



Dyna

ISSN: 0012-7353

dyna@unalmed.edu.co

Universidad Nacional de Colombia  
Colombia

MENDOZA, EMIGDIO; GARCÍA, CLAUDIA

Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte

Dyna, vol. 74, núm. 153, noviembre, 2007, pp. 101-110

Universidad Nacional de Colombia

Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49615314>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

# RECUBRIMIENTOS POR SOL-GEL SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE, REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

## SOL-GEL COATINGS DEPOSITED ON STAINLESS STEELS ALLOYS REVIEW

EMIGDIO MENDOZA

*Maestría en Física. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. ejmendoz@unalmed.edu.co*

CLAUDIA GARCÍA

*Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Escuela de Física. cpgarcia@unalmed.edu.co*

Recibido para revisar agosto 14 de 2006, aceptado febrero 09 de 2007, versión final mayo 04 de 2007

**RESUMEN:** En este trabajo se presenta una recopilación bibliográfica de los recubrimientos inorgánicos, híbridos, con partículas dispersas, depositados sobre aleaciones de acero inoxidable por medio de la técnica sol-gel. A partir de estos recubrimientos es posible la modificación de las propiedades superficiales de estas aleaciones metálicas, en busca de mejorar su resistencia química, además del grado de biocompatibilidad cuando están expuestas a ambientes fisiológicos.

**PALABRAS CLAVE:** Sol-Gel, Recubrimientos, Acero Inoxidable

**ABSTRACT :** This is a review paper of the inorganic, hybrid, and containing dispersed particles coatings, deposited on stainless steel alloys by means of the sol-gel technical. Starting from these coatings it is possible the modification of the surface properties of these metallic alloys, searching to improve their chemical resistance and the biocompatibility, when they are exposed to physiologic fluids.

**KEYWORDS :** Sol-Gel, Coatings, stainless steel

### 1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables austeníticos son ampliamente usados en la industria química y biomédica, especialmente en aplicaciones que involucran atmósferas corrosivas. El efecto corrosivo produce una fuerte degradación de estos materiales. La corrosión ocurre cuando se dan reacciones químicas entre la superficie del metal y el medio, promovidas por especies tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ , y  $\text{H}_2\text{O}$ , en adición al transporte de electrones [1, 2].

La resistencia a la corrosión es una propiedad necesaria en muchas aplicaciones. Algunos investigadores han estudiado el comportamiento de aceros en soluciones acuosas ácidas o básicas, buscando proteger estas aleaciones con distintos

tipos de recubrimientos que provean una barrera entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo [3-9]. En las últimas décadas, se ha incrementado el uso de capas protectoras. Tradicionalmente, 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 [2, 10-20].

Debido a la necesidad de materiales compatibles con los sistemas vivos, los derivados cerámicos de apatita se convirtieron en un atractivo campo de investigación, dada la similitud de esta fase mineral con la encontrada 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, 21-30]. De esta forma, prótesis metálicas recubiertas con vidrios y/o cerámicos bioactivos se constituyen en una alternativa para combinar resistencia mecánica y bioactividad, mediante el uso de diferentes técnicas para depositar el recubrimiento, tales como esmaltado [31], spray térmico [32], e hilado [33]. 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 [34].

Debido a que las técnicas convencionalmente utilizadas para depositar materiales cerámicos requieren de altas temperaturas, éstas pueden generar transformaciones de fase o precipitación de carburos sobre los sustratos metálicos, lo cual las hace, en algunos casos, inaplicables sobre aceros inoxidables. 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 deposición y sinterización de estos recubrimientos. En este trabajo se compilan los resultados de los trabajos que perfilan la técnica sol-gel, como una herramienta que ha logrado mejorar el comportamiento de los aceros inoxidables mediante la deposición de recubrimientos cerámicos y vítreos.

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. Los sistemas híbridos son obtenidos por la incorporación estructural de grupos orgánicos. La utilización de alcóxidos de silicio, tales como el metiltrietoxisilano (MTES) o tetraetilortosilicato (TEOS) en la solución precursora, es una manera simple de incorporar

grupos orgánicos en los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  [35]. Además también se está trabajando actualmente recubrimientos por sol-gel con partículas dispersas que modifican las características mecánicas y la reactividad de los recubrimientos protectores [20].

## 2. PRINCIPIOS BÁSICOS DEL SOL-GEL

Materiales inorgánicos no-metálicos como los vidrios y los cerámicos en general, son producidos a altas temperaturas. Una alternativa para obtener estos materiales es por medio de la técnica sol-gel [36], la cual consiste en la hidrólisis y condensación, originada a partir de precursores alcóxidos (compuesto órgano-metálico) para formar una red polimérica en estado vítreo que típicamente exhibe una estructura macro o mono porosa. Los materiales producidos por sol-gel son una alternativa para la aplicación de recubrimientos protectores, lo cual es posible por la alta adherencia de estos recubrimientos. Estas películas químicamente inertes pueden ser aplicadas sobre sustratos metálicos a temperatura ambiente o cercanas a ésta [1]. Para obtener materiales inorgánicos densos es necesario aplicar al recubrimiento un tratamiento térmico, que en el caso de los vidrios se realiza a temperaturas del orden de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) [36].

Dado que los precursores utilizados son compuestos híbridos con una parte orgánica y otra inorgánica, el componente orgánico pueden actuar como formador de red; por esta razón estos componentes deben ser polimerizables. Este proceso se realiza por medio de una reacción de polimerización, adición, o policondensación. Por lo tanto, es posible la introducción de una red polimérica orgánica dentro de una red polimérica de óxidos metálicos. En algunos casos los componentes orgánicos pueden actuar como modificadores de red, actuando como impedimento en los enlaces del átomo inorgánico, esto significa que las propiedades pueden ser predeterminadas. El efecto de las interconexiones lleva a la obtención de productos densos sin necesidad de utilizar altas temperaturas de tratamientos térmicos. La naturaleza de los grupos orgánicos juega un

papel importante, ya que mientras grupos  $-C_6H_5$  son termoplásticos y solubles en muchos solventes orgánicos, el  $-CH_3$  no es termoplástico ni soluble [36].

En los materiales cerámicos modificados orgánicamente los cuales son híbridos orgánicos-inorgánicos mezclados como sistemas poliméricos, los componentes inorgánicos tienden a impartir durabilidad, resistencia al rayado, y mejoran la adhesión a sustratos metálicos, mientras que los componentes orgánicos contribuyen a incrementar la densidad, la flexibilidad, y compatibilidad funcional con otros sistemas poliméricos orgánicos [1, 36].

La película de sol puede ser aplicada por procesos como inmersión-extracción [37] e hilado [33]. Estos métodos de aplicación producen generalmente películas de espesores submicrométricos. El espesor se controla por la velocidad de extracción o hilado respectivamente. También es posible la aplicación de recubrimientos multicapas, repitiendo el proceso realizado para la aplicación de una monocapa en un sustrato con una o varias capas previamente depositadas. Se han obtenido recubrimientos de diferentes composiciones con espesores entre 0.02 y  $1\mu m$  [1]. El espesor de los recubrimientos depende de factores tales como la concentración de material sólido en el sol, la temperatura de densificación del gel, además de la composición química de los precursores utilizados en la preparación del sol.

La amplia variedad de precursores alcóxidos comercialmente disponibles permite la preparación de numerosas combinaciones y así producir óxidos de materiales simples o multicomponentes, los cuales pueden ser aplicados por la técnica sol-gel sobre sustratos metálicos y de esta forma obtener películas protectoras que sirvan como barrera contra la difusión de especies iónicas, tales como  $Cl^-$  y  $O^{2-}$  que inician la corrosión, disminuyendo así la velocidad de deterioro del sustrato metálico.

### 3. RECUBRIMIENTOS POR SOL-GEL DEPOSITADOS SOBRE ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS

En busca de mejorar las propiedades superficiales de los aceros inoxidable se han depositado una amplia variedad de recubrimientos usando la técnica sol-gel [27, 34, 35], pero en este caso hablaremos básicamente de recubrimientos protectores contra la corrosión en atmósferas corrosivas, y recubrimientos para aplicaciones biomédicas.

Recubrimientos protectores contra la corrosión en atmósferas corrosivas.

La optimización del comportamiento de los aceros inoxidable en cuanto a la corrosión, se ha logrado depositando diferentes tipos de recubrimientos cerámicos e híbridos, los cuales buscan actuar como una barrera física contra la corrosión en húmedo y en seco [5, 15]. Para evaluar cual es el efecto del recubrimiento, los diferentes autores caracterizan las películas depositadas, a partir de ensayos electroquímicos a diferentes temperaturas y en distintos medios de ataque. Además evalúan su morfología e integridad por medio de distintas técnicas de caracterización.

Películas delgadas de  $ZrO_2$ , han mostrado buena resistencia a la corrosión cuando son atacadas con  $H_2SO_4$  a diferentes temperaturas. Estos recubrimientos se depositan por inmersión-extracción a una velocidad constante de 10 cm/min, y se obtienen a partir de Isopropóxido de zirconio  $[Zr(OC_3H_7)_4]$ , isopropanol ( $C_3H_7OH$ ), ácido acético ( $CH_3COOH$ ), en presencia de radiación ultrasónica a 20KHz [10, 13, 16, 38, 39]. Las películas de gel se sinterizan a temperaturas que alcanzan los  $900^\circ C$ , obteniéndose espesores entre 35 y 55 nm, que exhiben una relación lineal con respecto a la concentración de  $ZrO_2$  en la solución inicial. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, una delgada capa de  $CrO_2$  crece en la interfase metal-recubrimiento, lo cual promueve el fisuramiento y la delaminación de la película aplicada. Además, espesores de monocapas superiores a 40 nm superan el espesor crítico, incrementando el número de

defectos. La adición de polietilenglicol a la solución de alcóxidos, aumenta significativamente el valor del espesor crítico [10, 16, 37, 38].

Con el fin de mejorar las propiedades de los recubrimientos de zirconio, se mezclan el alcóxido de zirconio y de cerio en la solución precursora, lo cual mejora las propiedades finales del recubrimiento, dado que el coeficiente de expansión térmica y el módulo elástico de este tipo de recubrimiento es similar al del acero inoxidable [16, 40], disminuyendo el fisuramiento de la película cerámica, durante el tratamiento térmico. Este sol se prepara mezclando tetrabutoxido de zirconio y 2,4-pentanodiolato de cerio, diluidos en etanol. Las capas son depositadas por inmersión-extracción a una velocidad de 18cm/min, y luego sinterizadas a 500°C por una hora, obteniéndose así películas con espesores entre 0.2 y 1µm. La resistencia a la corrosión de estos recubrimientos mostró buenos resultados al ser evaluados en HCl, a una temperatura de 750°C, pero se observó la formación de óxidos de hierro y cromo en la interfase metal-recubrimiento después de los ensayos electroquímicos [15, 16].

La incorporación de  $Y_2O_3$  en recubrimientos de  $ZrO_2$  mejora el comportamiento en cuanto a la resistencia a la corrosión, debido a la fuerte afinidad del  $Y_2O_3$  por el oxígeno, suprimiendo la oxidación del sustrato metálico, ya que los iones de  $Y^{3+}$  atrapan los átomos de oxígeno que están en contacto con la superficie del recubrimiento [14, 41].

Otra forma de mejorar el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de  $ZrO_2$  es la obtención de híbridos orgánicos-inorgánicos por medio de la adición de PMMA diluido en acetona. Para la deposición de estos recubrimientos se utilizan temperaturas de sinterización de 200°C, con lo cual se obtienen recubrimientos que mejoran en gran medida la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. La desventaja de este tipo de recubrimientos es la disminución en la adhesión entre el sustrato y la película protectora [17].

Recubrimientos amorfos de  $SiO_2$  obtenidos a partir de TEOS disuelto en etanol y catalizado con ácido acético, mezclados por medio de ultrasonido a 20KHz, se depositan por inmersión-extracción a una velocidad de 10cm/min. La película de gel se trata térmicamente a 600°C y 800°C, obteniendo así recubrimientos densos y adherentes, con un espesor aproximado de 0.4 µm para las películas tratadas a 800°C. Análisis de DRX y SEM mostraron la formación de  $Cr_2O_3$  al calentar a 800°C durante 2 horas al acero desnudo, mientras que esta fase no se formó con el material recubierto. A esta temperatura, la sílice continúa en estado amorfo. El incremento de grietas cuando se aumenta la temperatura o el tiempo de tratamiento térmico, está relacionado con la formación de  $CrO_2$  en la interfase metal-recubrimiento. Las medidas potenciodinámicas determinaron que a medida que mejoraba la densificación del recubrimiento mejoraba la resistencia a la corrosión de la muestra [12, 42, 43].

Otro tipo de recubrimientos silíceos sobre sustratos preoxidados a 350°C se obtienen mediante la mezcla de TEOS, etanol, agua destilada, usando ácido nítrico y acético como catalizadores. La sinterización de estas capas se efectúa a 500°C durante una hora, obteniéndose espesores de 200nm. La deposición de multicapas, se realiza repitiendo sucesivamente el proceso. Las muestras desnudas, con monocapas, y multicapas, al ser atacadas en un ambiente corrosivo a 400, 500, 550, y 600°C por 20 horas en una atmósfera oxidante, manifiestan velocidades de corrosión más altas que las muestras recubiertas con  $SiO_2$ , las cuales exhiben mejor resistencia a la corrosión [2]. Inesperadamente las muestras con monocapas de sílice exhiben mayor resistencia a la corrosión que los recubrimientos multicapas, esto se debe principalmente a la diferencia de coeficientes de dilatación térmica entre el metal y el recubrimiento que genera la propagación de las grietas que se crean durante la sinterización [2].

Recubrimientos de  $TiO_2-SiO_2$  obtenidos a partir de alcóxidos de  $Ti(OC_2H_5)_4$  y  $Si(OC_2H_5)_4$ , disueltos en etanol y catalizados con ácido acético, aplicando sonocatálisis a 20kHz, son

depositadas por inmersión-extracción a una velocidad de 10cm/min. La película se sinteriza a 800°C en tiempos de 2 a 10 horas. Estos recubrimientos se evalúan en atmósfera oxidante y en ácido sulfúrico, después de varios tratamientos térmicos. Los resultados muestran que los recubrimientos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , con espesores entre 0.4 y 0.9 $\mu\text{m}$  disminuyen la corrosión. La formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cúbico y hexagonal sobre los sustratos desnudos, tratados térmicamente es responsable de la degradación del recubrimiento [11, 13].

Análisis de la resistencia a la corrosión mediante métodos de polarización potenciodinámica en  $\text{NaCl}$  acuoso al 3% y en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 15%, de recubrimientos por sol-gel de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre acero inoxidable, muestran que recubrimientos con espesores entre 0.4 a 0.6 $\mu\text{m}$ , obtenidos a partir de la síntesis de sec-butilato de alúmina y etanol en presencia de ultrasonido a 20KHz y tratados térmicamente a 800°C, mejoran significativamente la resistencia a la corrosión del metal base. Al incrementar la temperatura de tratamiento térmico necesaria en la densificación, aumenta la velocidad de corrosión debido a la precipitación de carburos de cromo en la interfase metal-cerámico, que fisura el recubrimiento [13, 44].

La obtención de recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos de sílice se realiza a partir de la mezcla de TEOS y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), los cuales son depositados por inmersión-extracción a una velocidad de 14cm/min. Este tipo de recubrimiento densifica a temperaturas de 300°C, obteniéndose espesores de capa entre 0.2 y 0.3 $\mu\text{m}$ . Al evaluarse la resistencia a la corrosión en  $\text{NaCl}$  acuoso, se observó un buen comportamiento de la capa como barrera física contra la transferencia de especies iónicas, que promueven la corrosión del sustrato, además de aumentar la flexibilidad y mantener la adherencia de la película [45].

Recubrimientos para aplicaciones biomédicas:

Dado la necesidad de mejorar las propiedades superficiales de las aleaciones metálicas en contacto con tejidos vivos, se han producido

diferentes tipos de recubrimientos en busca de este objetivo:

Capas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  se depositaron sobre acero inoxidable por medio de inmersión-extracción, a una velocidad de salida entre 10 y 40 cm/min. Se prepararon estas capas por medio de catálisis ácida, una primera solución con TEOS, una segunda mezclando TEOS y MTES [20, 34], y una tercera a partir de TEOS, trietilfosfato ( $\text{PO}(\text{OEt})_3$ ) y metoxietoxido de calcio. Las capas de  $\text{SiO}_2$ , proveen una barrera capaz de reducir la difusión del  $\text{Fe}^{3+}$  hacia la superficie y el ataque del medio fisiológico al sustrato metálico, mientras la superficie bioactiva se logra mediante la deposición de  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  sobre la capa de sílice. La densificación a 500°C durante una hora, permite obtener recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  con espesores entre 140 y 1400nm, y para la capa bioactiva de 400nm. En todos los casos los valores de impedancia son altos, lo que garantiza una velocidad de corrosión insignificante para el material base, y se observó que los recubrimientos con espesores de 600 y 1400 nm presentan mayores módulos de impedancia. Entre mayor es el espesor de la capa, mayor es la barrera a la difusión de  $\text{Fe}^{3+}$ . La evaluación de la bioactividad de los recubrimientos de sílice en fluido fisiológico simulado (SBF) dio resultados negativos [34].

Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico ( $\text{SiO}_2\text{-CH}_3$ ), aplicado por inmersión-extracción a una velocidad de 27cm/min, usando como fuente de  $\text{SiO}_2$ , MTES y TEOS, catalizados con ácido clorhídrico (0.1M) y ácido acético, sinterizados a 400 y 550°C durante 30 minutos, permiten obtener capas con espesores entre 1.2 y 0.7 $\mu\text{m}$  respectivamente. La presencia de grupos  $\text{CH}_3$ , se evidencia por FTIR para los recubrimientos tratados a 400°C, mientras que en los recubrimientos tratados a 550° las capas son completamente inorgánicas. La resistencia a la corrosión en SBF es similar para los recubrimientos híbridos e inorgánicos, asegurando así una excelente protección contra la corrosión, comparado con las muestras sin recubrir. Los recubrimientos híbridos generaron alta flexibilidad, evidenciada por el bajo grado de desprendimiento de este recubrimiento durante los ensayos. Los recubrimientos híbridos

e inorgánicos no revelan muestras de bioactividad después de largos tiempos de inmersión en SBF, ya que no se observó la deposición de una fase apatítica. Estos recubrimientos híbridos se perfilan como una buena alternativa para aplicaciones en las cuales se requiera alta protección frente a la corrosión y no se requiera bioactividad [35].

Una alternativa para bioactivar recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  es el uso de partículas de vidrio bioactivo y vitrocerámicos de la familia  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  e hidroxiapatita, dispersas en un sol de  $\text{SiO}_2$ . La deposición de estos recubrimientos se realiza por inmersión-extracción a una velocidad de 4cm/min, y posteriormente se densifica a 450°C durante 30 minutos, obteniendo monocapas con diferentes tipos de partículas y dobles capas compuestas por una capa de  $\text{SiO}_2$  superpuesta por otra de la misma composición conteniendo partículas dispersas. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante ensayos electroquímicos en fluido fisiológico simulado (SBF). Los recubrimientos monocapa se degradaron con el tiempo de exposición, mientras que los doble capa conservaron su carácter protector. La degradación de los recubrimientos monocapa con partículas se explicó a través de la aparición de defectos, causados por la disolución de las partículas promoviendo la corrosión localizada del metal. Los recubrimientos doble capa que contienen partículas de vitrocerámico, mostraron el mejor comportamiento protector por medio del bloqueo de los poros, debido a la deposición de hidroxiapatita, como resultado de la reacción entre las partículas y la solución, a pesar de que los tres tipos de partículas mostraron signos de bioactividad [20].

Se desarrollaron recubrimientos de  $\text{ZrO}_2$  por inmersión-extracción a una velocidad de 10cm/min, y densificados a 600°C durante 2 horas, permitiendo obtener capas de espesores entre 0.5 y 1µm, dependiendo del número de capas aplicadas. Los recubrimientos se sometieron a ensayos electroquímicos en una solución Ringer bajo condiciones de temperatura y pH fisiológicos, mostrando un buen comportamiento barrera contra la corrosión sin exhibir comportamiento bioactivo. Análisis

termo-gravimétricos (TGA) y térmico-diferencial (DTA) revelaron la evolución de las reacciones de hidrólisis, condensación, formación de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal y liberación de humedad durante el tratamiento térmico, mientras ensayos DRX posteriores al tratamiento mostraron que no ocurre oxidación en interfase metal-recubrimiento [39].

Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable cuando está en contacto con fluidos fisiológicos, se aplican recubrimientos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtenidos a partir de isopropóxido de aluminio [46, 47], depositados por inmersión-extracción y sinterizados a temperaturas entre 500 y 800°C. Los recubrimientos resultantes son amorfos con espesores entre 2 y 3µm. Al evaluar este tipo de recubrimientos por medio de técnicas electroquímicas en una solución Ringer, se encontró que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico disminuye la resistencia a la corrosión, ya que aumenta la presencia de defectos en la capa protectora [18].

Otro tipo de recubrimiento utilizado para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables, es el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [48], el cual es preparado a partir de tetra-n-butil titanato, catalizado con etilacetato y disuelto en etanol. Estos recubrimientos son preparados por inmersión-extracción a 0.5cm/min y sinterizados a 450°C. Bajo estas condiciones de síntesis las capas se encuentran libres de defectos y con espesores de 0.5µm aproximadamente. Ensayos electroquímicos realizados en solución Ringer mostraron un buen comportamiento de las capas de  $\text{TiO}_2$  como barrera contra la corrosión [49]. Dado que la adherencia es importante en la fabricación de películas, una forma de aumentar esta propiedad para los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ , es por medio de la adición de dietilenglicol al sol de titanio [50].

En busca de obtener excelentes propiedades bioactivas se han desarrollado recubrimientos de hidroxiapatita (HAp) por sol-gel, sintetizados a partir de trietilfosfato y nitrato de calcio, los cuales son disueltos en agua pura o una mezcla de anhídrido de etanol y agua [51]. Para mejorar la adhesión de los recubrimientos se realiza un proceso de sandblasting, generando una rugosidad superficial de 3µm sobre los sustratos.

Para depositar los recubrimientos, se realiza la inmersión de los sustratos en el sol y posterior extracción de estos a una velocidad de 5 cm/min. La sinterización de estas capas de HAp, es realizada a temperaturas entre 375 y 500°C, obteniendo recubrimientos con 0.6µm de espesor. El aumento de la temperatura de tratamiento térmico mejora el grado de cristalinidad pero genera la formación de microgrietas en la película [52]. Las pruebas de adhesión mostraron que la eficiencia de estos recubrimientos es superior a la obtenida al depositar HAp sobre acero inoxidable por medio de spray térmico [53, 54]. Estas capas aumentan la resistencia a la corrosión de los sustratos de acero inoxidable.

#### 4. EPÍLOGO

La técnica de deposición por inmersión-extracción es la más frecuentemente utilizada para realizar recubrimientos por sol-gel. Por medio de esta técnica es posible controlar el espesor de las capas depositadas, variando la velocidad de extracción. Durante la preparación de los soles es muy utilizado el ultrasonido como una forma de activación y homogenización. Un punto crítico en la producción de los recubrimientos es el espesor, debido a que al aumentar éste, se incrementa el número de defectos durante el tratamiento de densificación, ya que los cambios volumétricos asociados son mayores. La incorporación de compuestos

orgánicos en los recubrimientos permite aumentar los espesores de las capas y disminuyen las temperaturas necesarias para que se dé la densificación del recubrimiento, pero disminuyen la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.

La presencia de óxidos producidos en la interfase metal-recubrimiento es crítica ya que éstos generan esfuerzos en la interfase que promueven la formación de microgrietas. El número de defectos o microgrietas se incrementa con la temperatura de tratamiento térmico, y estas irregularidades en la capa protectora inician la difusión de especies iónicas, que al entrar en contacto con el material base generan la formación de óxidos que ocasionan el desprendimiento del recubrimiento. Algunas mezclas de óxidos permiten variar el coeficiente de expansión térmica de las capas protectoras de tal forma que se minimicen los esfuerzos residuales durante el tratamiento térmico de densificación. La tabla 1 resume algunas características de recubrimientos depositados por sol-gel.

Dado que ciertas composiciones de los recubrimientos producidos por sol-gel son poco o nada bioactivas, es viable la utilización de partículas que permitan una mejor interacción entre el recubrimiento y los ambientes fisiológicos, promoviendo una formación de capas bioactivas cuando se dan las reacciones de intercambio iónico entre el material de implante y los fluidos fisiológicos.

**Tabla 1.** Recubrimientos depositados por Sol-gel, sobre acero inoxidable.  
**Table 1.** Sol-Gel coatings on stainless steel.

Composición	Tratamiento térmico	Espesor	Procedimiento de ensayo	Referencias
ZrO <sub>2</sub>	(700-800)°C	(35-55)n m-	SEM, Corrosión.	[10, 13, 39]
SiO <sub>2</sub>	(400-800)°C	(0,2-1,1)µm	SEM, IR, Corrosión.	[12, 35, 42]
TiO <sub>2</sub>	(450-700) °C	(0,3-0,5) µm	SEM, DRX, IR, Corrosión	[48, 49]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(500-850)°C	(2-3) µm	SEM, Corrosión	[18]
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	800°C	(0,4-0,9)µm	DRX, SEM, IR, Corrosión.	[11, 13]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	800°C	(0,4-0,6) µm	DRX, SEM, IR, Corrosión.	[13]
ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	500°C	150nm	DRX, TGA, SEM	[40]
ZrO <sub>2</sub> -PMMA	200°C	(5-75) µm	AFM, SEM, Corrosión	[17]
SiO <sub>2</sub> -Partículas	450°C	-----	SEM, Corrosión	[20]
HA	(300-400)°C	(0,2-0,3) µm	DRX, SEM, DTA,	[51]



## REFERENCIAS

- [1] METROKE, T.L., R.L. PARHILL, and E.T. KNOBBE, Pasivation of metal alloys using sol-gel derived materials - a review. *Progress in Organic Coatings*. 41: p. 233-238,2001
- [2] 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*. 70: p. 251-255,1995
- [3] OZYILMAZ, A.T., M. ERBIL, and B. YAZICI, The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions *Thin Solid Films* 496: p. 431-437,2006
- [4] NISHIMURA, T., et al., Effect of Co and Ni on the corrosion behavior of low alloy steels in wet/dry environments *Corrosion Science*. 42: p. 1611-1621,2000
- [5] CHEN, Y.Y., et al., Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions *Corrosion Science*. 47: p. 1001-1021,2005
- [6] SUEGAMAA, P.H., et al., Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl solution. *Corrosion Science* 47: p. 605-620 2005
- [7] TÜKEN, T., B. YAZICI, and M. ERBIL, A new multilayer coating for mild steel protection *Progress in Organic Coatings*. 50: p. 115-122,2004
- [8] YAGAN, A., N. ÖZÇİÇEK, and A. YILDIZ, Electropolymerization of poly(N-methylaniline) on mild steel: Synthesis, characterization and corrosion protection. *Electroanalytical Chemistry*. 578: p. 231-238,2005
- [9] ÖZYILMAZ, A.T., M. ERBIL, and B. YAZICI, Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 51: p. 47-54,2004
- [10] ATIK, M. and M.A. AEGERTER, Corrosion resistant sol-gel ZrO<sub>2</sub> coatings on stainless steel. *Non-Crystalline Solids*. 174 and 148: p. 813-819,1992
- [11] ATIK, M. and J. ZARZYCKI, Protective TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings on stainless steel sheets prepared by dip-coating. *Materials Science Letters*. 13: p. 1301-1304,1994
- [12] ATIK, M., et al., Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO<sub>2</sub> coatings. *Materials Science Letters*. 13: p. 1081-1085,1994
- [13] ATIK, M., et al., Sol-gel thin films for corrosion protection. *Ceramics International*. 21: p. 403-406,1995
- [14] MIYAZAWA, N., K. SUZUKI, and M.Y. WEY, Microstructure and oxidation-resistant property of sol-gel-derived ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared on austenitic stainless steel substrates. *American Ceramic Society*. 78: p. 347,1995
- [15] MAGGIO, R.D., et al., 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*. 268: p. 127-135,1996
- [16] MAGGIO, R.D., et al., ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Films as protective coatings against dry and wet corrosion of metallic alloys *Surface and Coatings Technology*. 89: p. 292-298,1997
- [17] MASSADDEQ, S.H., et al., Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic (ZrO<sub>2</sub>-PMMA) hybrid coating on stainless steel. *Non-Crystalline Solids*. 247: p. 164-170,1999
- [18] MASALSKI, J., et al., Improvement in corrosion resistance of the stainless steel by means of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films*. 349: p. 168-190,1999
- [19] MIYATA, N., et al., 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* 25: p. 1-7,2004

- [20] GARCIA, C., S. CERÉ, and A. DURÁN, Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L. *Non-Crystalline Solids*. 348: p. 218-224,2004
- [21] KOKUBO, T., H.M. KIM, and M. KAWASHITA, Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials* 24: p. 2161-2175,2003
- [22] HASTINGS, G.W., Biomedical engineering and materials for orthopaedic implants. *Phys E: Sci. Instrum.* 13: p. 599 - 607,1980
- [23] PADILLA, S., et al., The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol-gel glass ceramics. *Biomaterials*. 26: p. 475-83,2005
- [24] PELTOLA, T., et al., Influence of sol and stage of spinnability on in vitro bioactivity and dissolution of sol-gel-derived SiO<sub>2</sub> fibers. *Biomaterials*. 22: p. 589-598,2001
- [25] LI, N., et al., Preparation and characterization of macroporous sol-gel bioglass. *Ceramics International* 31: p. 641-646,2005
- [26] ZHAO, W. and J. CHANG, Sol-gel synthesis and in vitro bioactivity of tricalcium silicate powders. *Materials Letters*. 58: p. 2350-2353,2004
- [27] WENG, W., et al., Sol-gel preparation of bioactive apatite films. *Surface and Coatings Technology*. 167: p. 292-296,2003
- [28] KOKUBO, T., Design of bioactive bone substitutes based on biomineralization process. *Materials Science and Engineering*. 25: p. 97-104,2005
- [29] KAMITAKAHARA, M., et al., Apatite-forming ability and mechanical properties of CaO-free poly(tetramethylene oxide) (PTMO)-TiO<sub>2</sub> hybrids treated with hot water. *Biomaterials*. 24: p. 1357-1363,2003
- [30] JUHASZ, J.A., et al., Apatite-forming ability of glass-ceramic apatite-wollastonite - polyethylene composites: effect of filler content. *Mater Sci Mater Med*. 14: p. 489-95,2003
- [31] CONDE, A. and J.J.D. DAMBORENEA, Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. *Corrosion Science* 44: p. 1555-1567,2002
- [32] YIP, C.S., et al., Thermal spraying of Ti-6Al-4V hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment. *Materials Processing Technolog.* 65: p. 73-79,1997
- [33] YOU, C., et al., Characterization and in vivo evaluation of calcium phosphate coated cp-titanium by dip-spin method. *Current Applied Physics*. 5: p. 501-506,2005
- [34] GALLIANO, P., et al., Sol-Gel coating on 316L for Clinical Applications. *Sol-Gel Science and Technology*. 13: p. 723-727,1998
- [35] GALLARDO, J., A. DURÁN, and J.J.D. DAMBORENEA, Electrochemical and in Vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel. *Corrosion Science*. 46: p. 795-806,2004
- [36] SCHMIDT, H., New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Non-Crystalline Solids*. 73: p. 681-691,1985
- [37] PATERSON, M.J. and B.B. NISSAN, Multilayer sol-gel zirconia coatings on 316 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 86-87: p. 153-158,1996
- [38] ATIK, M., et al., Zirconia sol-gel coating deposited on 304 and 316L stainless steel for chemical protection in acid media. *Materials Science Letters*. 15: p. 2051-2054,1996
- [39] BALMURGAN, A., S. KANNAN, and S. RAJESWARI, Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless steel in simulated body fluid environment. *Materials Letters*. 57: p. 4202-4205,2003
- [40] MAGGIO, R.D., A. TOMASI, and P. SACARDI, Characterisation of thin ceramic

coating on metal substrates. *Materials Letters*. 31: p. 345-349,1997

[41] SHANE, M. and M.L. MECARTNEY, Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *Materials Science Letters*. 25: p. 1537-1544,1990

[42] SIMOES, M., O. ASSIS, and L.A. AVACA, Some properties of sol-gel glass coatings on sintered stainless steels. *Non-Crystalline Solids*. 273: p. 159-163,2000

[43] VASCONCELOS, D., et al., Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica. *Non-Crystalline Solids*. 273: p. 135-139,2000

[44] BISWAS, R.G., J.L. WOODHEAD, and A.K. BHATTACHARAYA, Corrosion studies of inorganic sol-gel alumina coatings on 316 stainless steel *Materials Science Letters*. 16: p. 1628-1633,1997

[45] CHOU, T., et al., Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. *Non-Crystalline Solids*. 290: p. 153-162,2001

[46] TRUYEN, D., et al., Catalytic Coatings on Stainless Steel prepared by sol-gel route. *Thin Solid Films*. 495: p. 251-261,2006

[47] HACUTHONE, H.M., et al., Characterization of chemically bonded composite sol-gel based alumina coatings on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*. 176: p. 243-252,2004

[48] BALAMURUGAN, A., S. KANNAN, and S. RAJESWARI, Evolucion de  $\text{TiO}_2$  catings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid. *Materials Letters*. 59: p. 3138-3143,2005

[49] SHEN, C.X., Y.C. CHEN, and C.J. LIN, Corrosion Protection of 316L stainless steel by a  $\text{TiO}_2$  nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*. 489: p. 130-136,2005

[50] YANUKUL, P.K. and P. AMORNCHAT, Effects of diethylene glycol on  $\text{TiO}_2$  Thin film properties prepared by sol-gel process. *Science and technology of advanced materials*. 6: p. 344-347,2005

[51] LIU, D.M., T. TROCZYNSKI, and W.J. TSENB, Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: Process development. *Biomaterials*. 22: p. 1721-1730,2001

[52] LIU, D.M., Q. YANG, and T. TROCZYNSKI, Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*. 23: p. 691-698,2002

[53] WANG, B.C., et al., Characteristics and osteoconduction of three plasma-sprayed hydroxyapatite-coated titanium implants. *Surface and Coatings Technology*. 58: p. 107-117,1993

[54] BALAMURUGAN, A., G. BALOSSIER, and S. KANNAN, Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical applications. *Materials Letters*. 60: p. 2288-2293,2006