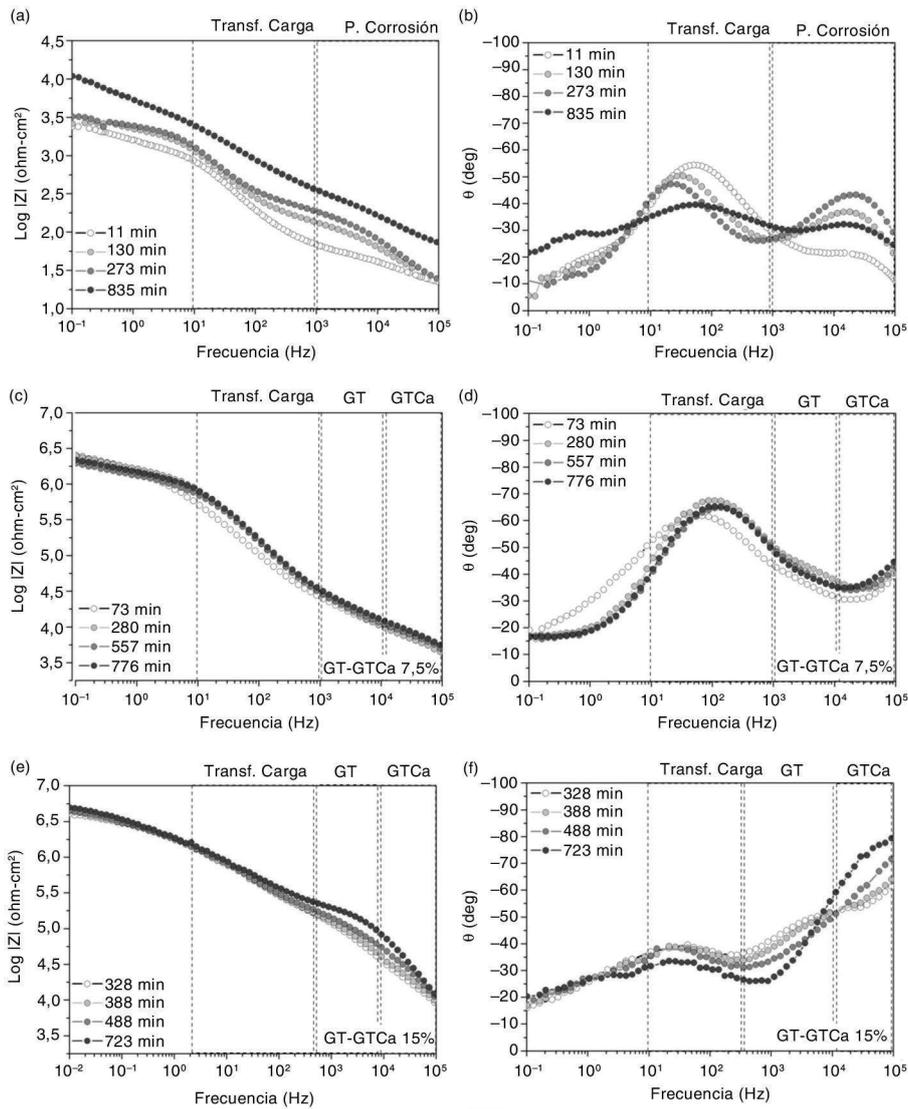


FIGURA 4. Diagramas de Bode de las muestras en función del tiempo de inmersión en solución Hank a 37 ± 3 °C: a) módulo de impedancia del material base, b) ángulo de fase del material base, c) módulo de impedancia GT-GTCa 7,5%, d) ángulo de fase GT-GTCa 7,5%, e) módulo de impedancia GT-GTCa 15% y f) ángulo de fase GT-GTCa 15%.

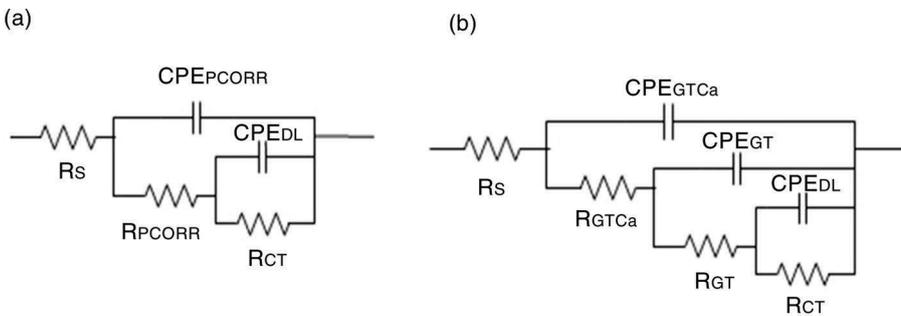


FIGURA 5. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de las curvas de impedancia: a) material base y b) material base recubierto con películas GT-GTCa.

TABLA 3. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base

Tiempo (min)	R_{PCORR} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{PCORR} ($F \cdot cm^{-2}$)	R_{CT} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{DL} ($F \cdot cm^{-2}$)
11	77	$8,5 \times 10^{-7}$	1531	$6,6 \times 10^{-6}$
130	90	$2,2 \times 10^{-6}$	1935	$4,1 \times 10^{-7}$
273	136	$1,3 \times 10^{-6}$	2026	$3,5 \times 10^{-7}$
835	508	$1,4 \times 10^{-4}$	10573	$2,6 \times 10^{-9}$

TABLA 4. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión para la aleación base recubierta

	T (min)	R_{GTCa} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{GTCa} ($F \cdot cm^{-2}$)	R_{GT} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{GT} ($F \cdot cm^{-2}$)	R_{CT} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{DL} ($F \cdot cm^{-2}$)
GT-GTCa 7,5%	73	17143	$3,5 \times 10^{-9}$	427587	$5,6 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-10}$
	280	21024	$1,0 \times 10^{-8}$	470891	$1,0 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$
	557	22317	$6,7 \times 10^{-9}$	528082	$1,3 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-8}$	$3,3 \times 10^{-7}$
	776	26354	$4,5 \times 10^{-9}$	541949	$1,2 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$
GT-GTCa 15%	160	2763	$2,0 \times 10^{-8}$	585516	$1,0 \times 10^{-9}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-8}$
	330	8604	$1,3 \times 10^{-8}$	659890	$1,5 \times 10^{-9}$	$5,2 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-9}$
	410	18302	$8,1 \times 10^{-10}$	676878	$1,2 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-7}$
	763	45738	$1,6 \times 10^{-9}$	892745	$4,7 \times 10^{-9}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-7}$

a que la acumulación de productos de corrosión puede retardar el avance de dicho proceso.

Con relación a los recubrimientos GT-GTCa, en la Fig. 5b se presenta el modelo de circuito equivalente empleado en la interpretación de los espectros, así como los parámetros determinados del ajuste de dicho modelo (Tabla 4). En este caso se adicionaron los parámetros R_{GT} y CPE_{GT} que representan la resistencia y la capacitancia no ideal asociados al recubrimiento GT; y R_{GTCa} y CPE_{GTCa} que representan la resistencia y la capacitancia no ideal asociados al recubrimiento GTCa. Se emplearon parámetros diferentes para los dos tipos de recubrimiento ya que la presencia del calcio en el sistema modifica la morfología de los recubrimientos GTCa, generando una respuesta diferente a la del recubrimiento GT. Los resultados del ajuste muestran que, en ambos casos, el recubrimiento GT brinda una buena protección del material base, ya que los valores asociados a R_{GT} permanecen casi constantes con el tiempo de inmersión. Con relación a los recubrimientos dopados, se observa que los valores de R_{GTCa} son menores que los valores de R_{GT} , debido a que presentan una menor resistencia a la transferencia de carga dada su porosidad, lo cual se hace más evidente para el recubrimiento GTCa 15%. Sin embargo, con el tiempo de inmersión se observa un aumento de R_{GTCa} , más evidente en el recubrimiento GTCa 15%, superando incluso, para altos tiempos de inmersión, la resistencia registrada para el recubrimiento con 7,5% Ca. Este hecho se asocia nuevamente a la formación de algún tipo de precipitado poco soluble en la superficie de la muestra.

3.4. Evaluación de la bioactividad

En la Fig. 6 se presentan las micrografías electrónicas y los espectros EDX de los recubrimientos GT-GTCa, después del ensayo de inmersión en solución Hank a $37 \pm 0,5$ °C. Después de tres semanas de inmersión, se observó la formación de productos de corrosión en la superficie del recubrimiento GT-GTCa 7,5% (Fig. 6a), correspondiente principalmente a óxidos/hidróxidos de magnesio. El análisis EDX, reveló la ausencia de fósforo y, por ende, se descartó la posibilidad de formación de algún tipo de apatita (Fig. 6b). Debido a lo anterior, se concluyó que estos recubrimientos no son bioactivos y, por esta razón, se descartó continuar con su caracterización.

Por otra parte, el análisis del recubrimiento GT-GTCa 15% después del mismo periodo de inmersión mostró también la formación de productos de corrosión sobre su superficie; sin embargo, en algunas zonas se observaron cristales precipitados con una morfología diferente de tipo laminar en forma de escama, característicos de las apatitas (Xin *et al.*, 2005) (Fig. 6c). Un análisis EDX sobre la superficie del recubrimiento, Fig. 6d, confirmó la presencia de Ca y P, por lo que existe la posibilidad de encontrar algún tipo de apatita sobre el recubrimiento. Este hecho corrobora el fenómeno presentado en los ensayos de impedancia electroquímica, en donde se observó un aumento en los valores de impedancia con el tiempo de inmersión que fue asociado a la formación de precipitados en la superficie de la muestra.

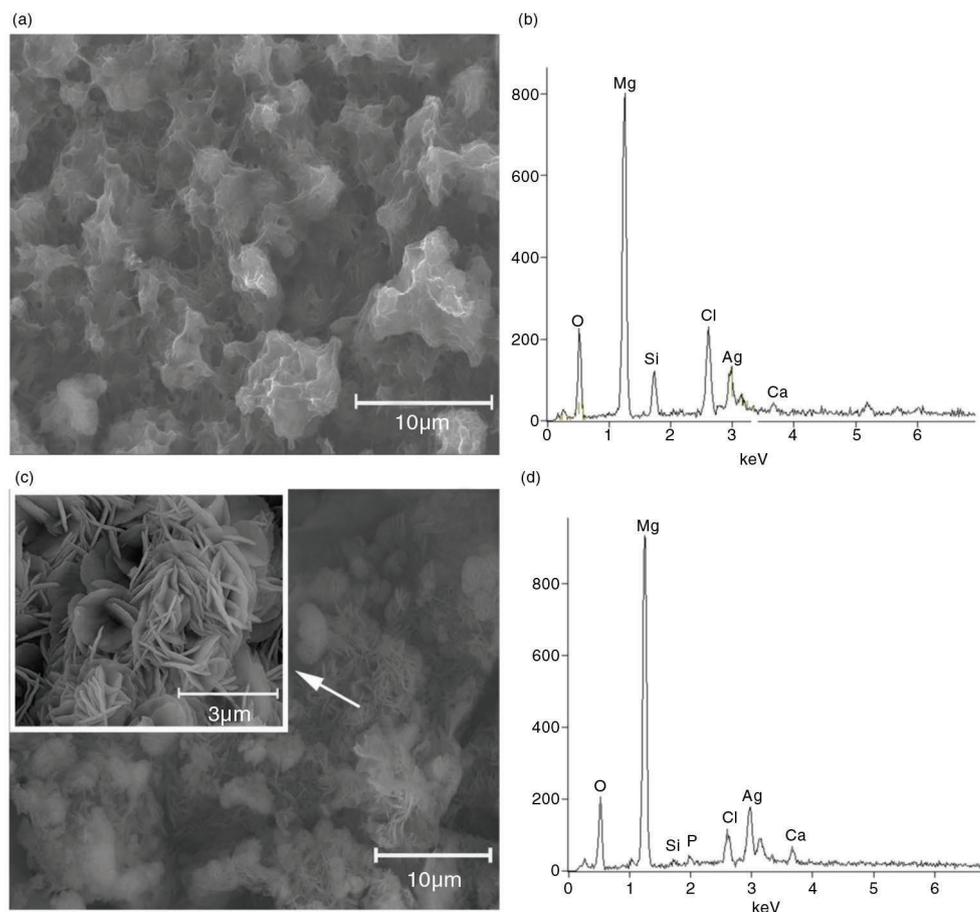


FIGURA 6. Análisis MEB-EDX de las muestras GT-GTCa después de 3 semanas de inmersión en solución Hank: a) Micrografía electrónica GT-GTCa 7,5%, b) análisis EDX de la muestra GT-GTCa 7,5%, c) Micrografías electrónicas GT-GT 15% Ca y d) análisis EDX de la muestra GT-GT 15% Ca.

Finalmente, para identificar claramente la presencia de apatitas y observar su distribución en la muestra se empleó espectroscopía Raman. La adquisición de los espectros se realizó mediante un barrido a lo largo de una línea perpendicular a la superficie de la muestra (contenida en el plano XZ). Se observaron 3 zonas claramente diferenciadas (Fig. 7a): una película externa (de color negro) formada por productos de corrosión, una película interna (de color rojo) correspondiente al recubrimiento sol-gel, y una película intermedia discontinua (de color azul). En la Fig. 7b se puede observar el espectro normalizado de esta última, donde se observan bandas características relacionadas con la presencia del grupo PO_4^{3-} , a 964 y 1090 cm^{-1} correspondientes a la tensión simétrica y asimétrica del enlace P-O, respectivamente; y las bandas a 595 cm^{-1} y a 430 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del enlace O-P-O (Carbajal *et al.*, 2014). Dichas bandas confirman la presencia de hidroxiapatita en la superficie de la muestra después de tres semanas de inmersión en solución Hank a $37 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$, indicativo de que el recubrimiento presenta carácter bioactivo.

4. DISCUSIÓN

En la Fig. 8 se propone un mecanismo de interacción entre la solución de estudio con los recubrimientos multicapa, que estuvieron constituidos por dos capas: i) una barrera, GT, que presentó una morfología homogénea y sin porosidad aparente con características protectoras frente al medio de estudio, y ii) otra constituida por el recubrimiento con diferentes incorporaciones de calcio GTCa. En el caso del recubrimiento GTCa 7,5%, éste presentó una morfología poco porosa, Fig. 8a, mientras que el recubrimiento GTCa 15% presentó una elevada porosidad, asociado a la mayor cantidad de calcio incorporado, Fig. 8b.

Esta porosidad influye sustancialmente en el grado de protección y el comportamiento bioactivo de los recubrimientos cuando entran en contacto con la solución SBF. En lo relacionado con el grado de protección, al incrementar el tiempo de inmersión de los recubrimientos en la solución éstos tienden a perder sus propiedades protectoras. Este efecto se ve más acentuado en los recubrimientos

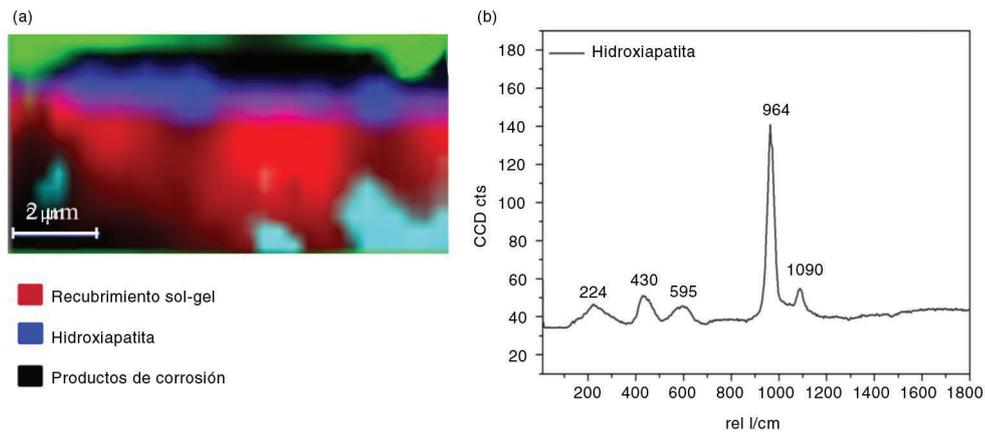


FIGURA 7. Espectro Raman: a) distribución y b) análisis detallado de la región espectral entre 0 y 1800 cm^{-1} .

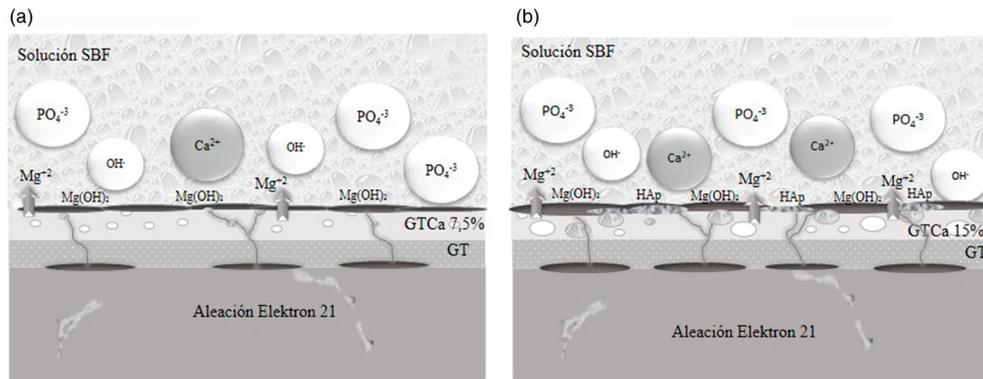


FIGURA 8. Mecanismo de interacción entre la solución de estudio y los recubrimientos: a) Recubrimiento GT-GTCa 7,5% Ca y b) Recubrimiento GT-GTCa 15% Ca.

con mayor porosidad (GTCa 15%), debido a que el mayor tamaño y número de poros favorece el ingreso del electrolito, que puede atravesar la capa barrera y llega hasta el material base dando lugar al proceso de corrosión.

Con relación al comportamiento bioactivo, la mayor porosidad y concentración de nitrato de calcio en los recubrimientos GT-GTCa 15%, parecen favorecer la interacción de los iones Ca^{2+} con los iones PO_4^{3-} disueltos en el medio, promoviendo la precipitación de apatitas a tiempos intermedios de inmersión, antes incluso de que el recubrimiento pierda sus propiedades protectoras y de origen a la corrosión del sustrato base.

5. CONCLUSIONES

En el presente estudio se desarrolló un sistema multicapa de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS/GPTMS con la finalidad de mejorar la resistencia la corrosión y la bioactividad de la aleación de magnesio Elektron 21, debido a su potencial

aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos, llegándose a las siguientes conclusiones:

La caracterización de los recubrimientos reveló que el recubrimiento GT presentó una morfología homogénea y sin signos de porosidad o agrietamiento a escala micrométrica; mientras que los recubrimientos con incorporación de sales de nitrato de calcio, GTCa, presentaron elevada porosidad, como consecuencia de la liberación de gases provenientes de la descomposición, durante el tratamiento de curado de las partículas de nitrato de calcio presentes en el recubrimiento y que no se llegaron a disolver en el sol. No obstante, un aumento en la temperatura del sol permitió aumentar la solubilidad de la sal reduciendo la cantidad y el tamaño de los poros.

Los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos mostraron que, en general, todos los recubrimientos aumentaron la resistencia a la corrosión del material base, obteniéndose menores intensidades de corrosión. Este hecho fue más evidente para el recubrimiento GT que mantuvo su grado de protección durante el tiempo de ensayo. Mientras,

para los recubrimientos multicapa GT-GTCa, el aumento de la concentración de calcio disminuyó sus características protectoras y presentaron una mayor interacción con la solución de estudio.

Finalmente, los análisis MEB-EDX y espectroscopía Raman confirmaron la formación de una película discontinua de hidroxiapatita en la superficie de la muestra GT-GTCa 15%, cuya formación se vio favorecida por la mayor cantidad de calcio incorporado en el recubrimiento y por la morfología porosa del mismo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación proporcionada por el CSIC a través del proyecto de Cooperación científica i-COOP+ 2014, Referencia COOPA20075. Asimismo, agradecen la colaboración de Miguel Gómez por su apoyo en el desarrollo experimental; a Mark Turski y Justyna Anwar por el suministro de la aleación.

REFERENCIAS

- Ascencio, M., Pegguleryuz, M., Omanovic, S. (2014). An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time. *Corros. Sci.* 87, 489–503. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.015>.
- Ballarre, J., Manjubala, I., Schreiner, W., Orellano, J., Fratzl, P., Ceré, S. (2010). Improving the osteointegration and bone-implant interface by incorporation of bioactive particles in sol-gel coatings of stainless steel implants. *Acta Biomater.* 6 (4), 1601–1609. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.015>.
- Carbajal, L., Serena, S., Caballero, A., Sainz, M.A., Detsch, R., Boccaccini, A.R. (2014). Role of ZnO additions on the β/α phase relation in TCP based materials: Phase stability, properties, dissolution and biological response. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (5), 1375–1385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.010>.
- Carboneras, M., García-Alonso, M.C., Escudero, M.L. (2011). Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. *Corros. Sci.* 53 (4), 1433–1439. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.014>.
- Chen, Q., Thouas, G. (2015). Metallic implant biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R.* 87, 1–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>.
- Contreras, G., Nieves, C., Remolina, E., Hernández, C., Liu, Z., Coy, A., Viejo, F. (2015). Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base: TEOS: GPTMS: APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto AA2124-T4/25%SiCp. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 35 (2), 222–236.
- Díaz, U., Cantín, A., García, T., Corma, A. (2008). Layered hybrid materials with nanotechnological applications: use of disilane precursors as pillaring agents. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174, 337–340. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80211-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80211-X).
- Dorozhkin, S. (2014). Calcium orthophosphate coatings in magnesium and its biodegradable alloys. *Acta Biomater.* 10 (7), 2919–2934. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.026>.
- Ettarh, C., Galwey, A. (1996). A kinetic and mechanistic study of the thermal decomposition of calcium nitrate. *Thermochim. Acta* 288 (1–2), 203–219. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03052-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03052-3).
- Fan, W., Du, H., An, Y., Guo, C., Wei, Y., Hou, L. (2015). Fabrication and characterization of hydroxyapatite-methylcellulose composite coating on the surface of AZ31 magnesium alloy. *Mater. Lett.* 152, 32–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.068>.
- Fathi, M., Doostmohammadi, A. (2009). Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant. *J. Mater. Process. Tech.* 209 (3), 1385–1391. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprot.2008.03.051>.
- Gu, X., Zheng, Y., Cheng, Y., Zhong, S., Xi, T. (2009). In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials* 30 (4), 484–498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.10.021>.
- Han, Y., Taylor, A., Mantle, M., Knowles, K. (2007). Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials. *J. Non-Cryst. Solids* 353 (3), 313–320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.05.042>.
- Jones, J.R. (2013). Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomater.* 9 (1), 4457–4486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.023>.
- Kielbus, A. (2007). Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment. *JAMME* 20 (1–2), 127–130.
- Kokubo, T., Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials* 27 (15), 2907–2915. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- Liu, D-M., Yang, Q., Troczynski, T. (2002). Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials* 23 (3), 691–698. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00157-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00157-0).
- Maruyama, N., Mori, D., Hiromoto, S., Nakamura, M. (2011). Fatigue strength of 316L-type stainless steel in simulated body fluids. *Corros. Sci.* 53 (6), 2222–2227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.004>.
- Mohseni, E., Zalnezhad, E., Bushroa, A.R. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review. *Int. J. Adhes. Adhes.* 48, 238–257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>.
- Murillo-Gutiérrez, N.V., Ansart, F., Bonino, J-P., Kunst, S.R., Malfatti, C.F. (2014). Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Elektron 21 magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 309, 62–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.169>.
- Shadanbaz, S., Dias, G. (2012). Calcium phosphate coating on magnesium alloys for biomedical applications: A review. *Acta Biomater.* 8 (1), 20–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2011.10.016>.
- Sumita, M., Hanawa, T., Teoh, S.H. (2004). Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials: Review. *Mat. Sci. Eng. C-Biomim.* 24 (6–8), 753–760. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.030>.
- Tan, L., Wang, Q., Geng, F., Xi, X., Qiu, J., Yang, K. (2010). Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy. *T. Nonfer. Metal. Soc.* 20 (2), 648–654. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60555-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60555-9).
- Varela, J., Reyes-Cervantes, E., Rubio-Rosas, E. (2011). Crecimiento en fluidos fisiológico simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA-silice-CaO. *Superficies y Vascio* 24 (3), 92–95.
- Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K., Willumeit, R., Feyerabend, F. (2008). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Curr. Opin. Solid St. M.* 12 (5–6), 63–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>.
- Xin, R., Leng, Y., Chen, J., Zhang, Q. (2005). A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo. *Biomaterials* 26 (33), 6477–6486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.028>.
- Xin, Y., Hu, T., Chu, P.K. (2011). In vitro studies of biomedical magnesium alloys in simulated physiological environment: A review. *Acta Biomater.* 7 (4), 1452–1459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.004>.
- Zheng, S., Li, J. (2010). Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 54 (2), 174–187. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-010-2173-1>.
- Zomorodian, A., Brusciotti, F., Fernandes, A., Carmezim, M.J., Moura e Silva, T., Fernandes, J.C.S., Montemor, M.F. (2012). Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. *Surf. Coat. Tech.* 206 (21), 4368–4375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.061>.