

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE DIÓXIDO DE TITANIO OBTENIDOS POR OXIDACIÓN ANÓDICA DE LA ALEACIÓN Ti-6Al-4V. PRIMEROS RESULTADOS.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM DIOXIDE COATING ON Ti-6Al-4V BY ANODIC OXIDATION TECHNIQUE. FIRST RESULTS.

M.L. Vera⁽¹⁾, A.E. Ares^{(1)*}, D.G. Lamas⁽²⁾ and C.E. Schvezov⁽¹⁾

⁽¹⁾ CONICET - Programa de Materiales, Modelización y Metrología (PMMM) - FCEQyN - Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552 - (3300) Posadas - Misiones - Argentina

⁽²⁾ CONICET - Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO) - CITEFA. J.B. de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Provincia de Buenos Aires - Argentina
e-mail: lauravera@fceqyn.unam.edu.ar, aares@fceqyn.unam.edu.ar, schvezov@fceqyn.unam.edu.ar

El titanio y sus aleaciones son extensamente utilizados en una gran variedad de aplicaciones biomédicas debido a su resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad. Las reconocidas propiedades del Titanio y sus aleaciones se deben a la formación a temperatura ambiente de un óxido, principalmente dióxido de titanio, que puede alcanzar naturalmente espesores de 2 a 7 nm. Sin embargo este óxido nativo presenta pobres propiedades superficiales, por lo que para aplicaciones biomédicas es necesario realizar recubrimientos de dióxido de titanio, que pueden obtenerse mediante la oxidación térmica u oxidación anódica del material ó a partir de la técnica sol-gel.

En este trabajo se comparan los óxidos obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4V a diferentes voltajes (10V a 100V) durante 1 minuto, empleando una solución de ácido sulfúrico como electrolito.

Se obtuvieron diferentes colores de interferencia según el voltaje aplicado.

La morfología de los óxidos se observó por microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB) y las fases presentes fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) de bajo ángulo.

Se evaluó la influencia del voltaje aplicado para obtener el óxido, en la morfología y estructura cristalina del mismo. Se observó una oxidación selectiva de las fases alfa y beta de la aleación empleada como sustrato y se encontraron morfologías porosas a elevados voltajes. Cada tipo de estructura podría servir para aplicaciones biomédicas diferentes. Se compararon los resultados obtenidos con los informados por otros autores.

Palabras Claves: oxidación anódica, TiO₂, caracterización, Ti-6Al-4V.

Titanium and titanium alloys are widely used in a variety of biomedical applications due to their corrosion resistance and biocompatibility. A protective passive titanium dioxide film covers the surface of Ti and its alloys in ambient conditions, which is 2 to 7 nm thick, and it is partially responsible for the success as an implant material. However, this oxide has poor surface properties. Therefore it is necessary to make titanium dioxide coatings for biomedical applications. Titania films can be produced on Ti6Al4V substrates by thermal oxidation, anodic oxidation, and by the sol-gel process to enhance its properties.

In this study, TiO₂ films produced on Ti-6Al-4V substrates by anodic oxidation technique, using H₂SO₄ solution as electrolyte at different voltages (from 10V to 100V) were compared.

Different colours of interference were obtained under different applied voltages.

The morphology of the films were determined by optic microscopy and scanning electron microscopy (SEM) and phase structure and phase composition were analysed by X-ray diffraction (XRD).

Influence at different voltages on morphology and phase structure of the films produced was analyzed. A selective oxidation of alpha and beta faces of the substrate was observed. Porous structures were obtained at high voltages. Each type of coating will be able for using on different biomedical applications. Results are compared with those obtained by others authors.

Key words: anodic oxidation, TiO₂, characterization, Ti-6Al-4V.

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

I. INTRODUCCIÓN

La aleación Ti-6Al-4V (denominada también Ti grado 5, según norma ASTM B367) es una aleación de Ti de tipo α/β ⁽¹⁾. Esta aleación es extensamente usada como material estructural debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión ⁽¹⁾, y en la actualidad, cada vez más se la utiliza como material para la fabricación de prótesis por su excelente biocompatibilidad ⁽²⁾.

Las reconocidas propiedades del Ti y sus aleaciones se deben fundamentalmente a la formación, a temperatura ambiente, de un óxido natural, TiO₂. En aire o agua a temperatura ambiente el Ti forma naturalmente un óxido de 2-7 nm. Sin embargo, este óxido nativo presenta pobres propiedades mecánicas superficiales, tales como baja dureza, y reducida resistencia al desgaste y a la abrasión ^(2, 3). El proceso electroquímico de oxidación anódica de metales permite obtener recubrimientos de óxidos de mayor espesor y densidad que el que crece naturalmente ^(2, 4). Entre los parámetros de este proceso que afectan en mayor grado las características de los óxidos (espesor, color, homogeneidad, densidad, etc.) podemos mencionar: la concentración, pH y temperatura del electrolito, el tiempo de anodizado, la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo (voltaje) y la densidad de corriente ⁽⁴⁾.

En este trabajo se evalúa la influencia del voltaje sobre el color, morfología y estructura cristalina de los óxidos obtenidos, a fin de poder, a futuro, optimizar los parámetros de síntesis de los recubrimientos para diferentes aplicaciones biomédicas.

II. MÉTODOS

II.1. Preparación superficial

A partir de una barra de 3 cm de diámetro de la aleación Ti-6Al-4V se cortaron discos de aproximadamente 3 mm de espesor que luego fueron divididos en 4 porciones iguales, obteniéndose probetas con forma de un cuarto de sección circular de aproximadamente 5 cm² de área total. Las mismas fueron desbastadas (en una sola cara) con papeles abrasivos de SiC de granulometría creciente desde 60 a 1500 en una pulidora rotatoria Marex VH 151 de 150 rpm, por lo que las probetas debieron ser incluidas en bakelita (Incluidora Marex VH-141) para facilitar su manipulación. El pulido se realizó manualmente, primero con pasta de diamante 1 μ m lubricada con etilenglicol y luego con una suspensión 20% V/V de sílica (Mastermet – Buehler) y agua oxigenada, hasta obtener una superficie espejada en aproximadamente 1 h de pulido sobre paño afelpado (Chemomet – Buehler). Posteriormente las probetas se limpiaron con agua y detergente, luego con alcohol y se secaron con aire caliente. Para revelar la microestructura del material base se empleó una solución Kroll (5% HF, 30% HNO₃, 65% H₂O).

II.2. Oxidación Anódica

La oxidación anódica se realizó a temperatura ambiente, haciendo circular corriente continua entre un ánodo de Ti-6Al-4V y un alambre de Pt empleado como cátodo, distanciados 5 cm entre sí, sumergidos en un recipiente de vidrio conteniendo una solución 1 M de H₂SO₄ (Cicarelli) como electrolito. El proceso de oxidación se llevó a cabo a diferentes voltajes (10, 20, 25, 30, 40, 50 y 100 V) que se mantuvieron constantes durante 1 min. Inmediatamente después de la oxidación, las probetas se lavaron en agua desmineralizada y se secaron con aire caliente.

II.3. Caracterización

La observación superficial de las probetas se realizó con un microscopio óptico Arcano 616 y con un microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips SEM 500.

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron con un difractómetro Philips PW 3710 con longitud de onda CuK α , empleando un accesorio para películas delgadas Philips que permite operar con una geometría de haz rasante con ángulo de incidencia de 1°.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. Morfología de los recubrimientos en función del voltaje aplicado

Se obtuvieron diferentes colores de interferencia según el voltaje aplicado (Tabla 1 y Fig. 1). Los colores obtenidos a cada voltaje coinciden con los reportados en la literatura para la misma aleación ^(5, 6).

Los colores que exhiben los recubrimientos son una consecuencia del espesor de los mismos. Varios autores ^(2, 5, 6) plantean que existe una relación lineal entre el espesor y el voltaje aplicado, con una constante de proporcionalidad entre 1,5 y 3 nmV⁻¹. Aplicando esa relación se calcularon los espesores de las muestras obtenidas a cada voltaje y los resultados se presentan en la Tabla 1. Aunque estos valores no han sido corroborados por otra técnica, son del orden de los hallados por Velten y col. ⁽⁵⁾ que oxidaron anódicamente la misma aleación con H₂SO₄ 0,5 M y obtuvieron los mismos colores para cada voltaje.

TABLA 1. Espesores y colores de los recubrimientos obtenidos a diferentes voltajes.

Voltaje [V]	Espesor [nm]	Color
10	15-30	dorado
20	30-60	púrpura
25	37-75	azul
30	45-90	celeste
40	60-120	verde
50	75-150	amarillo
100	150-300	gris

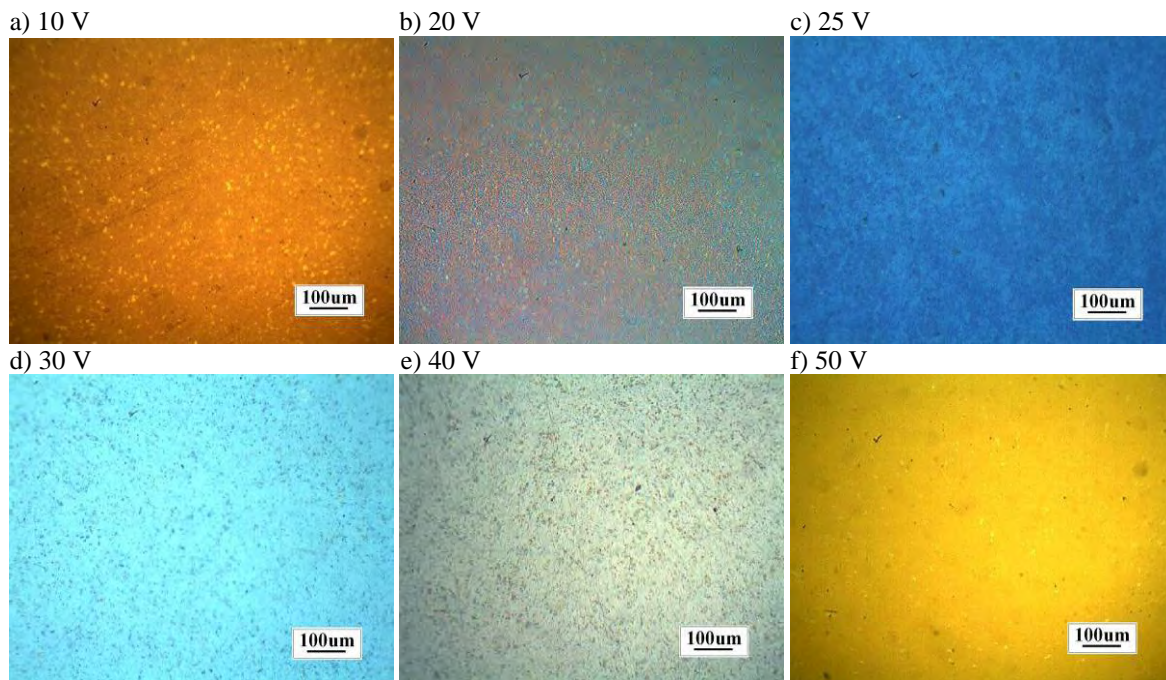


Figura 1. Micrografías ópticas de las superficies de las probetas oxidadas a diferentes voltajes.

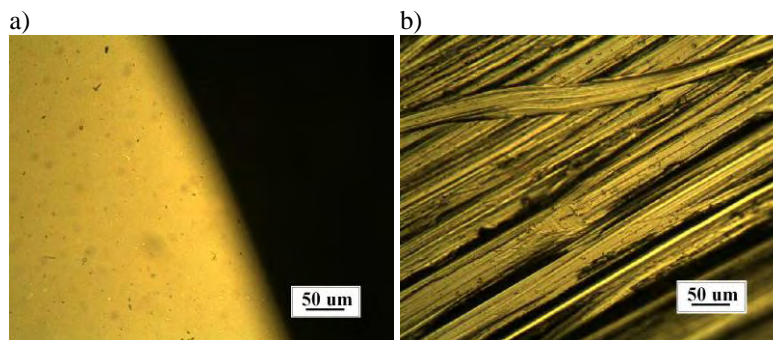


Figura 2. Micrografías ópticas (a) de un borde y (b) de la cara no pulida de la probeta oxidada a 50 V.

Como igual color, implica igual espesor, conviene destacar la uniformidad en el espesor de los recubrimientos obtenidos.

Los diferentes tonos del mismo color (más claros en algunas muestras y más oscuros en otras) que se observan en las micrografías ópticas de la Fig. 1, pueden deberse a la diferente reflexión de la luz, que produce el efecto "moteado".

En la Fig. 2.a se observa que el color es uniforme incluso en el borde de la probeta, por lo que se destaca la ausencia de variaciones en el espesor debidas a efectos de borde. En la Fig. 2.b, en la que se muestra una micrografía óptica correspondiente a la cara no pulida de la probeta oxidada a 50 V, se observa uniformidad en el color, por lo que el recubrimiento resulta uniforme independientemente del acabado de la superficie.

En la micrografía MEB de la Fig. 3.a se observa la microestructura de la aleación Ti-6Al-4V empleada como sustrato en la que puede verse en gris oscuro la fase α rodeada de fase β (gris claro) ⁽⁷⁾. Comparando esta distribución de fases con la morfología de las superficies oxidadas a 10 V, 40 V y 50 V (Fig. 3.b, d y e) puede notarse cierta similitud que permite inducir la oxidación selectiva de una fase respecto a la otra. Resultados

similares se han encontrado al someter la misma aleación a oxidación térmica en atmósfera de aire a 600 °C ⁽⁸⁾. Una explicación posible para los resultados obtenidos por oxidación térmica, sería que el oxígeno es, a baja temperatura, ampliamente soluble en la fase α (hcp) presentando menor solubilidad en la fase β (bcc), esto implicaría que hay mayor difusión de oxígeno en α y mayor crecimiento superficial de óxido sobre β , que se saturaría más rápidamente ⁽¹⁾. Esta también podría ser una de las explicaciones para lo observado en los recubrimientos obtenidos por oxidación anódica. Por otro lado, a 20 V y a 25 V (Fig. 3.c y d) no se observa la misma morfología, ya que se ven zonas donde el óxido creció en pequeños aglomerados. No se han encontrado en la literatura micrografías que muestren la morfología de los óxidos producidos a bajos voltajes sobre la aleación de Ti grado 5. Es necesario un estudio más profundo para explicar estos resultados e identificar las variables que influyen en la morfología de los óxidos. Al respecto, Aladjem ⁽⁴⁾ en una revisión de la oxidación anódica de titanio, menciona diferentes trabajos que informan que la composición, estructura y morfología de los óxidos anódicos dependen de la composición e historia térmica del sustrato metálico, además de las

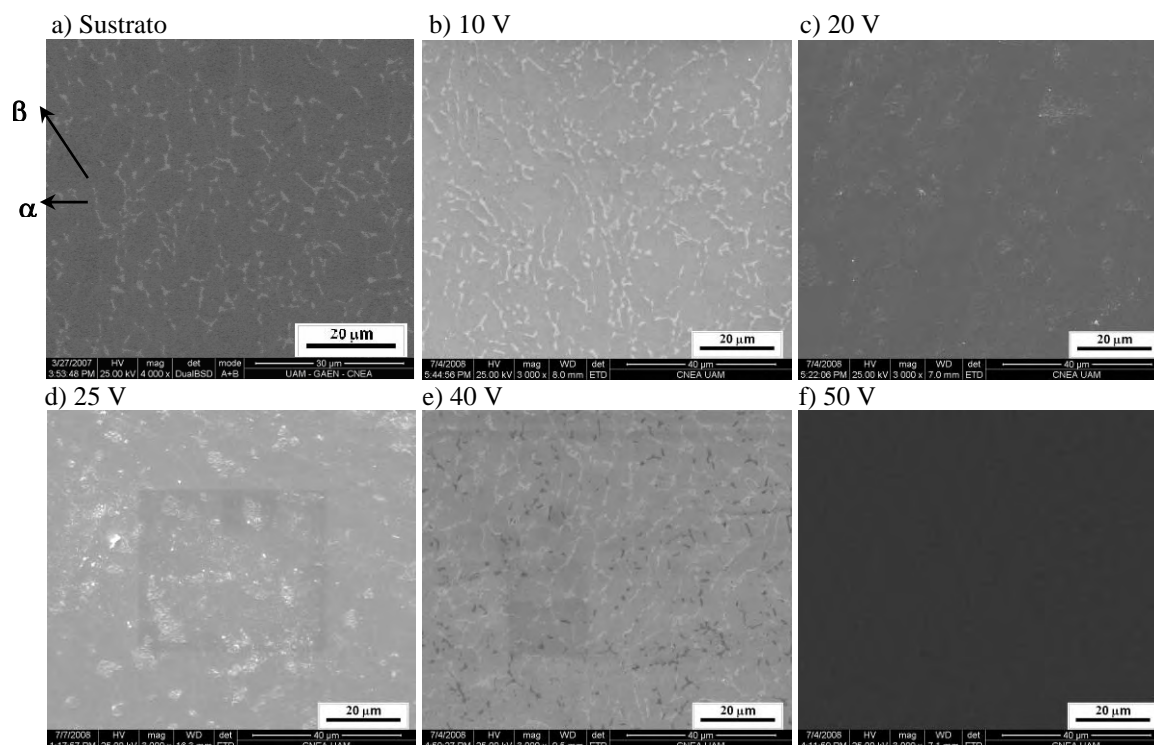


Figura 3. Micrografías MEB del sustrato y de las probetas oxidadas a diferentes voltajes.

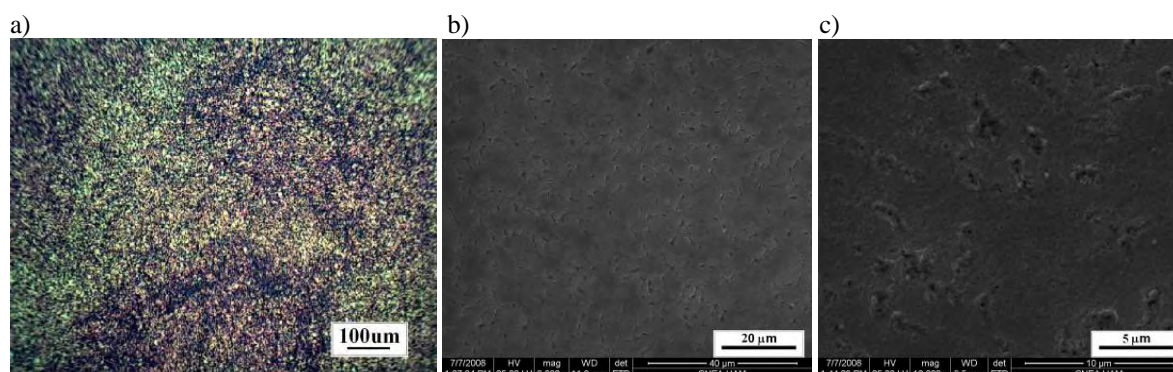


Figura 4. Micrografías óptica (a) y MEB (b y c) de la superficie de las probetas oxidadas a 100 V.

condiciones de oxidación.

En la oxidación realizada a 100 V se observó una descarga eléctrica con chispas, visibles a ojo desnudo, sobre el ánodo, acompañada de desprendimiento de gas. Como resultado se obtuvo un recubrimiento gris en el que se observaron pequeños poros, como se muestra en la Fig. 4 a tres aumentos diferentes. De acuerdo a la literatura a partir de un determinado voltaje, que depende de la densidad de corriente y del tipo y la concentración del electrolito, comienzan a establecerse arcos eléctricos entre diferentes zonas del recubrimiento, y esto da origen a la formación de poros o cráteres en la superficie. Teh y col.⁽⁹⁾ plantean que se forma oxígeno gaseoso cuando ocurre la transformación de fases amorfo-anatasa, que se detalla en la Sección III.2, y que las burbujas de oxígeno podrían ser las responsables de la generación de los sitios de falla, entre las que se establecen los arcos eléctricos.

Este fenómeno ha establecido una variante de la

técnica de oxidación anódica, denominada *Anodic spark deposition* (ASD) que permite obtener recubrimientos porosos que pueden alcanzar espesores de cientos de micrones^(4, 10).

Considerando las posibles aplicaciones biomédicas de estos recubrimientos de TiO₂, los de mayor espesor y rugosidad, hallados mediante ASD podrían aplicarse para implantes de huesos debido a que el TiO₂ en esas condiciones favorecería la oseointegración. Por otro lado, las películas más delgadas y de mayor uniformidad podrían utilizarse para aplicaciones cardiovasculares donde se busca hemocompatibilidad.

III.2. Fases cristalográficas de los recubrimientos en función del voltaje aplicado

La aleación Ti-6Al-4V es de tipo α/β , ya que el Al es un elemento estabilizante de la fase α (hcp), mientras el V

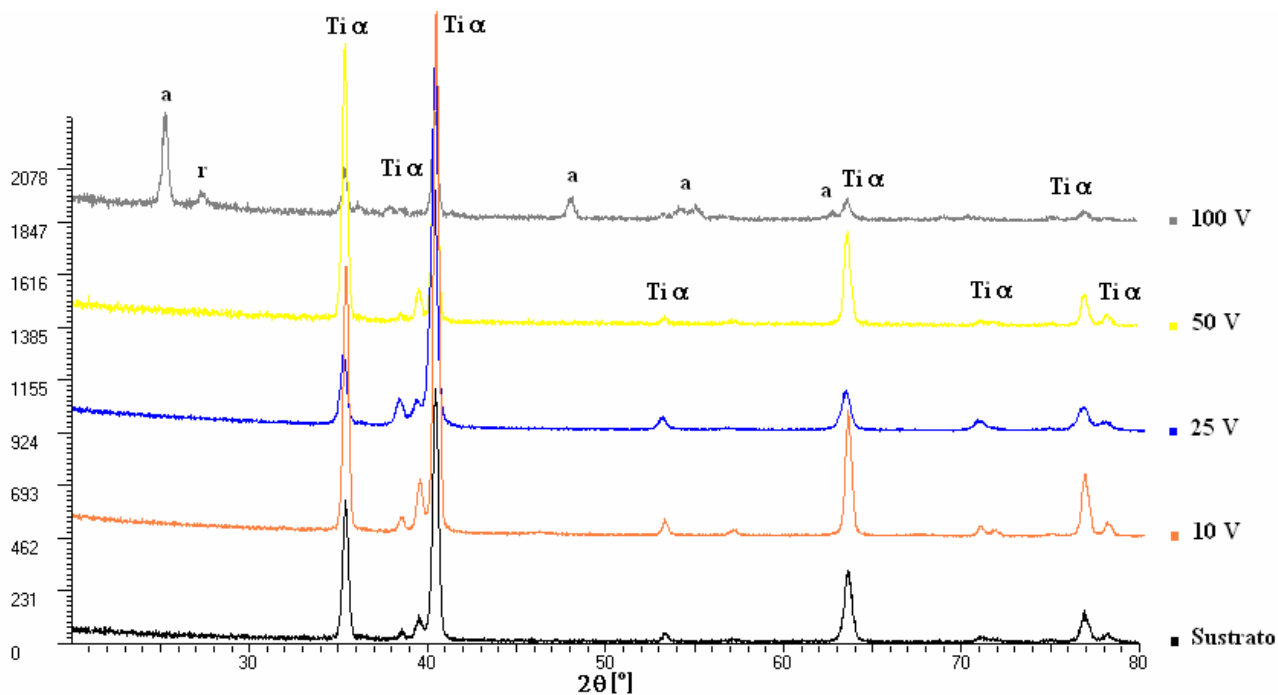


Figura 5. Difractogramas del sustrato y de las muestras oxidadas a 10, 25, 50 y 100 V.

estabiliza la fase β (bcc) favoreciendo que ésta sea estable a menor temperatura ⁽¹⁾.

En cuanto a las estructuras que el TiO_2 puede presentar a presión atmosférica, además de la fase amorfa, hay tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. El rutilo es la fase más estable, en tanto la anatasa y la brookita pueden existir como formas metaestables ⁽¹⁾.

En la Fig. 5 se muestran comparativamente los difractogramas del sustrato y de los recubrimientos, todos obtenidos en las mismas condiciones de incidencia rasante. En el difractograma correspondiente al sustrato, se ven solamente picos de la fase α y no se observan picos de la fase β . Esto puede ser debido a que la fase β es la fase minoritaria en esta aleación, ya que ocupa entre el 10-15 % en volumen ⁽¹⁾.

En la misma Fig. 5, en los difractogramas correspondientes a las muestras oxidadas a 10, 25 y 50 V, se observa que también aparecen solamente los picos de la fase α de la aleación de Ti, lo que indica que, por lo menos hasta los 50 V el recubrimiento es amorfo. Luego a 100 V se observan picos correspondientes a las fases anatasa y rutilo.

Los resultados obtenidos están de acuerdo a la literatura, ya que a bajos voltajes el óxido crece amorfo, y a partir de un determinado voltaje se detiene su crecimiento y comienza a cristalizar en la fase anatasa y a mayores voltajes en la fase rutilo ^(5, 11, 12). Algunos autores sostienen que aumentando la densidad de corriente aumenta el voltaje límite a partir del cual el TiO_2 comienza a cristalizar ^(5, 11).

Velten y col. ⁽⁵⁾ informaron que el Al y el V presentes en la aleación Ti-6Al-4V dificultarían la cristalización del TiO_2 , provocando que ésta se produzca a mayor voltaje que en el caso de Titanio puro. Por otro lado, Diamanti y col. ⁽¹¹⁾, informaron, que

al aumentando la concentración del ácido sulfúrico empleado como electrolito, disminuye el voltaje al cual ocurre la transformación de los recubrimientos de amorfos a cristalinos. Resumiendo, los parámetros mencionados tendrían influencias opuestas, ya que, la transformación amorfo-anatasa puede ser promovida con un aumento en la intensidad de corriente ó con una disminución en la concentración del electrolito.

Luego a mayores voltajes ocurre la aparición de la fase rutilo, como ha ocurrido en la muestra oxidada a 100 V que presenta picos de anatasa y rutilo. En este último espectro también aparecen picos correspondientes a la fase α , lo que estaría indicando que los rayos X atraviesan la capa de óxido y llegan al sustrato a pesar de la incidencia de 1° .

En general se acepta que las fases cristalinas del TiO_2 poseen mayor biocompatibilidad que la fase amorfa ⁽¹³⁾, por lo que, en principio, se debería estudiar con más detalle la oxidación anódica a voltajes entre 60 y 100 V para encontrar el punto de cristalización en las condiciones de proceso utilizadas. Otra opción viable para cristalizar los recubrimientos amorfos sería realizarles un tratamiento térmico posterior ⁽¹⁰⁾.

Entre las tareas futuras se incluyen: un estudio más profundo de la influencia de los parámetros de oxidación en la morfología de los óxidos, la determinación del espesor de las películas y la evaluación de sus propiedades mecánicas y de biocompatibilidad.

III. CONCLUSIONES

El estudio de la oxidación anódica de Ti-6Al-4V en H_2SO_4 1 M durante 1 minuto a voltaje constante, permitió obtener las siguientes conclusiones:

- Se verificó la dependencia del color con el voltaje

aplicado y su correspondencia con el espesor del recubrimiento.

- Los recubrimientos poseen un color uniforme tanto en el centro de la probeta como en los bordes, mostrando uniformidad en el espesor y ausencia de efectos de borde.
- La morfología del óxido es diferente según las condiciones de oxidación. A determinados voltajes se oxidaron de manera selectiva las fases α y β de la aleación.
- Los recubrimientos obtenidos entre 10 y 50 V fueron homogéneos y compactos. Por otro lado a 100 V se obtuvo un recubrimiento poroso.
- A bajos voltajes (entre 10 y 50 V) el óxido crece amorfo. A 100 V se obtuvo TiO_2 cristalino en las fases anatasa y rutilo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al personal de la Unidad de Materiales del CAC (CNEA) por las observaciones en el MEB y al CONICET por el financiamiento.

Referencias

- 1 - Leyens, C., Peters, M., Titanium and Titanium Alloys; Fundamentals and Applications, 1^a ed., WILEY-VCH, Köln, 2003.

- 2 - Liu, X., Chu, P.K., Ding, C. Materials Science and Engineering R, **47**, 49-121, (2004).
- 3 - Güleriyüz, H. y Cimenoglu, H. Surface and Coating Technology, **192**, 164-170, (2005).
- 4 - Alajdem, A. Journal of Materials Science, **8**, 688-704, (1973).
- 5 - Velten, D., Biehl, V., Aubertin, F., Valeske, B., Possart, W. y Breme, Journal of Biomedical Material Research, **59**, 18-28, (2002).
- 6 - Sharma, A.K. Thin Solid Films, **208**, 48-54 (1992).
- 7 - Berberich, F., Matz, W., Kreissig, U., Richter, E., Schell, N. y Möller, W. Applied Surface Science, **179**, 13-19, (2001).
- 8 - Vera, M.L., Ares, A.E., Lamas, D.G., Schvezov, C.E., Congreso CONAMET-SAM, Chile, 2008.
- 9 - Teh, T.H., Berkani, A., Mato, S., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki, H., Shimizu, K. Corrosion Science, **45**, 2757-2768, (2003).
- 10 - Yang, B., Uchida, M., Kim, H.-M., Zhang, X., Kokubo, T. Biomaterials, **25**, 1003-1010, (2004).
- 11 - Diamanti, M.V. y Pedefferri, M.P. Corrosion Science, **49**, 939-948, (2007).
- 12 - Kuromoto, N.K., Simao, R.A., Soares, G.A. Materials Characterization, **58**, 114-121, (2007).
- 13 - Huang, N., Yang, P., Leng, Y.X., Chen, J.Y., Sun, H., Wang, J., Wang, G.J., Ding, P.D., Xi, T.F., Leng, Y. Biomaterials, **24**, 2177-2187, (2003).