

## COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ALEACIÓN DE Ti6Al4V ANODIZADA EN SOLUCIÓN DE $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Electrochemical behavior of Ti6Al4V alloy anodized in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solution

### RESUMEN

Se investigó el comportamiento electroquímico de la aleación de titanio Ti-6Al-4V anodizada, empleada como material de implante ortopédico, en una solución *Ringer* a 27 °C. El objetivo de este estudio fue evaluar la resistencia a la corrosión en una solución fisiológica artificial *in vitro*, a través de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica *EIS*. Los espectros obtenidos de *EIS* presentan un comportamiento típico de una capa pasiva estable, conformada por una capa externa porosa y una interna compacta, exhibiendo altos valores de impedancia a bajas frecuencias, índice de la formación de una película altamente estable.

**PALABRAS CLAVES:** Anodización, Crecimiento anódico, Espectroscopia de impedancia electroquímica, Resistencia a la corrosión, Ti6Al4V.

### ABSTRACT

The electrochemical behavior of Ti-6Al-4V anodized alloy, material employed as orthopedic implants, was investigated in a *Ringer* solution at 27 °C. The aim of this study was to evaluate the corrosion resistance in an artificial physiological solution *In Vitro*, through the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. The obtained spectra of EIS showed a typical behavior of a stable passive layer, composed of a porous outer layer and a dense, compact inner layer, exhibiting high impedance values at low frequencies, indicated the formation of a highly stable film.

**KEYWORDS:** *Anodic growth, Anodization, Corrosion resistance Electrochemical impedance spectroscopy, Ti6Al4V.*

### MANUEL JOSÉ ANDRADE R.

Ingeniero Metalúrgico.  
Estudiante de Maestría en Ingeniería Metalúrgica.  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
maemet18@uis.edu.co

### HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.c  
Investigador  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[johu31@hotmail.com](mailto:johu31@hotmail.com)

### DARIO YESID PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.  
Profesor Asistente  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[dypena@uis.edu.co](mailto:dypena@uis.edu.co)

### CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.  
Profesor Titular  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[custodio@uis.edu.co](mailto:custodio@uis.edu.co)

## 1. INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son materiales de tipo no biológico ampliamente utilizados como implantes biológicos en la reparación, restauración y/o reemplazo de partes enfermas o dañadas del sistema músculo esquelético, tejidos vivos, componentes estructurales, y sus funciones. La estabilidad química, el comportamiento mecánico y la biocompatibilidad en fluidos corporales y tejidos, son los requisitos básicos para el éxito en la aplicación de materiales empleados como implantes ortopédicos. La corrosión es uno de los principales procesos que afectan la vida y el servicio de los dispositivos ortopédicos hechos de metales y aleaciones usadas como implantes en el cuerpo.

La aleación, Ti6Al4V es uno de los materiales metálicos más empleados como biomaterial, por su adecuada

biocompatibilidad y alta resistencia a la corrosión, debido a que tienen la cualidad de formar sobre su superficie un óxido protector capaz de resistir los ataques químicos producidos por el ambiente biológico del cuerpo humano, además de proporcionar resistencia tribológica [1,2,3]. La película de óxido formada sobre la superficie del metal, principalmente  $\text{TiO}_2$ , juega un papel importante por su alta estabilidad termodinámica y efecto pasivante [4], al actuar como un inhibidor de la liberación de iones.

Sin embargo, a pesar de la presencia de esta capa de óxido, se ha comprobado, tanto en la sangre como en la orina de los pacientes implantados, cantidades de iones de vanadio, aluminio y titanio, que han sido liberados del biomaterial, aunque generalmente provienen de los alimentos o del agua que se consume. La liberación de iones puede causar toxicidad, citocompatibilidad, alergia

o alguna otra influencia biológica al combinarse con las biomoléculas [5].

La detección de iones en su liberación es posible estudiarse por las leyes de la electroquímica, la resistencia a la corrosión se inhibe con la formación de una película o capa de óxido, por lo tanto se debe modificar superficialmente el biomaterial, de tal manera que se reduzca la corrosión y se alcance una mejor biocompatibilidad con la consecuente mejora en el funcionamiento del dispositivo ortopédico. La presencia de una capa de óxido con unas características eléctricas no conductoras puede evitar la interacción de los iones con el ambiente biológico alrededor del implante. El proceso de Anodización o anodizado es una de las técnicas electrolíticas de modificación superficial a través de la cual se pueden obtener, de manera artificial y/o controlada, películas de óxido de mayor espesor y con mejores características de protección que las capas naturales o formadas de manera espontánea.

El titanio y sus aleaciones puede ser anodizado en soluciones ácidas o básicas bajo condiciones potencioestáticas (voltaje constante) o galvanostáticas (corriente constante), para obtener una capa anódica. Las películas anódicas obtenidas en soluciones base fosfato, tales como  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  son no conductoras. Durante el anodizado, se establece un límite para el crecimiento del espesor de la película de óxido, mas allá del cual ocurre el rompimiento de la película [6,7].

En este trabajo se empleó un método potencioestático de anodizado en solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sobre sustratos de Ti6Al4V, donde se comparó el efecto del tiempo y voltaje de anodizado, sobre la resistencia electroquímica de las capas obtenidas; para ello se empleó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica *EIS*. El propósito de este estudio fue entender la estabilidad electroquímica de la aleación Ti6Al4V con capas anodizadas en  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a diferentes tiempos y voltajes *In Vitro* en suero *Ringer*.

## 2. METODOLOGÍA

Se emplearon probetas de Ti6Al4V de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor, (aproximadamente  $3.016 \text{ cm}^2$  de área expuesta), La composición de la aleación de Ti6Al4V fue obtenida por fluorescencia de rayos X, tal como se muestra en la tabla 1.

El proceso de anodizado se realizó en una celda de acero 316L, con ganchos de soporte de Ti6Al4V, una fuente de potencia EC 570-90 de *Termo Electron Corporation* y un osciloscopio *FLUKE* para monitorear los cambios de la corriente contra el tiempo.

	Fe	N <sub>2</sub>	Al	V	Ti
<b>Composición (%)</b>	0.183	0.05	6,102	4,119	88,66

Tabla 1. Composición química de la aleación de titanio Ti6Al4V obtenida por espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa.

El anodizado potencioestático se realizó a voltajes de 100, 200 y 300 Voltios y a tiempos de 5, 10 y 15 minutos. Las probetas de Ti6Al4V fueron preparadas siguiendo la norma ASTM E 3-01, el pulido fue realizado con papel lija de 240, 320, 400, 600, 1000 y 1200; seguidamente las probetas fueron limpiadas en baño ultrasónico durante 15 minutos en acetona, y secadas con aire frío. La evaluación de la estabilidad electroquímica de la aleación de titanio Ti6Al4V se efectuó por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica *EIS*, en una celda plana, empleando un Potencioestato *Gamry* con un electrodo de calomel y un contraelectrodo de grafito, donde se establecieron los siguiente valores de ensayo: Rango de Frecuencias 0,01 a 100.000 Hz y Voltaje AC 20mV; el electrolito empleado fue una solución *Ringer* con un pH de 6,9 empleada para ensayos *in Vitro* de biomateriales a 27 °C. Microscopía electrónica de barrido *SEM* fue empleada para analizar la morfología de las capas anódicas obtenidas.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las figuras 1 y 2 muestran los cronoamperogramas registrados durante el proceso de anodizado a tiempos constantes de anodizado 5 y 15 minutos. Se aprecia un mayor requerimiento de corriente para los procesos de anodizado con altos voltajes.

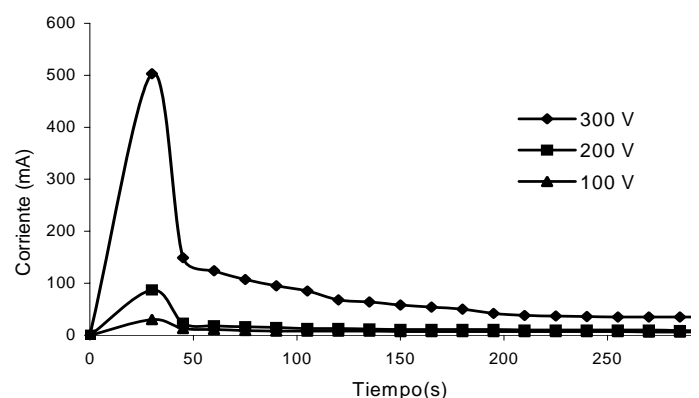


Figura 1. Cronoamperogramas obtenidas para muestras anodizadas en 0.01 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 100, 200 y 300 voltios durante 5 minutos

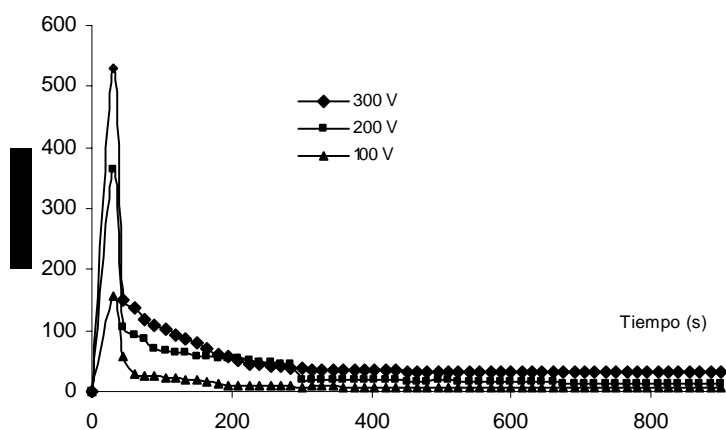


Figura 2. Cronoamperogramas obtenidas para muestras anodizadas en 0.01 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 100, 200 y 300 voltios durante 15 minutos

Se aprecia que en los primeros segundos, cuando se alcanza el voltaje de anodización, la corriente de anodización alcanza el pico máximo y a partir de allí desciende exponencialmente. El descenso exponencial en la corriente de anodización se debe a la formación de una película de óxido compacta, la cual incrementa su resistencia a medida que desciende la densidad de corriente [8]. En algunas ocasiones la densidad de corriente fluctúa alrededor de algún valor, este hecho está relacionado con el crecimiento y disolución de la película de óxido anódico [9].

Durante el proceso de anodizado la película de óxido anódico tiene un límite de crecimiento, más allá del cual la película se fractura por la inestabilidad dieléctrica, este fenómeno se presenta a un potencial determinado, el cual es denominado potencial de rompimiento de la capa. El valor de potencial de rompimiento de capa, reportado, para la solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.01 M es de 324.1 Voltios, este valor depende de la naturaleza y concentración del electrolito, y se incrementa con la disminución de la concentración [6].

Como resultado del proceso de anodizado potencioestático, se presenta un coloreado de las probetas de Ti6Al4V, el cual depende principalmente del espesor del óxido anódico [10]. Los colores presentes a diferentes voltajes de anodización son diferentes, debido a diferentes densidades de corriente y tasas anódicas de formación, causando un cambio en la estequiometría del óxido anódico formado. Otra explicación para los diferentes colores de óxido de titanio del mismo espesor puede ser adscrito a las diferentes estructuras cristalinas del óxido anódico, sea en la forma de anatasa, rutilo, lo cual implica cambios en la densidad de la película de óxido anódico [7], así como, según lo describe Delplancke [11] la estructura, composición, espesor y las propiedades eléctricas de la película de óxido dependen

del modo o forma como crecen, si y solo si, se efectúa el proceso de anodización de modo potencioestático. Además, el crecimiento anódico es determinado por la dinámica electroquímica de la habilidad para la formación de la película de óxido y la tasa de disolución de la capa y la naturaleza del electrolito.

Cuando el material anodizado se expone a la solución Ringer, el espectro de EIS presenta un comportamiento típico de una capa pasiva estable y compacta sobre la aleación de titanio.

En la figura 3 se observa como a medida que se incrementa el potencial de anodización, aumenta el espesor de la película de óxido anódico, protector, incrementándose la resistencia al paso de iones, desde el metal hacia la solución, es decir, la resistencia a la polarización.

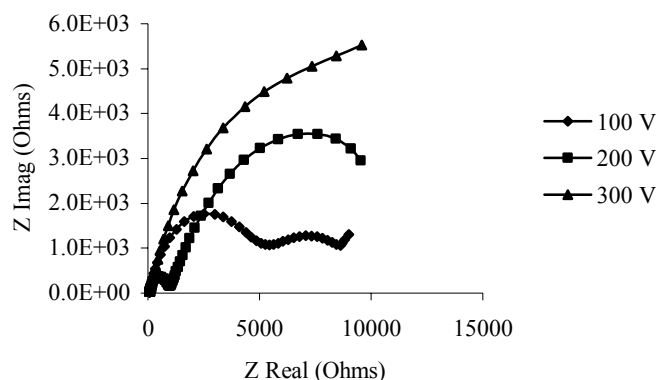


Figura 3. Diagramas de Nyquist obtenidas para muestras anodizadas en 0.01 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 100, 200 y 300 voltios durante 5 minutos.

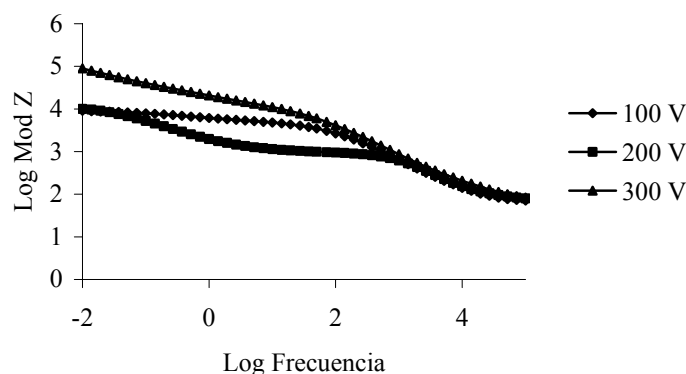


Figura 4. Diagramas de Bode obtenidas para muestras anodizadas en 0.01 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 100, 200 y 300 voltios durante 5 minutos.

En la figura 4 se pudo observar una respuesta no capacitiva, apreciando una mayor resistencia cuando se realiza el proceso de anodizado a 300 voltios durante un

tiempo de 5 minutos, seguido por el de 200 voltios y por ultimo el de 100 voltios.

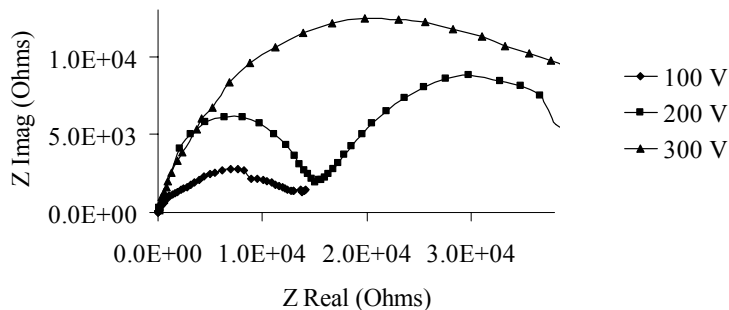


Figura 5. Diagramas de Nyquist obtenidos para muestras anodizadas en 0.01 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 100, 200 y 300 voltios durante 10 minutos.

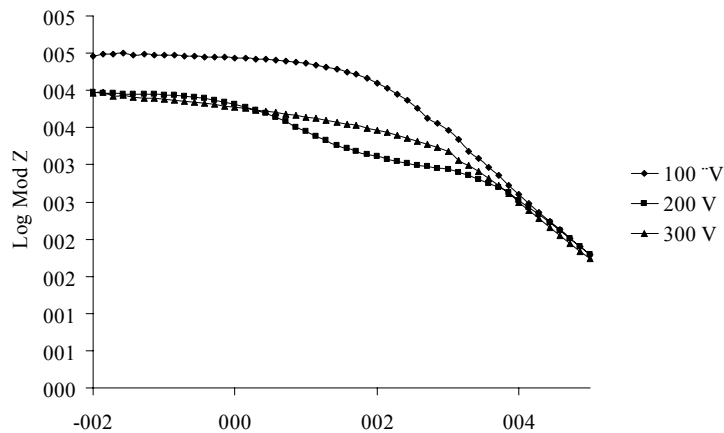


Figura 8. Diagramas de Bode obtenidos para muestras anodizadas en 0.01 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 100, 200 y 300 voltios durante 15 minutos.

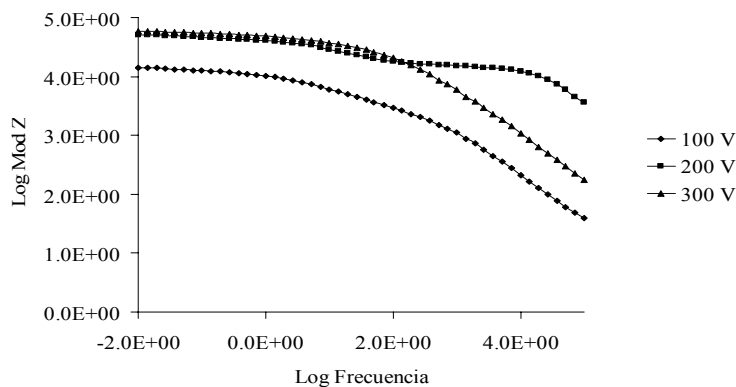


Figura 6. Diagramas de Bode obtenidos para muestras anodizadas en 0.01 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 100, 200 y 300 voltios durante 10 minutos.

Cuando se varió el tiempo de anodización a 10 minutos el comportamiento fue similar al de 5 minutos, sin embargo, en la figura 6, la resistencia de la capa formada a un potencial de anodizado de 200 voltios.

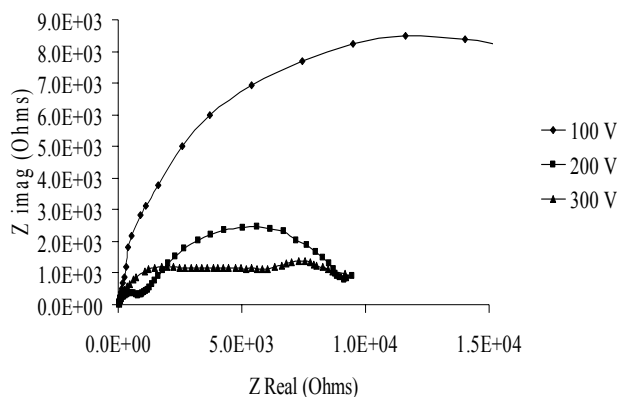


Figura 7. Diagramas de Nyquist obtenidos para muestras anodizadas en 0.01 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 100, 200 y 300 voltios durante 15 minutos.

El comportamiento a un tiempo de anodizado de 15 minutos, figuras 7 y 8, fue totalmente diferente al de los casos anteriores, ya que la capa que reporto una mayor resistencia fue la crecida al potencial de 100 voltios, lo cual indica que a este tiempo de anodizado, a medida que aumentamos el potencial de anodización, la tasa de disolución es mayor que la de formación de capa.

Los espectros de impedancia, Nyquist y Bode, para un voltaje de anodizado de 200 voltios y tiempos de anodización de 5, 10 y 15 minutos muestran la presencia de dos comportamientos capacitivos diferentes, indice de la formación de una nueva capa, además de la capa barrera, es decir, coexisten dos capas, una capa interna densa o compacta, y otra capa externa porosa.

En los espectros de impedancia, se pueden diferenciar claramente, tres zonas o regiones la primera es la zona de alta frecuencia que caracteriza la resistencia óhmica del sistema, incluye la resistencia del electrolito, geometría de la celda, la impedancia de los conductores y la del electrodo de referencia. La segunda distingue es la de media frecuencia, se distingue por presentar, regularmente, una pendiente -1 en la grafica Log modulo de la impedancia vs Log frecuencia., cuya respuesta corresponde a un comportamiento capacitivo del electrodo de trabajo y describe las propiedades dieléctricas de la película que se forma. Por ultimo, se aprecia la zona de baja frecuencia, que se destaca por indicar los fenómenos que se suceden en la interface, película-electrolito o al interior de los poros, los cuales pueden ser de transferencia de carga, de transferencia de masa o algún otro proceso.

Las figuras 9 y 10 muestran las imágenes de SEM para las muestras obtenidas a 100 y 200 voltios durante 5 minutos de anodizado a 2500 aumentos. Se observa el

efecto del voltaje sobre la morfología de la capa, la presencia de poros sobre la capa es un indicio de una estructura de nanotubos crecidos perpendicularmente a la superficie del sustrato de Ti6Al4V, cuyo diámetro aumenta con el aumento en el voltaje de anodización.

Las micrografías muestran como la superficie se torna porosa a través del proceso de anodización. Esto quiere decir que la capa de óxido que se genera en la superficie es porosa, y a medida que transcurre el proceso hay un sellamiento de los poros.

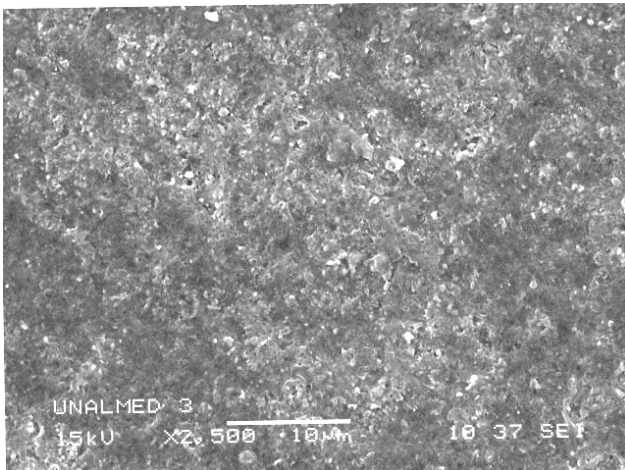


Fig. 9 Microscopía SEM de la muestra obtenida a 200V, 5 minutos en 0,01M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

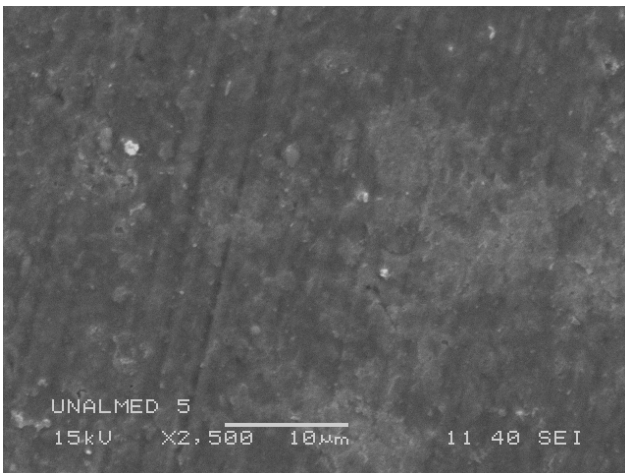


Fig. 10 Microscopía SEM de la muestra obtenida a 100V, 5 minutos en 0,01M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cuando se reportan valores de impedancia bajos, es decir, una menor resistencia a la polarización, se debe a la presencia de poros que favorece procesos de difusión, así como picaduras en las superficies. Por ello se trata de disminuir la densidad de poros, aumentando las propiedades del material en contacto con el electrolito solución.

Al principio de la oxidación, la velocidad de migración de los átomos de oxígeno es mayor que la de los cationes (Ti, Al, V). En algunas ocasiones, a medida que la capa aumenta en espesor la velocidad de migración del oxígeno disminuye y aumenta la de cationes, donde se sigue formando la nueva capa de óxido.

Como se había planteado anteriormente, el proceso de anodizado potencioestático produce un coloreado de las probetas de Ti6Al4V, el cual guarda una dependencia directa, principalmente, con el espesor del óxido anódico. Los colores presentes a diferentes voltajes de anodización son diferentes, debido a las diferentes densidades de corriente y tasas anódicas de formación presentes.

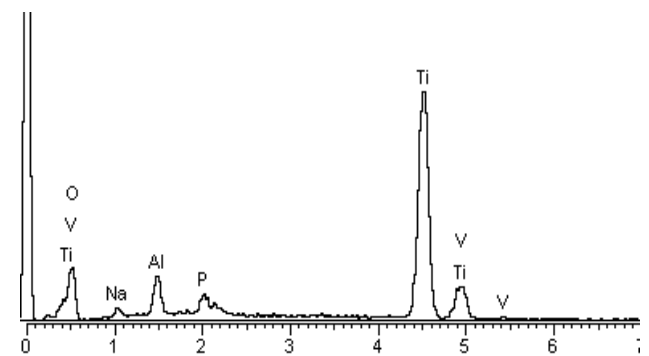


Fig. 10 Gráfica del EDS de la muestra anodizada obtenida a 200V, 5 minutos en 0,01M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

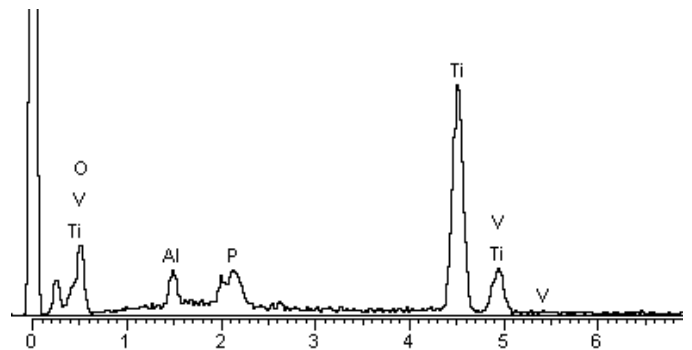


Fig. 11 Gráfica del EDS de la muestra anodizada obtenida a 100V, 5 minutos en 0,01M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Las figuras 10 y 11 muestran los gráficos EDS de las muestras obtenidas a 100 y 200 voltios durante 5 minutos de anodizado. Se aprecia el efecto del voltaje sobre la composición de la capa, se muestra la presencia de un alto contenido de titanio y oxígeno, índice de la formación de un óxido de titanio, responsable de la alta resistencia a la polarización, denotando la excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad de la aleación Ti6Al4V. También se exhiben contenidos de fósforo, vanadio y aluminio, y en algunas oportunidades de sodio en la capa de óxido anódico formada.

#### 4. CONCLUSIONES

El proceso de oxidación anódica o anodizado es una técnica electroquímica, muy versátil de modificación superficial, a través de la cual se incrementa el espesor de la película de óxido pasivo y se mejora la biocompatibilidad de la aleación de Ti6Al4V.

La técnica no destructiva de espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) permite caracterizar, de una forma confiable, el comportamiento electroquímico y las propiedades dieléctricas de la película de óxido pasivo formada sobre la aleación de Ti6Al4V anodizada en una solución fosfatada de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en una solución fisiológica artificial in vitro Ringer. El proceso de anodizado potencioestático produce un coloreado de las probetas de Ti6Al4V, el cual depende principalmente del espesor del óxido anódico, se encontró que al incrementar el voltaje de anodización se obtenían mayores espesores, sin embargo, esto también dependía del tiempo de anodización, debido a que la tasa de disolución de capa es mayor que la de formación.

De acuerdo a los espectros de impedancia, sobre la aleación de Ti6Al4V crece una película pasiva de óxido anódico, la cual se comporta como un sólido denso que posee una alta resistencia a la corrosión, descrita por una alta impedancia, lo cual es característico de una alta resistencia a la corrosión.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

##### Referencias de publicaciones periódicas:

- [1] A. Schmidt, D. Azambuja; *Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution*; Corrosion Science; 48, 2006; 2901-2912.
- [2] M. Long, H. Rack; *Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective*; Biomaterials; 19, 1998; 1621-1639.
- [3] S. Assis, S. Wolynech, I. Costa; *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques*; Electrochimica Acta; 51, 2006; 1815-1819.
- [4] Mihai V. Popa et al; *Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids*; Electrochimica Acta; 49, 2004; 2113-2121
- [5] T. Hanawa; *Metal ion release from metal implants*; Materials Science and Engineering C 24 (2004) 745-752
- [6] A. Afshar, M.R. Vaezi; *Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions*; Surface and coatings technology; 186, 2004; 398-404.
- [7] Y. Sul, et al; *The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes*; Medical Engineering and Physics; 23, 2001; 329-346.
- [8] D. A. Vermilyea; *The kinetics of formation and structure of anodic oxide films on tantalum*; Acta Metallurgica; 1, 1953; 282-291
- [9] V.M.Prida , E. Manova , V. Vega et al; *Temperatura influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 316, 2007; 110-113.
- [10] J. -L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana and R. Winand; *Self-colour anodizing of titanium*; Surface Technology; 16, 1982; 153-62.
- [11] J. -L. Delplancke, A. Garnier, Y. Massiani and R. Winand; *Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation*; Electrochimica Acta; 39, 1994; 1281-1289