

# DETERMINACIÓN POR REFLECTOMETRÍA DE RAYOS X DEL ESPESOR DE RECUBRIMIENTOS DE TiO<sub>2</sub> OBTENIDOS POR OXIDACIÓN ANÓDICA

## DETERMINATION USING X-RAY REFLECTOMETRY OF THE TiO<sub>2</sub> COATING'S THICKNESS OBTAINED BY ANODIC OXIDATION

M.L. Vera<sup>(1)</sup>, A.E. Ares<sup>(1)\*</sup>, M.R. Rosenberger<sup>(1)</sup>, D.G. Lamas<sup>(2)</sup> and C.E. Schvezov<sup>(1)</sup>

(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: aares@fceqyn.unam.edu.ar

El proceso electroquímico de oxidación anódica permite obtener recubrimientos de TiO<sub>2</sub> de mayor espesor y densidad que el que crece naturalmente sobre aleaciones de titanio, el cual frecuentemente no supera los 10nm de espesor y presenta numerosos poros y microfisuras. Por lo tanto, estos recubrimientos mejoran el desempeño de las aleaciones de titanio como biomaterial. En el presente trabajo se obtienen recubrimientos de TiO<sub>2</sub> por oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4V a diferentes voltajes (10V a 70V), empleando una solución de ácido sulfúrico 1M como electrolito. Los espesores de las películas se determinan por reflectometría de rayos X, utilizando dos métodos de cálculo, uno a partir de la Ley de Snell y otro a partir de la Ley de Bragg modificada. La morfología de los óxidos se observa por microscopía óptica y electrónica de barrido y las fases presentes se analizan por difracción de rayos X con incidencia rasante de 1°. Se evalúa la relación entre el voltaje y el espesor de los recubrimientos. Se obtienen diferentes colores de recubrimientos según el voltaje aplicado de acuerdo al espesor de los óxidos. Los valores de espesores calculados son entre 25 y 125 nm. El espesor aumenta al aumentar el voltaje aplicado. Hasta 50V los recubrimientos son compactos, homogéneos y amorfos, a 60V comienzan a aparecer poros y a 70V el recubrimientos es poroso y cristalino en fase anatasa.

Palabras Claves: Oxidación Anódica, Ti-6Al-4V, TiO<sub>2</sub>, Recubrimientos, Reflectometría de Rayos X

Electrochemical process of anodic oxidation allows obtain TiO<sub>2</sub> coatings on Titanium alloys. This technique produces coatings thicker and denser than the natural oxide. Natural oxide thickness is less than 10nm with porous and micro-cracks. Therefore, anodic oxide coatings improve biomaterial properties of the Titanium alloys. In this work, TiO<sub>2</sub> coatings were obtained on Ti-6Al-4V substrates by the anodic oxidation technique, using 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution as electrolyte at different voltages, from 10V to 70V. Thickness of the coatings are determined by X-ray reflectometry using two calculation methods; one based on Snell's Law and the other based on Modified Bragg's Law. The morphology of the oxide coatings were observed by optical and scanning electron microscopy. Phase composition of the films were analysed by X-ray diffraction with a glancing angle incidence of 1°. The relationship between voltage and thickness of coatings is evaluated. TiO<sub>2</sub> films of different colors were obtained according to the applied voltage and the oxide thickness. The calculations indicate coating thickness between 25 and 125nm, the thickness increases when the voltage increases. Coatings produced at voltages less than 50V are compact, homogeneous and amorphous. On the other hand, the coatings produced at 60V shown incipient porous and at 70V the coatings are porous and crystalline in anatase phase.

Key Words: Anodic Oxidation, Ti-6Al-4V, TiO<sub>2</sub>, Coatings, X-Ray Reflectometry

### I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de Titanio (Ti) son extensamente utilizadas en gran variedad de aplicaciones biomédicas debido a sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y baja densidad. En particular, la aleación Ti-6Al-4V está siendo cada vez más utilizada por sus reconocidas propiedades mecánicas<sup>(1)</sup>. En general las propiedades de las aleaciones de Ti se deben a la formación, a temperatura ambiente, de

un óxido natural, el TiO<sub>2</sub>. Este óxido nativo puede alcanzar naturalmente espesores de 2 a 7 nm<sup>(1)</sup>.

Existen varias técnicas de síntesis de recubrimientos de TiO<sub>2</sub>, tales como: oxidación térmica<sup>(2, 3)</sup>, oxidación anódica<sup>(3-6)</sup>, proceso sol-gel<sup>(3, 7)</sup>, etc. Con estas técnicas se pueden obtener recubrimientos de óxidos de mayor espesor y densidad que el que crece naturalmente sobre las aleaciones de Ti<sup>(4, 8)</sup> aumentando su resistencia a la corrosión, al desgaste y a la abrasión<sup>(4)</sup>.

La oxidación anódica es una técnica muy utilizada en

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

la oxidación de Aluminio<sup>(9)</sup> y de aleaciones de Ti, y se la emplea por ejemplo en la industria aeroespacial<sup>(10)</sup> y en la fabricación de componentes electrónicos<sup>(4)</sup>.

Uno de los parámetros más importantes en el control de la producción de los óxidos anódicos es el voltaje al cual se realiza la oxidación<sup>(3-6)</sup>. En el presente trabajo se evalúa fundamentalmente la relación entre esta variable y el espesor de los recubrimientos calculado a partir de mediciones de reflectometría de rayos X (RRX).

## II. MÉTODOS

### II.1. Preparación Superficial

Como sustrato se emplearon placas rectangulares de  $(1 \times 2) \text{ cm}^2$  y 0,2 cm de espesor de la aleación Ti-6Al-4V. Las placas fueron desbastadas con papeles abrasivos de SiC de granulometría creciente desde 60 a 1500 en una pulidora rotatoria Marex VH 151 de 150 rpm. El pulido se realizó manualmente, primero con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  lubricada con etilenglicol y luego con una mezcla 4 en 1 de sílice coloidal (Mastermet – Buehler) y de 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.

### II.2. Oxidación anódica

La oxidación anódica se realizó a temperatura ambiente, haciendo circular corriente continua entre un ánodo de la aleación de Ti y un cátodo de alambre de Pt, distanciados 5cm entre sí, sumergidos en un recipiente de vidrio conteniendo una solución 1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Cicarelli) como electrolito. El proceso de oxidación se llevó a cabo a voltaje constante durante 1 minuto, se empleó un voltaje diferente por probeta en un rango de 10 a 70V. La velocidad con la que se alcanzó el valor de voltaje deseado fue de  $2,5\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Inmediatamente después de la oxidación, las probetas se enjuagaron con agua desmineralizada y se secaron con aire caliente.

### II.3. Caracterización

La observación superficial de las probetas se realizó mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB, Philips SEM 500).

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases de óxido presentes se realizaron con un difractómetro Philips PW 3710 con longitud de onda  $\text{CuK}\alpha$ , empleando un accesorio para películas delgadas Philips que permite operar con una geometría de haz rasante con ángulo de incidencia de  $1^\circ$ .

Los espesores de los recubrimientos se determinaron a partir de medidas de reflectometría de rayos X (RRX) utilizando radiación sincrotrón. Este estudio se realizó en la línea D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil) con una longitud de onda ( $\lambda$ ) de  $1,55015\text{\AA}$ .

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

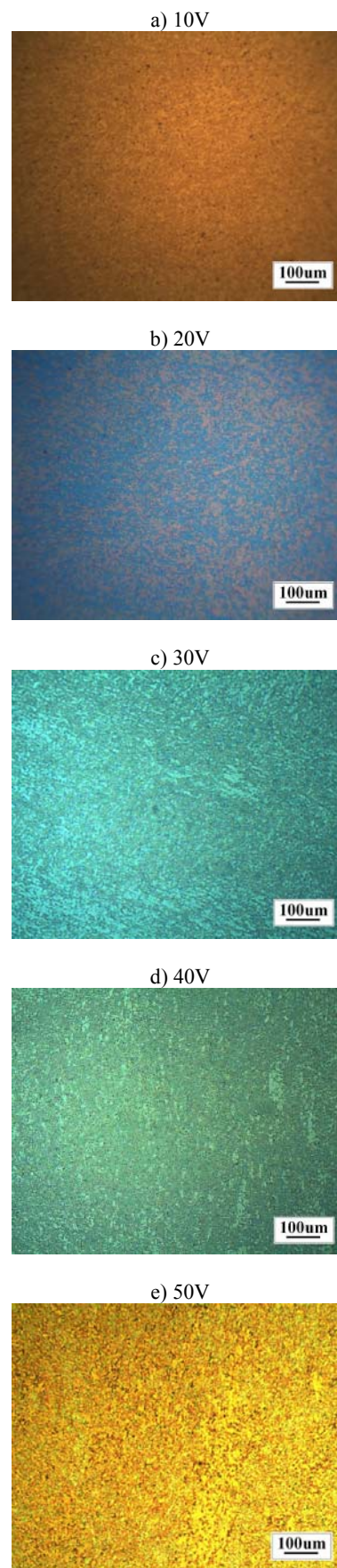


Figura 1. Micrografías ópticas de las superficies de las probetas oxidadas de 10 a 50V.

Como resultado de la oxidación anódica se obtuvieron recubrimientos de distintos colores de interferencia en función del voltaje aplicado (Fig. 1, Fig. 2 y Tabla 1). Los colores obtenidos a cada voltaje coinciden con los reportados previamente<sup>(11)</sup>.

En las micrografías ópticas de las superficies de los óxidos obtenidos de 10 a 50V (Fig. 1 a-e) puede observarse un color uniforme predominante con pequeñas porciones de una tonalidad diferente, distribuidas quasi-homogéneamente sobre la superficie. Las porciones con distinta tonalidad son de tamaño similar al tamaño de las fases del sustrato, lo que sugiere que este patrón de coloración pueda atribuirse a diferentes orientaciones cristalinas de las fases de la aleación Ti-6Al-4V empleada como sustrato. Las porciones del sustrato con diferente orientación cristalina tienen asociado un óxido de espesor diferente y eso explicaría los diferentes tonos de color. Esta diferencia de espesores según la orientación cristalina ya fue observada en anteriores trabajos<sup>(12, 13)</sup>.

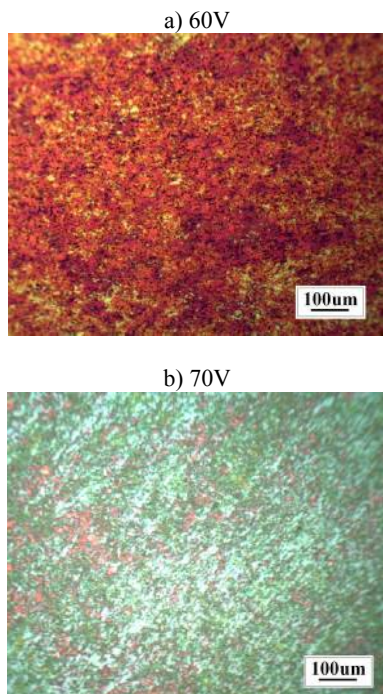


Figura 2. Micrografías ópticas de las superficies de las probetas oxidadas a 60 y 70V.

En las muestras oxidadas a 60V y 70V (Fig. 2) se observan dos colores, y si bien la diferencia de colores es más notable que la observada en los óxidos de menor voltaje, puede explicarse de la misma manera, y por lo tanto se debería a la diferencia entre los espesores. Los colores que se observan son los correspondientes a voltajes y espesores sucesivos en la escala de colores que se obtiene por esta técnica de oxidación (Tabla 1)<sup>(12)</sup>. El efecto de la textura es más notable en probetas con microestructura de granos alargados, como en las que se utilizan en este trabajo, que provienen de una plancha fabricada por laminación. En las probetas con microestructura equiaxial de granos pequeños el efecto es menos notable y el color es más homogéneo<sup>(11, 12)</sup>.

Más allá de la in-homogeneidad dada por la textura,

no se observaron cambios significativos de color de los recubrimientos en los bordes de las probetas, por lo que se destaca la ausencia de variaciones en el espesor debidas a efectos de borde<sup>(11)</sup>.

En cuanto a la morfología de los recubrimientos a bajos voltajes de oxidación los óxidos son homogéneos y compactos, y a partir de 60V la rugosidad es notable e incluso comienzan a observarse pequeños poros que se hacen más grandes y numerosos a los 70V (Fig. 3 a y b) producto de una descarga con chispas sobre el ánodo, indicando el comienzo del spark discharge<sup>(5, 6, 11)</sup>.

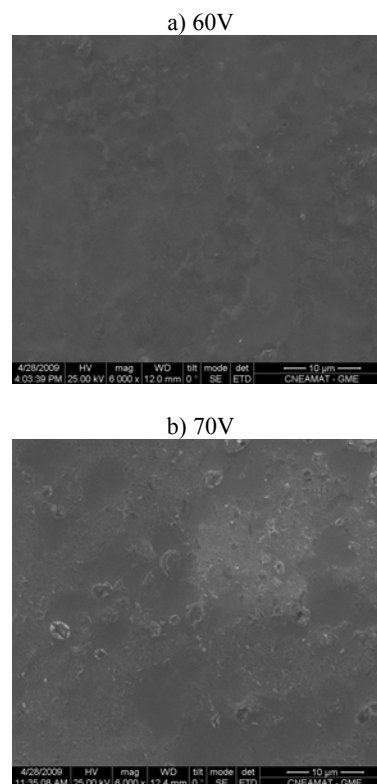


Figura 3. Micrografías MEB de los recubrimientos obtenidos a 60 y 70V.

Los espectros de DRX de los óxidos obtenidos a voltajes hasta 60V no mostraron picos correspondientes a las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>, que es coincidente con resultados presentados en trabajos anteriores<sup>(11)</sup>. Recién a 70V el recubrimiento es cristalino en fase anatasa. Esto podría estar indicando que, por lo menos hasta los 60V el recubrimiento es amorfo ó que la técnica utilizada no registre las fracciones cristalinas por el escaso espesor y masa de los recubrimientos. Al respecto, algunos autores sostienen que los recubrimientos crecen amorfos hasta determinado voltaje, a partir del cual comienzan a cristalizar, primero en fase anatasa y luego rutilo<sup>(4-6, 9)</sup> y otros que la cristalización es gradual desde muy bajos voltajes de oxidación, es decir, que la fracción cristalina va aumentando con el voltaje<sup>(3)</sup>.

### Espesores vs. Voltaje aplicado

En el presente trabajo, el espesor de los recubrimientos obtenidos a diferentes voltajes se determinó a partir de mediciones de RRX, utilizando dos

métodos de cálculo diferentes. Uno, a partir de la Ley de Snell y otro a partir de la Ley de Bragg modificada<sup>(14, 15)</sup>. Ambos métodos fueron aplicados utilizando datos experimentales de RRX como los que se muestran en la Fig. 4. En esta Fig. 4 las curvas corresponden a la intensidad reflejada en función del ángulo  $\alpha$  de incidencia de rayos X de las muestras oxidadas a 10 y 30V.

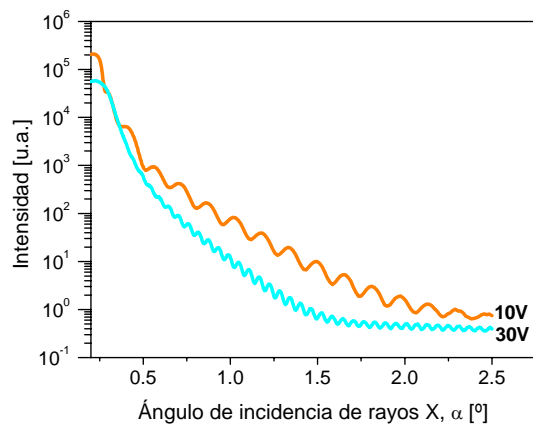


Figura 4. Curvas de RRX de los recubrimientos obtenidos a 10 y 30V.

A continuación se utilizarán ambos métodos para calcular el espesor de los recubrimientos.

El Modelo de Snell permite calcular el espesor de los recubrimientos ( $t$ ) utilizando la ec.(1).

$$t_1 = \frac{\lambda}{2\Delta\alpha} \quad (1)$$

Donde  $\lambda$  en [nm] es la longitud de onda de la radiación X incidente y  $\Delta\alpha$  en [rad] es la diferencia entre ángulos de incidencia correspondientes a picos sucesivos de las oscilaciones de interferencia de las curvas de la Fig. 4.

De la ec.(1) se desprende que recubrimientos más gruesos dan oscilaciones de menor amplitud. Observando las curvas de la Fig. 4, al aumentar el voltaje, disminuye la frecuencia de las oscilaciones lo que sería indicativo de que aumenta el espesor de los recubrimientos con el aumento del voltaje aplicado.

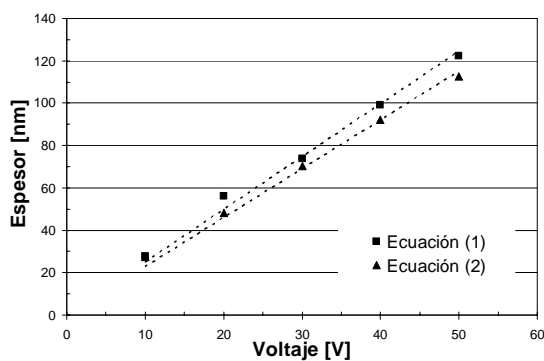


Figura 5. Valores calculados de los espesores ( $t_1$  y  $t_2$ ) en función del voltaje aplicado.

Tanto los valores de  $\Delta\alpha$  como los espesores obtenidos para cada muestra se presentan en la Tabla 1. En la Fig. 5,

se graficaron, en cuadrados negros, los espesores en función del voltaje aplicado. Se observa una clara tendencia lineal entre ambos, siguiendo la correlación  $t_1 = 2,49[\text{nm}/\text{V}] \times V$  ( $R^2 = 0,99$ ), donde  $V$  corresponde al voltaje aplicado en [V]. El error en el cálculo de  $t_1$  corresponde al error asociado a la determinación de  $\Delta\alpha$ , que es del 10%.

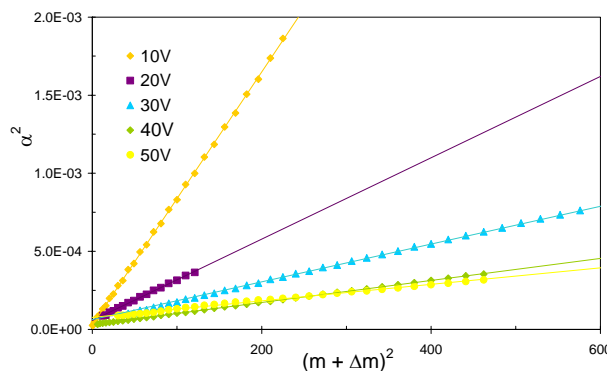


Figura 6.  $\alpha^2$  versus  $(m + \Delta m)^2$  para cada voltaje.

El cálculo del espesor a partir de la Ley de Bragg modificada se realizó utilizando la ec.(2).

$$\alpha^2 = \alpha_c^2 + (m + \Delta m)^2 \frac{\lambda^2}{4t^2} \quad (2)$$

Donde  $\alpha$  corresponde a los valores de los ángulos de incidencia de los máximos y mínimos de las oscilaciones que se observan en la Fig. 4,  $m$  es el orden de reflexión, y  $\Delta m$  toma valores de  $\Delta m = 0$  para los picos ó máximos y  $\Delta m = 1/2$  para los valles ó mínimos, ya que es el caso en el que la película es menos densa que el sustrato<sup>(15)</sup>.  $\alpha_c$  es el ángulo crítico de incidencia por debajo del cual hay reflexión total de los rayos X.

Al graficar  $\alpha^2$  vs.  $(m + \Delta m)^2$  para cada muestra se obtuvieron los puntos que se muestran en la Fig. 6, en los cuales se observa una clara tendencia lineal. Siguiendo la ec.(2), a partir de las pendientes de cada una de las rectas se determinaron los espesores ( $t_2$ ) de los recubrimientos obtenidos a cada voltaje. Los valores de las pendientes y de los espesores se muestran en la Tabla 1. La correlación entre el espesor y el voltaje aplicado da una relación lineal  $t_2 = 2,3 [\text{nm}/\text{V}].V$ , ( $R^2 = 0,99$ ), que se representa en la Fig. 5 con triángulos negros. El error estimado en la constante de proporcionalidad entre el voltaje y el espesor es del 10%.

TABLA 1. COLORES OBTENIDOS A DIFERENTES VOLTAJES Y ESPESORES CALCULADOS.

$V$ [V]	Color	Ec.1		Ec.2	
		$\Delta\alpha$ [rad]	$t_1$ [nm]	$\lambda^2/4t^2$	$t_2$ [nm]
10	dorado	2.80E-03	27.64	8.11E-06	27.21
20	púrpura	1.38E-03	56.29	2.61E-06	48.00
30	celeste	1.05E-03	73.73	1.21E-06	70.46
40	verde	7.83E-04	98.95	7.06E-07	92.25
50	amarillo	6.33E-04	122.38	4.73E-07	112.64

Los valores de espesores obtenidos por los dos modelos son similares (2,49 y 2,3nm/V), por lo que se adopta el valor promedio de 2,4nm/V como constante de proporcionalidad con una indeterminación de  $\pm 5\%$ . Este resultado está de acuerdo con lo publicado en la literatura donde la constante de proporcionalidad toma valores entre 1,5 y 3nm/V<sup>(3, 8, 10, 16)</sup>.

Los espesores de los recubrimientos obtenidos a 60V y 70V no se determinaron debido a que supera la capacidad de detección de la técnica de RRX, la cual es de aproximadamente 200nm para este material y la longitud de onda utilizada. A medida que aumenta el espesor de los recubrimientos, la frecuencia de las oscilaciones aumenta dificultando el análisis de los datos.

La escala de colores establecida para el proceso de oxidación que emplea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M como electrolito (Tabla 1), permite inducir el espesor de los recubrimientos a partir del color de interferencia que presentan. En general la escala de colores coincide con las reportadas en la literatura para esta aleación de Ti y utilizando el mismo electrolito<sup>(3, 10, 17)</sup>. Sin embargo, es conveniente aclarar que al cambiar el electrolito y/o su concentración puede haber cambios de color para cada espesor<sup>(16-18)</sup>.

#### IV. CONCLUSIONES

La oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4V en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M produce recubrimientos de TiO<sub>2</sub> de diferentes características dependiendo del voltaje aplicado. Se analizó la influencia del voltaje en un rango de 10 a 70V sobre el espesor, color, morfología y estructura cristalina de los recubrimientos y se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se confirmó la relación lineal entre espesor y voltaje aplicado, siendo:  $t = 2,4 \text{ nm/V} \times V$ .
- No se ha encontrado una diferencia significativa entre los valores de espesores obtenidos por la Ley de Snell y la Ley de Bragg modificada, por lo que se prefiere utilizar la primera por su sencillez.
- La correlación establecida entre voltaje, color y espesor constituye una manera simple y rápida de estimar el espesor del recubrimiento como función del color y del voltaje aplicado.
- La morfología de los recubrimientos obtenidos a voltajes menores a 50 V, resultaron homogéneos, y compactos. En cambio, los recubrimientos obtenidos a voltajes superiores son porosos y la rugosidad va aumentando con el voltaje aplicado.
- En cuanto a la estructura cristalina de los óxidos, hasta 60V no se detectaron fases cristalinas del TiO<sub>2</sub> debido a que el recubrimiento es amorfo o la fracción cristalina no se detecta por DRX, mientras que a 70V aparece la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>.
- La oxidación anódica de Ti-6Al-4V es una técnica que permite controlar las características de los

recubrimientos para utilizarlos en diferentes aplicaciones biomédicas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Sao Paulo-Brasil, por la utilización de la línea XRD1 y al Centro Atómico Constituyente de Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC-CNEA) de Argentina por las observaciones al microscopio electrónico de barrido. También agradecen al CONICET y a la ANPCyT por el financiamiento.

#### Referencias

- 1 - Leyens, C., Peters, M., Titanium and Titanium Alloys; Fundamentals and Applications, 1ª ed., WILEY-VCH, 2003.
- 2 - Gülerüyüz, H., Cimenoglu, H. Surface and Coating Technology, **192**, 164-170 (2005).
- 3 - Velten, D., Biehl, V., Aubertin, F., Valeske, B., Possart, W. y Breme, Journal of Biomedical Material Research, **59**, 18-28 (2002).
- 4 - Alajdem, A. Journal of Materials Science, **8**, 688-704 (1973).
- 5 - Diamanti, M.V. y Pedferri, M.P. Corrosion Science, **49**, 939-948 (2007).
- 6 - Kuromoto, N.K., Simao, R.A., Soares, G.A. Materials Characterization, **58**, 114-121 (2007).
- 7 - Favilla, P., Alterach, M., Rosenberger, M., Ares, A., Schvezov, C., Amerio, O. TMS 2008, 137th Annual Meeting & Exhibition. March 9-13. New Orleans, USA (2008).
- 8 - Liu, X., Chu, P.K., Ding, C. Materials Science and Engineering R, **47**, 49-121 (2004).
- 9 - Van Gils, S., Mast, P., Stijns, E., Terryn, H. Surface and Coating Technology. **185**, 303-310 (2004).
- 10 - Sharma, A.K. Thin Solid Films, **208**, 48-54 (1992).
- 11 - 18 - Vera, M.L., Ares, A.E., Lamas, D.G., Schvezov, C.E.. Anales AFA, **20**, 178-183 (2008).
- 12 - Vera, M.L., Ares, A.E., Lamas, D.G., Rosenberger, M.R., Schvezov, C.E.). 9º SAM-CONAMET 2009. Buenos Aires. (2009).
- 13 - Diamanti, M.V., Pedferri, M.P., Schuh, C.A. Metallurgical and Materials Transactions A, **39A**, 2143-2147 (2008).
- 14 - Gibaud, A., Hazra, S. Current Science, **78**, 1467-1477 (2000).
- 15 - Huang, F. Internal Report of Center for Materials for Information Technology, The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487. 1-8 (2005).
- 16 - Sul, Y-T., Johansson, C.B., Jeong, Y., Albrektsson, T. Medical Engineering & Physics, **23**, 329-346 (2001).
- 17 - Gaul, E. Journal of Chemical Education, **70**, 176-178 (1993).
- 18 - Yang, C-L., Chen, F-L., Chen, S-W. Materials Chemistry and Physics, **100**, 268-274 (2006).