

CORRELACIÓN EXPERIMENTAL ENTRE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE Ti6Al4V EN SOLUCIÓN RINGER ANODIZADA EN H₂SO₄ Y LOS PARÁMETROS DE TIEMPO Y VOLTAJE ELECTROLÍTICO

Experimental Correlation between the Corrosion Resistance to Ti6Al4V in Ringer`s, anodizing in h₂so₄ and the Parameters of Time and Electrolityc Voltage

RESUMEN

A partir de la técnica de anodizado potencioestático se obtuvo una capa de óxido sobre la aleación Ti6Al4V ASTM F-136, en solución de H₂SO₄ a temperatura y concentración constante, y variando el voltaje, el tiempo y la agitación del baño. En éste trabajo se evaluó el efecto de las condiciones experimentales sobre la respuesta electroquímica Rp mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), en un ambiente fisiológico simulado (Ringer) a nivel de laboratorio, obteniéndose que el tiempo es la variable más representativa para alcanzar el mayor valor de resistencia a un voltaje de 30V sin agitación.

PALABRAS CLAVES: anodizado, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, óxido de titanio.

ABSTRACT

From the technique of potencioestático hard anodizing an oxide layer was obtained on the Ti6Al alloy 4V ASTM F-136, in solution of H₂SO₄ to temperature and constant concentration, and varying the voltage, the time and the agitation of the bath. In this one work the effect of the experimental conditions on the electrochemical answer Rp by means of Electrochemical Impedance Spectroscopy was evaluated (EIS), in a physiological atmosphere simulated (Ringer) at laboratory level, obtaining itself that the time is the most representative variable to reach the greater value of resistance to a voltage of 30V without agitation.

KEYWORDS: anodizing, Electrochemical Impedance Spectroscopy, titanium oxide.

JOHANNA SALAZAR ORTEGA

Ingeniero Metalúrgico
Estudiante
Grupo de Investigaciones en Corrosión
Universidad Industrial de Santander
sevavolando@yahoo.com.mx

HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Docente cátedra
Grupo de Investigaciones en Corrosión
Universidad Industrial de Santander

DARIO YESID PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph. D
Docente planta
Grupo de Investigaciones en Corrosión
Universidad Industrial de Santander

CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Docente planta
Grupo de Investigaciones en Corrosión
Universidad Industrial de Santander

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales se ha encaminado hacia el perfeccionamiento de los biomateriales, los cuales deben cumplir funciones específicas de partes del cuerpo que requieren ser reemplazadas ^[1,2], por lo tanto es indispensable que sus propiedades físicas, químicas y biológicas les permitan comportarse compatiblemente ^[3]. El material de mayor aplicación biomédica es la aleación Ti6Al4V debido a sus propiedades mecánicas y su inercia química ^[4,5], ésta última puede ser mejorada a través de un proceso de anodizado electrolítico, creando una capa barrera, de óxido de titanio, a la liberación de iones metálicos al medio fisiológico ^[6].

El anodizado electrolítico es un proceso que permite el crecimiento controlado de capas de óxido metálico, cuyas

condiciones de trabajo determinan las características de la capa formada ^[7,8], como su homogeneidad y espesor, lo que a su vez podría afectar las propiedades de adhesión, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste, por tal motivo es importante controlar y correlacionar la influencia de las variables que actúan en la electrólisis sobre las características finales de la capa formada sobre el material ^[9,10].

Se pretende con este trabajo aplicar una técnica electrolítica de anodizado sobre un material empleado en la industria de los implantes biomédicos y evaluar la influencia de las condiciones del proceso de formación de la capa, sobre la estabilidad y deterioro del material en un ambiente fisiológico simulado al nivel de laboratorio.

Diseño Experimental

El material empleado para el siguiente trabajo fue la aleación Ti6Al4V ASTM F-136 de composición en porcentaje peso de: 0.183-Fe; 88.66-Ti; 0.444-Si; 0.342-S; 4.119-V y 6.102-Al. Se emplearon probetas de sección circular de 12mm de diámetro y 2mm de espesor, las cuales se prepararon superficialmente mediante lijado con papel de carburo de silicio desde 240 hasta el 1200, siguiendo la norma ASTM E3-01^[11]. Posteriormente se eliminó cualquier rastro de grasa y suciedad que pudiera existir en la superficie, sumergiendo las probetas en un baño de alcohol etílico comercial, durante quince minutos con calentamiento, y se secaron al aire.

El anodizado potencioestático se llevó a cabo en una solución de ácido sulfúrico 0.05M, a una temperatura de 25°C en una celda de acero inoxidable 316L, la cual actuaba como cátodo ubicando la probeta en su centro, de tal forma que la corriente se distribuyera uniformemente para obtener un crecimiento de capa en todas las caras de la muestra^[12]. El suministro de potencia se obtuvo mediante una fuente reguladora Termo EC referencia EC570-90 en la cual se estableció el voltaje y el tiempo de trabajo para el proceso de anodizado potencioestático. Durante el tiempo de anodizado, el electrolito se agitó con el fin de mantenerlo homogéneo a lo largo del proceso y así impedir la acumulación de gases en la superficie de la probeta producto de la reacción del hidrógeno^[12, 13].

El anodizado se hizo teniendo como variables el voltaje, el tiempo y la agitación (Tabla 1); las cuales se analizaron estadísticamente con el fin de determinar el efecto de cada una sobre la resistencia a la polarización de la capa de óxido formada. El análisis se hizo con un diseño factorial 2^k con tres repeticiones en el centro para garantizar la evaluación del error experimental.

Variables	Valores		
	-	0	+
Voltaje [V]	10	20	30
Tiempo [minutos]	5	10	15
Agitación [rpm]	0	400	800

Tabla 1. Variables establecidas en el proceso de anodizado

La resistencia a la polarización se evaluó mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) con base en la Norma ASTM G3-99^[14] a las condiciones fijadas en la Tabla 2, empleando un potencioestato/galvanostato GAMRY. El montaje consistió de una celda plana de vidrio, un electrodo de trabajo (probeta de Ti6Al4V), un electrodo de referencia (CALOMEL) y un contraelectrodo que cierra el circuito (grafito), según la Norma ASTM G5-94^[15]. Se empleó como electrolito conductor la solución Ringer (Tabla 3), debido a que ésta simula los fluidos fisiológicos.

Frecuencia inicial	100 000 Hz
Frecuencia final	0,01 Hz
Potencial / década	7
Voltaje AC	30 mV
Voltaje DC	0
Tiempo de estabilización	900 s

Tabla 2. Condiciones para la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Reactivo	Cantidad [g]
NaCl	8,6
KCl	0,374
CaCl ₂	0,374
NaHCO ₃	Hasta ajustar el pH.
pH	6,7 - 7,4.

Tabla 3. Composición de la solución Ringer^[16]

Resultados y discusión

Los valores de resistencia a la polarización para cada condición de anodizado se reportan en la Tabla 4 y a partir de estos datos se obtuvo el gráfico de Pareto estandarizado y el gráfico de los efectos principales.

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	AGITACIÓN [rpm]	R _p ± 50 [Ohm*cm ²]
10	5	0	1,458x10 ⁵
10	5	800	3,383 x10 ⁵
10	15	0	3,455 x10 ⁵
10	15	800	1,261 x10 ⁴
20	10	400	3,613 x10 ⁶
20	10	400	8,173 x10 ⁴
20	10	400	4,078 x10 ⁴
30	5	0	2,359 x10 ⁴
30	5	800	1,080 x10 ⁵
30	15	0	1,447 x10 ⁷
30	15	800	8,977 x10 ⁴

Tabla 4. Valores de R_p obtenidos mediante EIS

Del gráfico de efectos principales de la Figura 1, se observa que la resistencia a la polarización aumenta con el voltaje y el tiempo, pero disminuye con la agitación. En el gráfico de Pareto estandarizado de la Figura 2, no se observó ninguna relevancia en la variable respuesta a partir de las variables establecidas, tal como se aprecia en la línea de efectos.

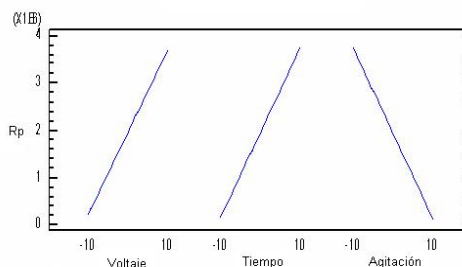


Figura 1. Gráfico de efectos principales para R_p

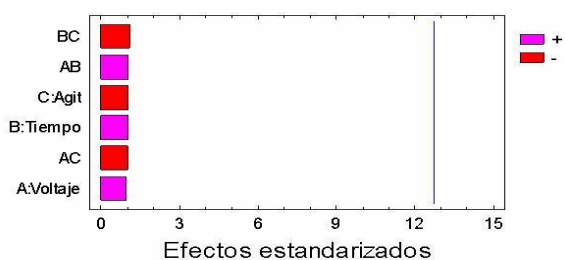


Figura 2. Gráficos de Pareto estandarizado para Rp

Por ésta razón se hizo un nuevo diseño de experimentos, en el cual se llevó el voltaje a valores más positivos, tal como lo indica el gráfico Pareto; y aunque el tiempo presentó la misma tendencia, no se trabajó a valores superiores a 15 minutos, ya que al hacer un ensayo durante 20 minutos para un voltaje de 30V, la capa de óxido presentó una coloración oscura, indicando que la capa no soportó el voltaje aplicado durante este tiempo, y por lo tanto, se deterioró. La agitación se dejó constante en un valor de cero. En la Tabla 5 se presenta el nuevo diseño de experimentos.

	-	0	+
Voltaje	40	60	80
Tiempo	5	10	15

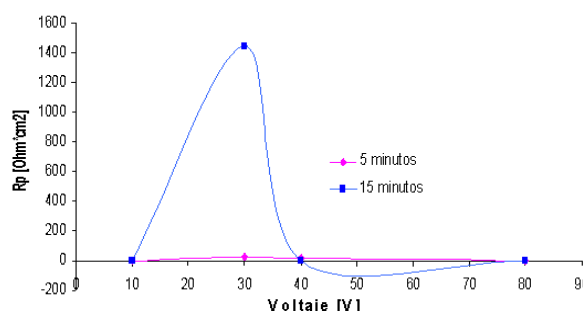
Tabla 5. Diseño de experimentos finales

Los valores de resistencia a la polarización de la capa anódica, obtenidos con el nuevo diseño de experimentos se presentan en la Tabla 6.

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	Rp ± 50 [Ohm*cm ²]
40	5	2,135 x10 ⁴
40	15	6,164 x10 ³
60	10	3,231 x10 ⁵
60	10	3,498 x10 ⁵
80	5	6,469 x10 ³
80	15	1,859 x10 ⁴

Tabla 6. Valores de resistencia de polarización para el nuevo diseño de experimentos

En la Gráfica 1 se observó que a las condiciones de 30V y 15 minutos de anodizado, se presentó la mayor resistencia a la polarización. A voltajes superiores, los valores de Rp descendieron drásticamente, posiblemente porque la capa presentó una distribución no homogénea con algunas porosidades, característica de un sistema capacitivo, perdiendo así sus propiedades electroquímicas protectoras. El tiempo de anodizado presenta una influencia positiva en la resistencia a la polarización obtenida a las condiciones establecidas.



Gráfica 1. Influencia del voltaje en la resistencia a la polarización para diferentes tiempos de anodizado

A partir de los resultados obtenidos se planteó un posible modelo matemático que correlaciona las variables involucradas en el proceso con la resistencia a la polarización de la capa de óxido.

En las expresiones matemáticas planteadas a continuación se tiene que
 V= Voltaje en voltios
 t= Tiempo en minutos
 A= Agitación en revoluciones por minuto
 R-cuadrado: Coeficiente de determinación
 R-cuadrado ajustado: Coeficiente de determinación ajustado

Cabe anotar que las expresiones matemáticas que a continuación se describen, sólo son aplicables al rango de variables utilizados en este trabajo de investigación.

Según el análisis estadístico, ninguno de los factores tiene un efecto significativo sobre la resistencia a la polarización de la capa de óxido (ver Figura 2). Sin embargo, el mejor modelo que se pudo obtener, se presenta en la expresión (1). Estadísticamente este modelo presenta una buena correlación de las variables del proceso

$$Rp = -3,440E6 + 13\ 766,5*A - 456,001*V*A + 35\ 937,3*V*t - 919,928*t*A \tag{1}$$

R-cuadrado = 86%

R-cuadrado ajustado = 68 %

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). A partir de los ensayos de EIS, se obtuvo dos comportamientos a seguir:

El primer modelo es el caso de la corrosión de un recubrimiento más sencillo, en el cual a alta frecuencias se presenta la resistencia a la solución (Rs), a medias frecuencias se puede observar los elementos del recubrimiento tanto su capacitancia (Crec), como su resistencia, que en algunos casos es reemplazada por la resistencia de poros; y a bajas frecuencias en paralelo se

aprecian los elementos correspondientes a la doble capa electroquímica, su capacitancia (CDL) y resistencia a la polarización (R_p) [12,17]. El diagrama de Bode se ilustra en la Figura 3, y el circuito equivalente se plantea en la Figura 4.

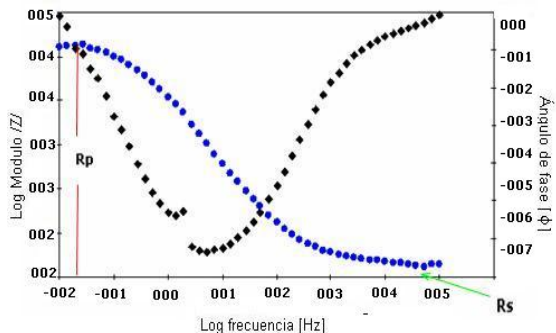


Figura 3. Diagrama de Bode para el primer modelo

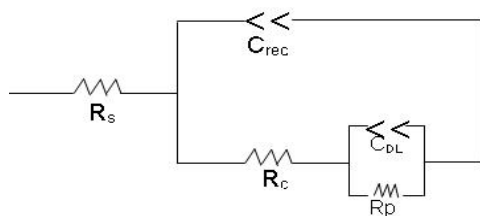


Figura 4. Circuito equivalente para el primer modelo.

En la Tabla 7 se presenta los valores de los elementos de circuito equivalente de la Figura 4, para las condiciones de anodizado que presentaron este comportamiento.

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	R_s ± 50 [Ohm*cm ²]	R_p ± 50 [Ohm*cm ²]	R_{rec} ± 50 [Ohm*cm ²]	C_{rec} [F]	CDL [F]
10	15	34,52	$3,455 \times 10^5$	392	$4,603 \times 10^{-7}$	$1,195 \times 10^{-6}$
30	15	36,75	$1,447 \times 10^7$	4 198	$1,099 \times 10^{-6}$	$2,752 \times 10^{-7}$
40	5	78,46	$2,135 \times 10^4$	417	$7,482 \times 10^{-4}$	$4,703 \times 10^{-7}$
60	10	32,48	$3,231 \times 10^5$	528	$4,926 \times 10^{-5}$	$3,213 \times 10^{-7}$
60	10	33,69	$3,498 \times 10^5$	621	$1,864 \times 10^{-5}$	$3,879 \times 10^{-7}$
80	5	50,73	$6,469 \times 10^5$	1 088	$2,479 \times 10^{-5}$	$5,721 \times 10^{-4}$

Tabla 7. Valores de los elementos de circuito equivalente de la Figura 4.

Una capa anodizada con una configuración homogénea es identificada por tener altos valores de resistencia a la polarización. Para el ácido sulfúrico dicha capa se obtuvo a un voltaje de 30V y un tiempo de 15 minutos, confirmando que son las condiciones mas apropiadas para el anodizado potencioestático en dicho electrolito.

El segundo modelo corresponde a un caso de corrosión más complejo ilustrado en la Figura 5, del cual se obtiene un circuito equivalente (Figura 6) que consiste de igual manera en una resistencia a la solución (R_s) con un bloque de resistencia a la polarización (R_p) en paralelo con la capacitancia del recubrimiento o resistencia de poros ($R_{p\text{poros}}$) [12,17].

Adicional aparecen otros componentes asociados a la resistencia y capacitancia de la doble capa electroquímica y la impedancia de warburg (W) debida a la restricción y difusión de iones, cuya representación se evidencia en el diagrama de Nyquist con una línea recta a 45° [12] como se muestra en la Figura 7.

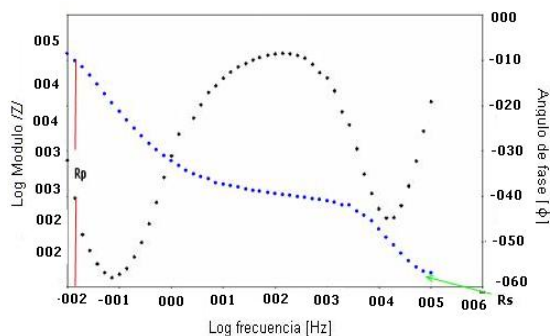


Figura 5. Diagrama de Bode para el segundo modelo

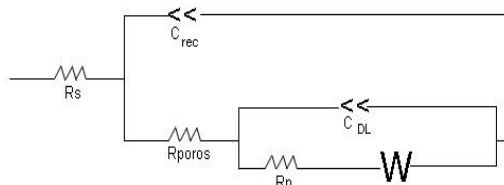


Figura 6. Circuito equivalente para el segundo modelo

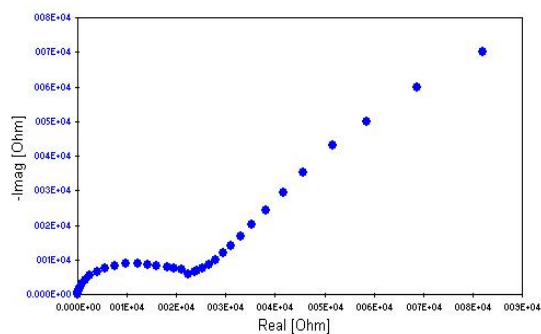


Figura 7. Diagrama de Nyquist para el segundo modelo

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	R_s ± 50 [Ohm*cm ²]	R_p ± 50 [Ohm*cm ²]	R_{poro} ± 50 [Ohm*cm ²]	CDL [F]	C_{rec} [F]	W [F]
10	5	41,39	145 884	135,60	$1,736 \times 10^{-6}$	$2,3475 \times 10^{-6}$	163,175
30	5	42,89	23 585	73,28	$7,727 \times 10^{-4}$	$1,4052 \times 10^{-6}$	103,851
40	15	39,24	6 164	675,78	$3,964 \times 10^{-4}$	$6,8660 \times 10^{-6}$	105,708
80	15	39,15	18 592	91,24	$4,685 \times 10^{-2}$	$1,5827 \times 10^{-6}$	35,816

Tabla 8. Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 6

A partir de los valores presentados en la Tabla 8 de los elementos de circuito equivalente de la Figura 7, se puede afirmar que, para los valores de voltaje por encima de los

40V, la capa presentó una configuración no homogénea representada por los valores de R_{poro} , lo cual se confirmó mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) mostrada en la Figura 8.

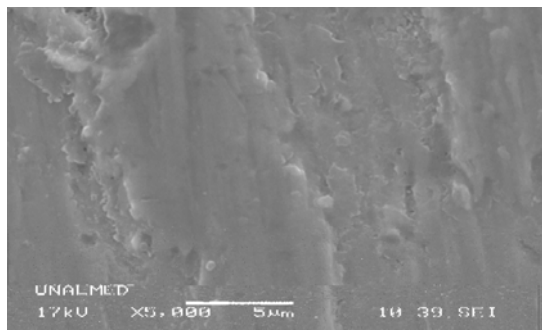


Figura 8. Superficie de una capa porosa a 5000 aumentos

Evaluación del color. La capa de óxido formada se observó mediante inspección visual, en la cual se pudo apreciar una coloración sobre la superficie de las probetas que dependió del voltaje aplicado, tal como lo reportan algunos autores [9, 18], sin ninguna influencia del tiempo o la agitación del baño. Se obtuvo un color característico para cada voltaje aplicado en el proceso (Tabla 9), según el cual se obtienen espesores de capas transparentes, las cuales por efectos de refracción de la luz presentan una respuesta en la longitud de onda, caracterizando un color específico.

Voltaje [V]	10	20	30	40	60	80
Color	Dorado	Azul oscuro	Azul claro	Amarillo	Rosa	Lila

Tabla 9. Color para el anodizado obtenido con el voltaje aplicado

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Por medio del SEM se observaron morfologías planas y discontinuas para diferentes condiciones de obtención de capa.

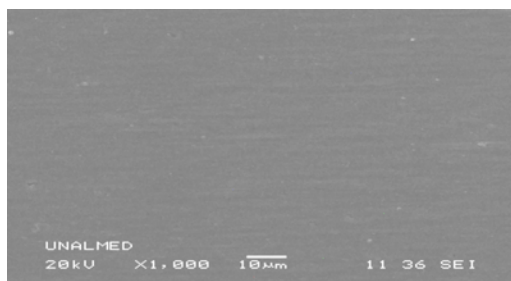


Figura 9. Microscopía Electrónica de Barrido a 1000 aumentos, de una superficie plana en una capa anodizada

En la figura 9 se observa una morfología plana, es decir sin discontinuidades que influyan significativamente en

la protección que debe proporcionar la capa de óxido obtenida. Los anodizados que presentaron esta condición superficial corresponden a los del primer modelo de circuito equivalente de la Figura 4.

Una morfología defectuosa, presentada en la Figura 10, corresponde a los anodizados del segundo modelo de circuito equivalente de la Figura 6; para los cuales se propuso la existencia de porosidades que influyen en las propiedades electroquímicas a través de una resistencia de poros.

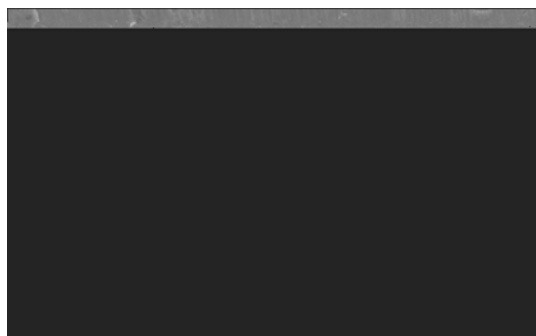


Figura 10. Microscopía Electrónica de Barrido a 1000 aumentos, de una superficie discontinua en una capa anodizada

Espectroscopia de Pulsos Láser (LIBS). La intensidad de titanio, oxígeno y otros elementos presentes en los anodizados sobre sustratos de Ti6Al4V se muestra en la Tabla 10. Las medidas fueron realizadas mediante la técnica de Espectroscopia de Pulso Láser.

Voltaje [V]	Tiempo [minutos]	INTENSIDAD		
		Titanio	Oxígeno	Relación Ti/O
10	15	6229,5	12946	0,48
30	5	25591	81398	0,31
30	15	25662	104000	0,25

Tabla 10. Intensidad de los elementos presentes en la capa de óxido anodizada a diferentes condiciones

Según estos resultados se presentó un enriquecimiento de oxígeno como medida de la ganancia de este elemento dentro de la matriz de titanio para formar un compuesto de TiO_2 . A un tiempo constante, al aumentar el voltaje se presenta una disminución de la relación Ti/O lo que indica el aumento de oxígeno en la superficie de la capa

Conclusiones

- En este trabajo se comprobó que el anodizado potencioestático es un proceso con el cual se logra aumentar la resistencia a la corrosión de

materiales fabricados con la aleación de Ti6Al4V para aplicaciones de implantes.

- Los mejores resultados de resistencia a la corrosión de las probetas anodizadas para el ácido sulfúrico, se presentó sin agitación del electrolito a un tiempo de 15 minutos con un voltaje aplicado de 30V.
- La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) permite estimar, de manera confiable, características del comportamiento electroquímico de la estructura pasiva de la película de óxido formada sobre el sustrato metálico de Ti6Al4V. Los resultados de los espectros de EIS indican que la aleación de Ti6Al4V ASTM F-136 anodizada, presenta un comportamiento pasivo en solución Ringer, debido a los altos valores de impedancia, la cual es característica de una alta resistencia a la corrosión.
- La morfología de la capa de óxido obtenida influye en su resistencia a la corrosión, debido a que las discontinuidades presentes, permiten el paso de iones al electrolito y presentan unas zonas de alta energía, propendiendo por lo tanto en un mayor deterioro del material, con lo cual no se cumple con una adecuada función de protección.

Bibliografía

- [1]. FABREGAT, Gerard. Mejora de la resistencia a la corrosión del titanio mediante el proceso de sellado, ETSEIB (UPC), 2005
- [2]. DELPLANCKE, J.L. et al. Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation, *Materials Science and Engineering*, 1993
- [3]. RATNER, Buddy et al. *Biomaterials Science*, Editorial Academic Press, 1996
- [4]. CHRZANOWSKI, W et al. Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, 2005
- [5]. KERRZO, Maan Aziz et al. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, 2000
- [6]. PÉREZ del PINO, Ángel. Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser, Universidad de Barcelona, 2003
- [7]. YOUNG-TAEG, Sul et al. The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering Physics*, 2001
- [8]. NELUT, Ibris y MIRZA, Julia Claudia. EIS study of Ti and its alloys in biological media, *Electroanalytical Chemistry*, 2002
- [9]. SHARMA, A.K. Anodizing titanium of space applications, *Thermal System Division*, 1991
- [10]. JAEGGi Christian, KERN et al. Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices, *Materials Science and Technology*, 2005
- [11]. Designation ASTM G1-01. Standard Practice for Preparing, Clearing and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2001.
- [12] KELLY, Robert G et al. *Electrochemical techniques in corrosion science an engineering*. Marcel Dekker, Inc. 2003
- [13]. BARD, Allen and FAULKNER, Larry. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2002.
- [14]. Designation ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic an Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 1994.
- [15]. Designation ASTM G106-99. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, 1999.
- [16]. Designation ASTM E3-01. Standard Practice for Preparation of Metallographics Specimens, 2001.
- [17]. OLIVEIRA et al. Photo-electrochemical and impedance investigation or passive layers grown anodically on titanium alloys, *Electrochemical Acta*, 2004
- [18]. VAN GILS, S et al. Color properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, *Surface & Coatings Technology*, 2004