

Anodizado de Ti-6Al-4V a bajas corrientes en presencia de diferentes inhibidores de la corrosión

A.L. Martínez^{1,2}, D.O. Flamini^{1,2} y S.B. Saidman^{1,2}

^[1] Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, 8000. ^[2] Consejo Nacional De Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET, Bahía Blanca, Argentina

E-mail: alejandra.martinez@uns.edu.ar

Introducción

La aleación Ti-6Al-4V es utilizada como biomaterial debido su excelente desempeño mecánico, físico y biológico. Esto se debe a la capa de óxido natural que actúa como una barrera entre la aleación y el medio. Pero todavía existe preocupación sobre la liberación de los elementos aleantes en el medio biológico. Varias investigaciones indican que la presencia de iones vanadio y aluminio se relaciona con problemas en la salud. En este contexto, el anodizado se presenta como una buena técnica para la modificación superficial de metales válvula que permite variar el espesor, la composición y/o la morfología del óxido. Es un procedimiento económico, simple y de un solo paso donde se aplica un voltaje o corriente constante entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo. Específicamente para titanio, el anodizado ocasiona que los átomos metálicos se oxidan a iones Ti^{4+} que, al combinarse con aniones óxido provenientes del electrolito, forman una capa de óxido en la superficie.

Distintas investigaciones han reportado que algunos iones inorgánicos como el molibdato y el metavanadato pueden pasivar al titanio y sus aleaciones. Es por esto, que en este trabajo se decidió formar una capa de óxido bajo control galvanostático sobre la aleación Ti-6Al-4V a partir de tres soluciones diferentes con el objetivo de lograr la incorporación de iones inorgánicos al óxido superficial para mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato en solución Ringer.

Procedimiento Experimental

- Electrodo de trabajo: cilindros de Ti-6Al-4V empotrados en un soporte de Teflon (área: 0.07 cm²) y sellados con araldite.
- Contraelectrodo: chapa de platino.
- Electrodo de referencia: Electrodo de Calomel Saturado (ECS).
- Soluciones:
 - Anodizado 1: 0.50 M Na₂MoO₄, pH 12
 - Anodizado 2: 0.50 M NaHPO₄, pH 12.
 - Anodizado 3: 0.025 M NH₄VO₃, pH 12.
 - Ensayos de corrosión: solución Ringer

Composición química de la solución Ringer (g/L)		
NaCl	KCl	CaCl ₂
0.147	0.00404	0.00432

Tabla 1. Composición química de solución Ringer

Los anodizados se llevaron a cabo aplicando una corriente de 0.05 mA durante 3600 s.

- Los electrodos fueron rotados a una velocidad de 500 rpm para evitar que se produzcan oscilaciones del potencial debido a la acumulación de burbujas de O₂ sobre la superficie del electrodo.

Resultados

- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los electrodos anodizados fueron observados mediante MEB. Las líneas de pulido observadas en la aleación desnuda (Fig. 1a) se encuentran cubiertas debido a la presencia de los distintos recubrimientos. Se logró recubrir toda la superficie de los electrodos con óxidos que no presentan grietas. Los óxidos obtenidos en 0.50 M Na₂MoO₄ (Ti-6Al-4V_{0.50Mo}) y 0.025 M NH₄VO₃ (Ti-6Al-4V_{0.025V}) presentan un aspecto más compacto que en el caso del óxido formado en 0.50 M NaHPO₄ (Ti-6Al-4V_{0.50P}).

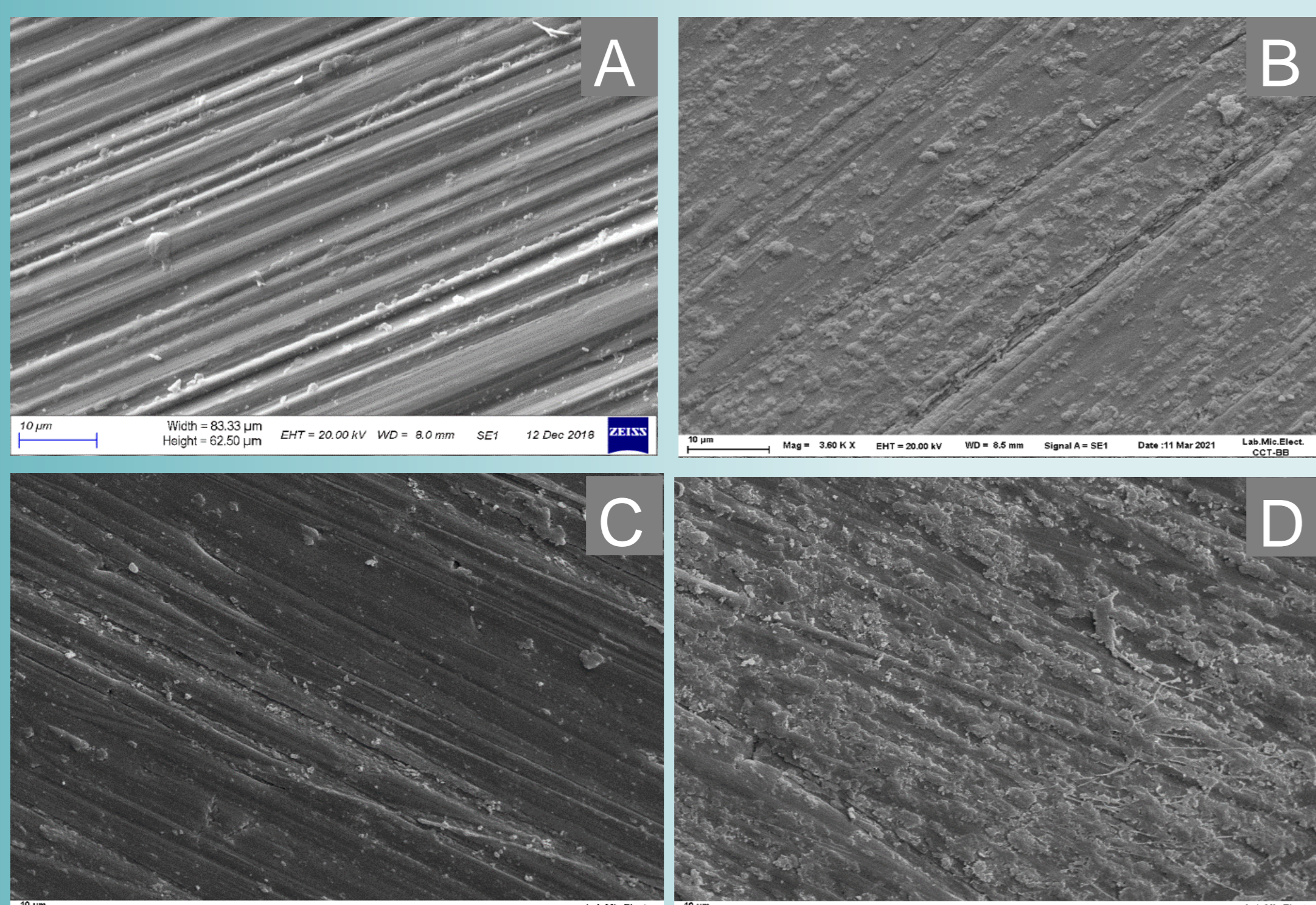


Figura 1. Imágenes MEB de la aleación Ti-6Al-4V (A) desnuda, anodizada en (B) 0.50 M Na₂MoO₄, (C) 0.50 M NaHPO₄ y (D) 0.025 M NH₄VO₃.

- Ensayos de corrosión

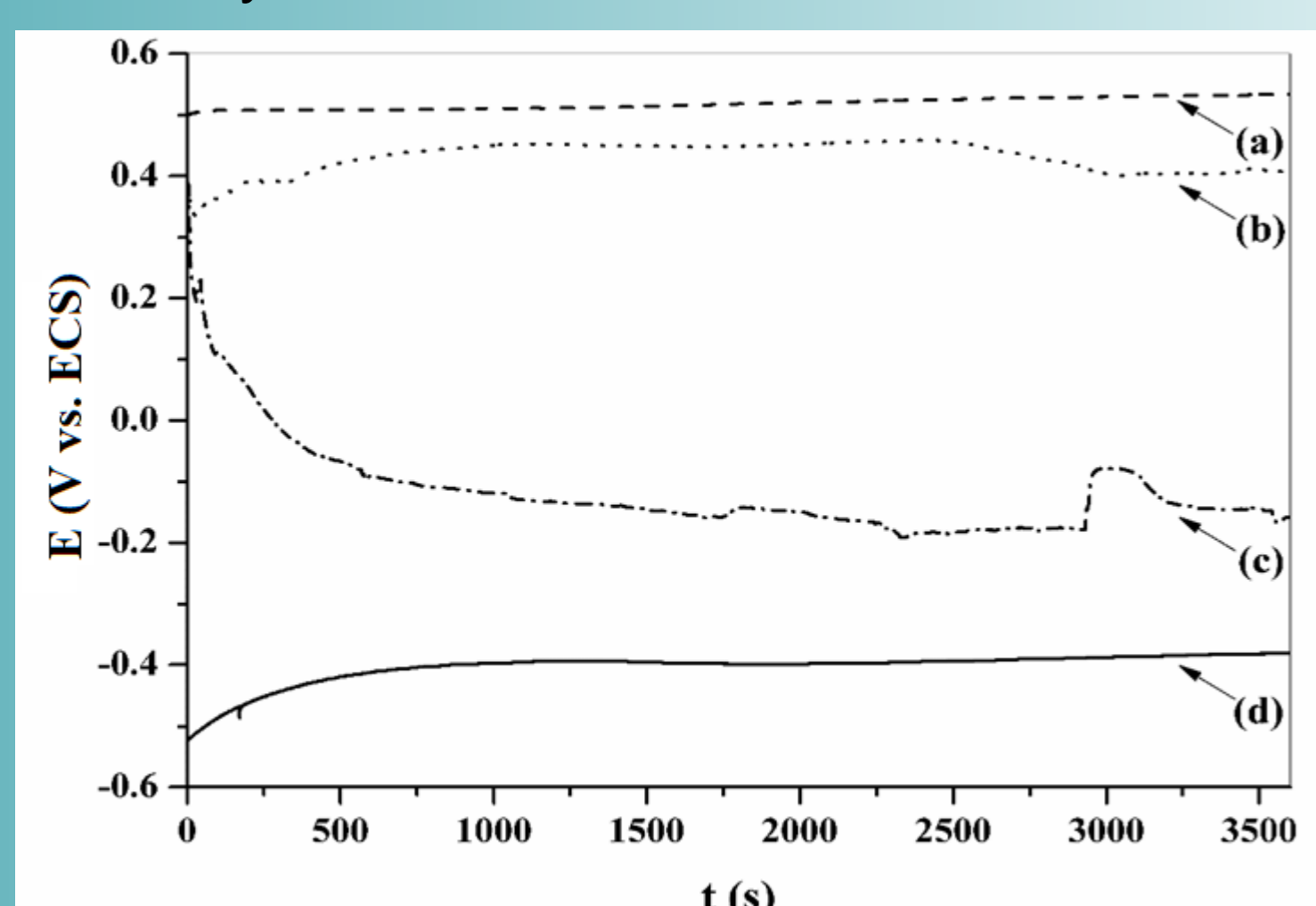


Figura 1. Variación del PCA en función del tiempo para (a) Ti-6Al-4V_{0.50Mo}, (b) Ti-6Al-4V_{0.50P}, (c) Ti-6Al-4V_{0.025V} y (d) Ti-6Al-4V en solución Ringer.

La Figura 1. Muestra la variación del potencial a circuito abierto (PCA) en función del tiempo. La aleación desnuda (curva d) registró el valor más negativo, finalizando la experiencia con un potencial de -0.380 V (ECS). Por otro lado, Ti-6Al-4V_{0.50Mo}, Ti-6Al-4V_{0.50P}, Ti-6Al-4V_{0.025V} presentaron desplazamientos hacia potenciales más positivos con valores finales de 0.534, 0.407, - 0.159 (ECS), respectivamente.

Los electrodos anodizados presentan un corrimiento en el potencial de corrosión (E_{corr}) hacia valores más positivos respecto del electrodo desnudo. El mayor desplazamiento se registró para Ti-6Al-4V_{0.50Mo} (curva a) con una diferencia de 0.77 V respecto de la aleación sin tratar (curva d). También se observa un descenso en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) para Ti-6Al-4V_{0.50Mo} and Ti-6Al-4V_{0.50P}. Por otro lado, Ti-6Al-4V_{0.025V} posee la i_{corr} más alta indicando que su superficie se encuentra menos pasivada que las restantes.

La tabla 1, muestra los parámetros obtenidos de las polarizaciones Tafel.

Muestra	E_{corr} (V vs. ECS)	i_{corr} (nA cm ⁻²)	β_a (V dec ⁻¹)	β_c (V dec ⁻¹)
Ti-6Al-4V	-0.36	373	1.12	0.78
Ti-6Al-4V _{Na₂MoO₄}	0.41	83	1.17	0.23
Ti-6Al-4V _{NaH₂PO₄}	0.31	17	0.97	0.40
Ti-6Al-4V _{NH₄VO₃}	-0.16	1178	1.16	0.94

Tabla 2. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización Tafel

- Caracterización por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El electrodo recubierto con el óxido Ti-6Al-4V_{0.50Mo} fue caracterizado por XPS.

Los resultados muestran la incorporación del ion molibdato a la capa de óxido. La energía de enlace a 232.44 y 235.57 eV corresponden al ion Mo⁶⁺ en el trióxido de molibdeno (formando parte de MoO₃·H₂O) y los picos a 231.52 y 234.72 eV son atribuibles al ion Mo⁴⁺ in en el dióxido de molibdeno (formando parte de MoO(OH)₂ y MoO₂).

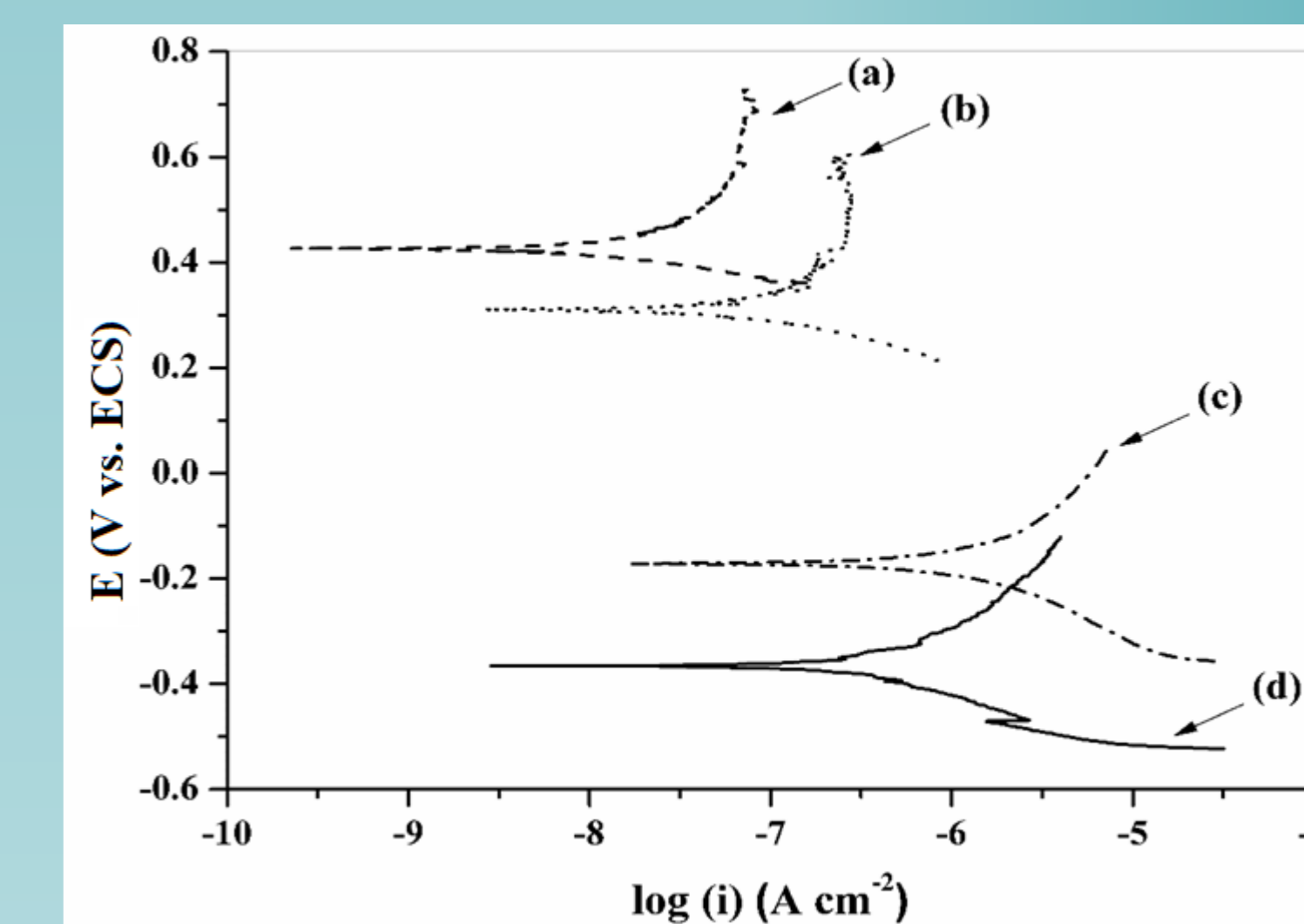


Figure 2. Curvas de polarización Tafel obtenidas para (a) Ti-6Al-4V_{0.50Mo}, (b) Ti-6Al-4V_{0.50P}, (c) Ti-6Al-4V_{0.025V} y (d) Ti-6Al-4V en solución Ringer.

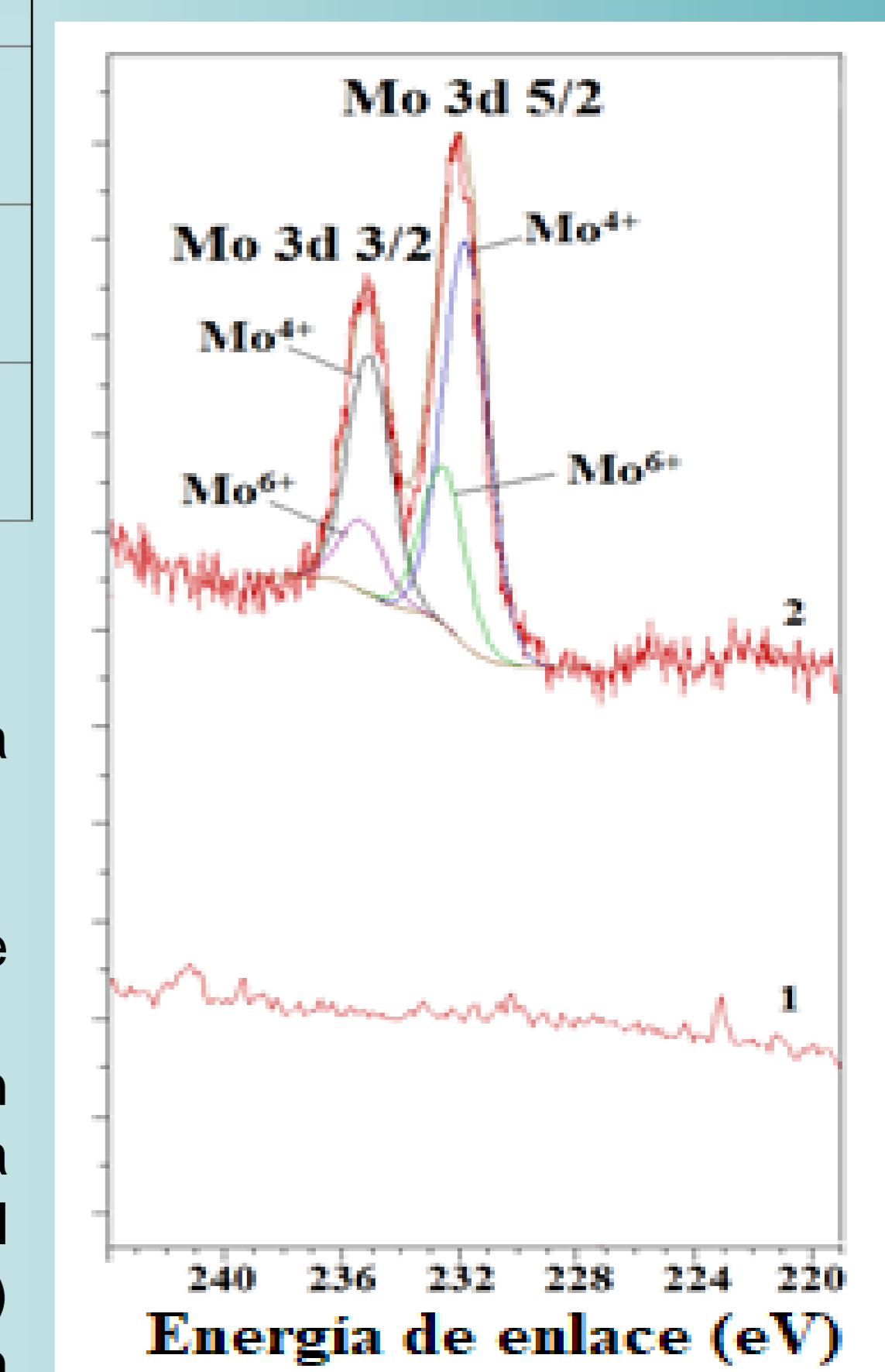


Figura 3. Espectro XPS de la región Mo 3d del recubrimiento Ti-6Al-4V_{0.50Mo}.

Conclusiones

Se logró mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación en solución Ringer a través de una técnica simple y poco costosa. El óxido formado en solución de molibdato obtuvo los mejores resultados respecto de los anodizados en solución de vanadato y fosfato. Se comprobó la incorporación del ion inhibidor de la corrosión en el recubrimiento formado a través de la técnica de XPS.

Agradecimientos

Al aporte financiero otorgado por la Secretaría de Ciencia y Técnica – UNS (PGI-UNS 24/M159), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) (PIP 112-20150-100147) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) (PICT-2015-0726).