

Primeros resultados en la electrodeposición catódica de TiO_2 sobre probetas de acero inoxidable 304

Ernesto Peláez Abellán, Dennys Fernández Conde, Maura Valdés Pedroso y Jesús Eduardo González Ruiz.*

Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata s/n esquina a Calle G, Código Postal 10600, Ciudad de La Habana. Correo electrónico: pelaez@fq.uh.cu. *Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Dirección de Química, Departamento de Investigación-Desarrollo de Biomateriales, Grupo de Biomateriales, Avenida 25 No. 15202 y Calle 158, Playa, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana, Código Postal 11600, Cuba.

Recibido: 26 de marzo de 2009.

Aceptado: 13 de noviembre de 2009.

Palabras clave: óxido de titanio, deposición catódica, disolución acetona- I_2 , capas de TiO_2 , acero inoxidable 304.

Key words: titanium oxide, cathodic deposition, acetone- I_2 dissolution, TiO_2 layer, stainless steel 304.

RESUMEN. Con vistas a lograr que el acero inoxidable 304 presentara características bioactivas, se electrodepositó sobre él una capa delgada de TiO_2 mediante un proceso electrolítico en una disolución de acetona- I_2 usando una placa de aleación de titanio como ánodo soluble. Con este método se salvan inconvenientes tecnológicos, ya que el proceso electrolítico se realiza en un solo paso, con un equipamiento sencillo y por tanto, barato. Además, se logran salvar inconvenientes inherentes a otras técnicas como el material que sirve como precursor del óxido de titanio y el uso de disolventes orgánicos de relativa toxicidad. La capa de TiO_2 se caracterizó mediante microscopía óptica, electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS). Los resultados señalan que a medida que la corriente aumenta, la rugosidad también se incrementa. Se lograron mejores depósitos a partir de 4 V y tiempos cortos (aunque generalmente mayores a 10 min). Las mejores condiciones experimentales en régimen potencioestático fueron: 15 V durante 15 ó 20 min y 50 V durante 5 min. En general, se lograron mejores depósitos a potenciales elevados y tiempos cortos. En el microscopio electrónico se observó que los depósitos no son porosos y cubren casi totalmente la superficie, aunque también se observaron zonas sin depósito. Se presentaron grietas cuando el espesor estaba próximo a 1 μm , por eso los depósitos deben ser finos para evitar las escamas y grietas. El análisis de EDS indicó que el depósito está formado por algún tipo de óxido de Ti.

ABSTRACT. To provide bioactivity a thin layer of TiO_2 was electrodeposited on a stainless steel 304 by an electrochemical simple method using a titanium alloy soluble anode in an acetone- I_2 solution. With this method technological inconveniences were surpassed, since the electrolytic process is carried out in a single step with a simple equipment used in Electrochemistry and therefore cheap. Also, it is possible to save inherent inconveniences to other techniques as for example: the precursor material of TiO_2 powders and the use of relatively toxic organic solvents. The TiO_2 layer was characterized by optic, scanning electronic microscopy and X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS). The results point out that as the current increases, the ruggedness increases. Starting from 4 V and short times (although generally bigger than 10 min) good deposits were achieved. Under potentiostatic regime the best experimental conditions were: 15 V during 15 or 20 min and 50 V-5 min. In general, better deposits are achieved at high potentials and short operation times. In the electronic microscope it was shown that the deposits are not porous and cover almost all the surface, although areas without deposit are observed. The cracks were present when the thickness was next to 1 μm . For that reason the deposits should be fine to avoid the flakes and cracks. The EDS analysis pointed out that some Ti-oxide was obtained.

INTRODUCCIÓN

El Ti y sus aleaciones son materiales bioinertes por naturaleza, debido a su gran resistencia a la corrosión porque la superficie se cubre de forma espontánea de un óxido protector, el TiO_2 (pasivación espontánea). En los últimos años ha aumentado el interés de utilizar como implantes ciertos tipos de aceros inoxidables

austeníticos,¹ debido a la necesidad se sustituir al Ti y sus aleaciones por otros materiales que sean más baratos por su abundancia o que su producción sea más fácil y poco costosa o ambos. Los aceros reúnen estas dos características, por eso han tenido amplia aceptación en la construcción de dispositivos biomédicos como fijadores externos, implantes, etc. Sin embargo, dichos

Correspondencia:

Prof. Dr. Ernesto Peláez Abellán

Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata s/n esquina a Calle G Código Postal 10600, Ciudad de La Habana. Correo electrónico: pelaez@fq.uh.cu

aceros poseen el inconveniente de que no son bioinertes,² aspecto que limita su aplicación, ya que en determinadas circunstancias puede ocurrir la corrosión en medios biológicos, con la consecuente liberación de elementos nocivos para la salud humana.¹ Como la presencia de una fase bioactiva favorece el aumento de la velocidad de la aposición, se hace necesario realizar un tratamiento adicional que varíe las características estructurales y morfológicas de estos aceros para propiciar los procesos de unión de la superficie metálica con el tejido óseo. En este sentido, en la década de los años ochentas del pasado siglo Albrektsson y cols.² lograron obtener una superficie bioactiva mediante el método conocido como *sputtering*, depositando Ti en la superficie del acero inoxidable 316. Ellos concluyeron que la bioactividad del recubrimiento resultó similar a la de los implantes de titanio.

En años posteriores, se realizaron grandes esfuerzos para resolver los problemas que limitan el uso de los aceros inoxidables en aplicaciones biomédicas³⁻¹⁷ empleando para ello diferentes tratamientos que incluyen la deposición de monocapas y bicapas por diferentes métodos como el de plasma spray,¹⁻¹⁰ deposición química del vapor,^{1,2,11,12} sol-gel,^{13,14} electroquímico^{5,6,15-17} o químico.⁸ Aunque algunos de estos tratamientos logran una adecuada bioactividad superficial, no se forma una barrera de contención que evite totalmente la corrosión y por lo tanto, que no pasen componentes del acero al medio biológico.⁸

Otra variante empleada ha sido la deposición de hidroxiapatita (HA),^{1,4-6,10} ya que estos depósitos superficiales convierten a los aceros en bioactivos, además de que permiten disminuir su coeficiente de fricción.⁴ Sin embargo, es limitado el nivel de protección del sustrato ante la corrosión provocada por diferentes biomoléculas,⁴ lo que dificulta la consolidación de este procedimiento a nivel industrial. Además, la poca adherencia del recubrimiento afecta su uso en prótesis sometidas a elevadas cargas mecánicas. Fathi y cols.¹ depositaron una doble capa de titanio e hidroxiapatita (Ti/HA), conjugando una elevada bioactividad con una adecuada resistencia a la corrosión en presencia de biomoléculas. Una deficiencia de esta bicapa es la inadecuada adherencia entre los recubrimientos de HA y de Ti, aspecto que se puede resolver con una película intermedia de TiO_2 .

En el presente trabajo, se reportan los primeros resultados de la deposición electrolítica de una capa de óxido de Ti sobre acero inoxidable, como una primera etapa para solucionar los problemas antes mencionados. También con estos resultados se dan los primeros pasos, o sea, se demuestra que es posible desarrollar en Cuba un procedimiento electroquímico que permita producir implantes cubanos a partir de aceros inoxidables. Los autores han elegido el método electrolítico para la deposición de esta capa bioactiva porque con este método se logra superar algunos inconvenientes tecnológicos que presentan otros métodos utilizados. Además, el método electrolítico ofrece grandes perspectivas para su desarrollo industrial porque: permite ahorrar tiempo, ya que el proceso se realiza en un solo paso; el equipamiento es sencillo y por tanto, el proceso es barato; por último, con este método se salvan inconvenientes específicos que presentan otros métodos. Los autores no encontraron ningún grupo de investigación cubano que aborde esta problemática, o sea, en Cuba nunca se han reportado trabajos que utilicen el método electroquímico para lograr este objetivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de la superficie

Las probetas de acero inoxidable 304 (20 mm X 20 mm) fueron pulidas con lija de SiC hasta No. 220 o No. 400. Después, todas las probetas fueron lavadas en agua con ultrasonido durante 15 min y secadas al aire libre. El ataque electroquímico se realizó en una disolución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 1 mol/L con un cátodo de grafito, en régimen galvanostático con densidades de corriente de hasta 75 mA/cm^2 y tiempos de hasta 45 min, utilizando una fuente de voltaje modelo RTF 3205 30 V/1 A (Alemania). El anodizado se realizó en régimen potencioestático con un rango de potencial entre 1 y 6 V y tiempo entre 4 y 10 min, utilizando una disolución de H_3PO_4 1 mol/L y un cátodo de grafito.

Electrodeposición del TiO_2

La deposición de TiO_2 se realizó en un baño electrolítico de 1 g/L de I_2 en acetona utilizando como cátodo las probetas de acero 304, con un área geométrica efectiva de $0,63 \text{ cm}^2$ y con una fuente de voltaje modelo RTF 3208 300 V/0,5 A (Alemania). Como precursor del TiO_2 , se utilizó una aleación de Ti (6,6 % Ni; 6,0 % Cr; 5,2 % Fe; 4,5 % Si) como ánodo soluble. Todas las disoluciones se prepararon con reactivos p.a. y agua bidestilada con $\sigma \leq 1,5 \text{ } \mu\text{S/cm}$. Los ensayos siempre se replicaron al menos tres veces.

Estudio morfológico

El estudio de la morfología de la superficie se realizó con un microscopio metalográfico, modelo NJF-1 (China) y un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Phillips, modelo XL 30 TMP (Holanda). La conductividad de la disolución se midió utilizando un conductímetro marca Radelkis (Hungría).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pretratamiento de la superficie

Para aumentar la adherencia de la capa electrodepositada de TiO_2 se realizó un tratamiento previo a la superficie del acero consistente en un ataque electroquímico a la superficie pulida, seguido de una oxidación anódica a corriente constante. Los resultados del microscopio óptico (Fig. 1) demuestran que después del ataque electroquímico la superficie era más rugosa a medida que aumentaba la corriente del proceso, efecto contrario a lo observado en el proceso anódico conocido como electropulido, en el que el efecto nivelador del electrolito hace más lisa la superficie. Aquí, en ausencia del efecto nivelador, un aumento de la corriente produce un ataque más intenso en algunas zonas de la superficie, obteniéndose granos con diferente geometría, que dan la idea de que ocurre un ataque preferencial en algunas de estas fases o compuestos, por lo que se logra una superficie rugosa. Este resultado está relacionado con la diferencia de la estabilidad electroquímica de las diferentes fases o compuestos presentes en la aleación. En condiciones galvanostáticas, se logró una superficie con una rugosidad aceptable con las condiciones experimentales siguientes: 50 a 75 mA/cm^2 durante 30 min.

Posteriormente, se realizó la oxidación anódica (anodizado) en régimen potencioestático, utilizando potenciales hasta de 6 V. Los resultados (Fig. 2) indican que la morfología cambia después del ataque electroquímico. Aquí se observó cierta rugosidad, debido a la presencia de granos redondeados con diámetros semejantes, muy compactos y con una morfología diferente a la observada después del ataque electroquímico. Las mejores super-

ficies se logran a potenciales anódicos a partir de 4 V y tiempos cortos, próximos a 5 min.

Electrodeposición de la capa de TiO_2

Comportamiento de la disolución

Durante la deposición catódica de TiO_2 , se observaron ciertas anomalías en el comportamiento de la disolución de I_2 en acetona, las que estaban relacionadas con la absorción de H_2O y la interacción con la luz durante el proceso de deposición, aspectos que inciden sobre el mecanismo del proceso.¹⁸ En presencia de luz ocurre una reacción similar a la conocida “reacción del yodoformo”, lo que origina que la disolución adquiera un color castaño que se intensifica con el tiempo de exposición. En estas condiciones, se obtiene un depósito escamoso que se adhiere poco a la superficie; o simplemente no ocurre la deposición. Se estudió el comportamiento de estas disoluciones coloreadas en distintas condiciones: sin utilizar o ya utilizadas en la electrodeposición, tratadas o no con Na_2SO_4 (para eliminar el H_2O) o disoluciones coloreadas dejadas un tiempo sin electrodeposición (en reposo) después de usadas. Los resultados demostraron

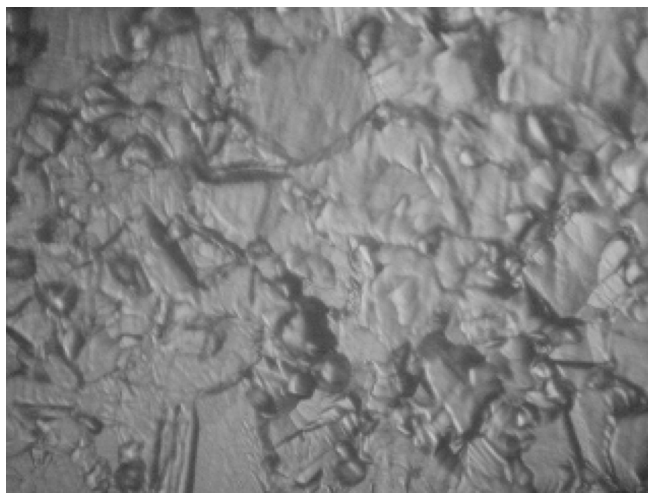


Fig. 1. Foto del microscopio óptico del acero 304 después del ataque electroquímico en una disolución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1 mol/L a 75 mA/cm^2 durante 30 min. x 400.

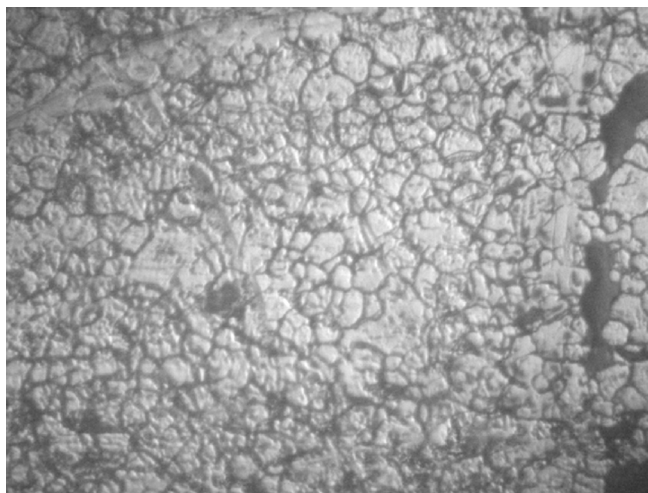


Fig. 2. Foto del microscopio óptico del acero 304 después del anodizado en una disolución de H_3PO_4 1 mol/L a 4 V durante 5 min. x 400.

que nunca se obtuvo un buen depósito. Esto se logró solo cuando se aisló la celda de la luz visible. Estos resultados permiten concluir que es necesario evitar la coloración de la disolución, o sea, que no ocurra la reacción similar a la “reacción del yodoformo”, por lo que la celda debe estar aislada de la luz visible.

Cuando se realizaron deposiciones sucesivas con la misma disolución y se utilizó una celda hermética y aislada de la luz, se observó que el uso reiterado de una misma disolución permite la absorción de H_2O de la atmósfera, lo que provoca la formación de un precipitado en la disolución, posiblemente el TiO_2 en polvo. En estas condiciones, se deterioran las características de los depósitos, o sea, se vuelven escamosos y cada vez menos adherentes, empeorando sus características físicas. Como la incorporación de H_2O a la disolución origina una variación en la conductividad de la disolución, se estudió con el microscopio óptico, la calidad del depósito en dependencia de la conductividad (que depende del contenido de H_2O) de la disolución de I_2 en acetona (Fig. 3). Los resultados permiten concluir que el aumento de la conductividad favorece la formación de un precipitado en la disolución (el TiO_2) y se pierde calidad en el depósito. También se logró definir que se obtienen buenos depósitos cuando la disolución tiene una conductividad entre 300 y 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para una carga acumulada, debido a las deposiciones sucesivas, inferior a 230 ($\text{mA} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$).

Características del depósito

Cuando se realizó la deposición en condiciones potencioestáticas se observó que a potenciales bajos los depósitos presentan malas características físicas, pues resultan escamosos. Los mejores depósitos se lograron a potenciales elevados y tiempos relativamente cortos. Se obtuvieron buenos depósitos en régimen potencioestático (ni escamosos ni agrietados, vistos al microscopio óptico) con las condiciones siguientes: 15 V durante 5 min, 15 V durante 20 min (Fig. 4) y 50 V durante 5 min.

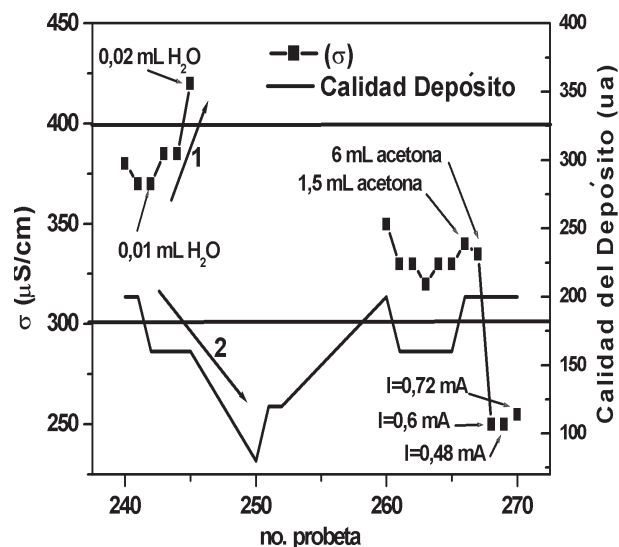


Fig. 3. Comportamiento de la conductividad de la disolución y la calidad del depósito según el número de muestra. En el gráfico se señalan detalles de las condiciones experimentales. Las líneas 1 y 2 muestran el comportamiento inverso de la conductividad (aumenta) y la calidad del depósito (disminuye). Las líneas a 300 y 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ delimitan la región de conductividad donde se obtienen buenos depósitos. La escala de calidad del depósito es convencional, en unidades arbitrarias.

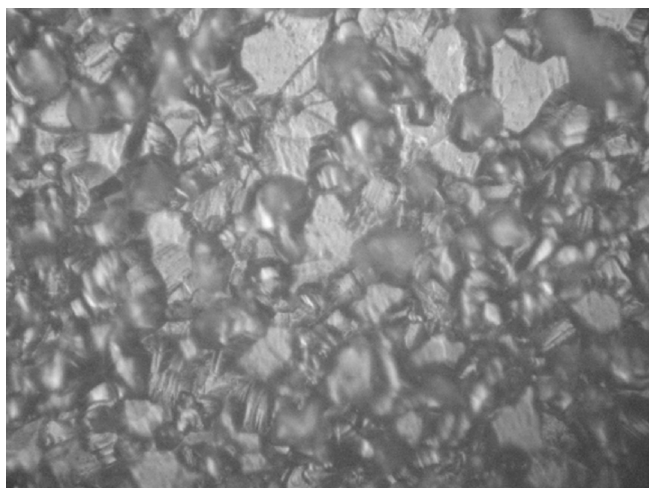


Fig. 4. Foto del microscopio óptico del acero 304 después de la deposición de TiO_2 en disolución de I_2 en acetona a 15 V durante 20 min . x 400.

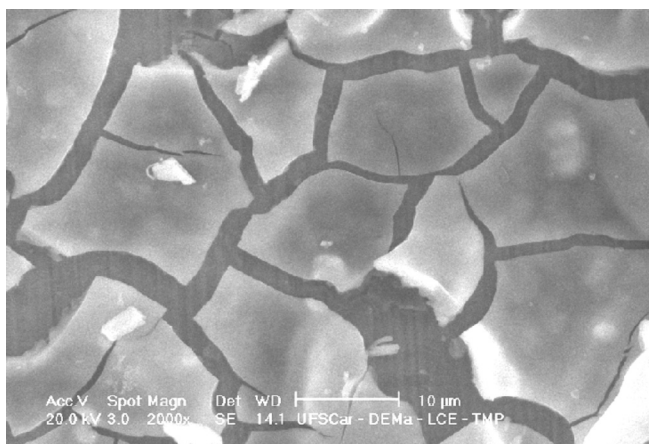


Fig. 5. Micrografía de SEM del acero 304 después de la deposición de TiO_2 en disolución de I_2 en acetona a 1,6 mA/cm^2 durante 30 min . x 2 000.

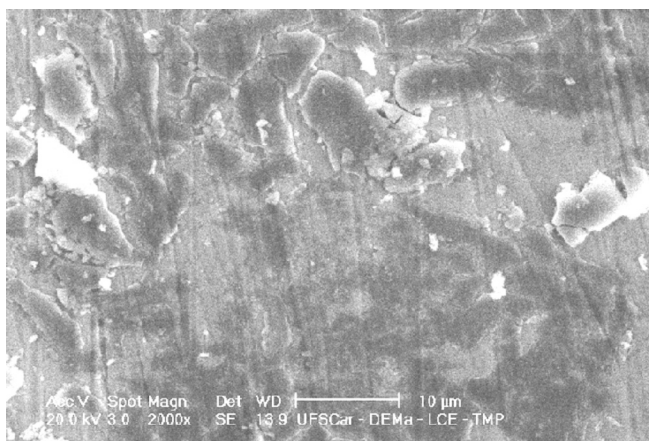


Fig. 6. Micrografía de SEM del acero 304 después de la deposición de TiO_2 en disolución de I_2 en acetona a 1,6 mA/cm^2 durante 30 min . x 2 000.

Para que en régimen galvanostático ocurriera la deposición de la capa de TiO_2 con una velocidad normal, se observó que era necesario esperar un cierto tiempo (tiempo de activación de la disolución) para lograr una

concentración apropiada de los iones titanilo (TiO_2^+). El tiempo de activación calculado para diferentes condiciones experimentales tomó valores muy dispersos, ya que se comprobó que dependía de los valores de la i utilizada. Por esta razón, se considera que el parámetro real que caracteriza la activación de la disolución es la cantidad de electricidad o carga por unidad de área (Q_t). Para distintas condiciones experimentales, se obtuvo un valor de la carga necesaria para esta activación (carga de activación) entre 30 a 35 ($\text{mA} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$).

Los resultados evidencian que para un tiempo de deposición grande se forma una capa gruesa en el orden de $1 \mu\text{m}$ que tiende a despegarse y en algunos casos, también a desprenderse, por lo que se obtienen depósitos escamosos o agrietados (Fig. 5). Por este motivo, se determinó la carga máxima que permiten depósitos sin escamas (Fig. 6), cuyo valor estuvo entre 12 y 15 ($\text{mA} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$). Los mejores depósitos se obtuvieron para valores de i entre 0,8 y 1,6 mA/cm^2 . Por EDS se realizó el análisis elemental de la capa depositada (Tabla 1), lo que permitió comprobar que está formada por algún tipo de óxido de Ti (Ti_2O_3 o TiO_2). Los resultados no permitieron determinar con exactitud qué tipo de óxido se formó, ya que la profundidad del análisis elemental abarcó las capas más internas de óxidos de Cr, Ni y Fe debido a que la profundidad del haz incidente es mayor que el espesor de la capa depositada de óxido de titanio. Un aspecto a señalar es que la comparación de los resultados del análisis elemental del depósito (Tabla 1) y del sustrato (Tabla 2) sugieren que durante el ataque electroquímico y el anodizado del acero, existe una tendencia a la disolución preferencial del Fe y el Ni, siendo este último el que aparentemente se disuelve con más facilidad. Este aspecto se debe corroborar con otro tipo de análisis, ya que las variaciones observadas están próximas al error experimental del método. Este resultado se corresponde con el obtenido para la rugosidad, ya que ambos se fundamentan en que algunos compuestos o fases se disuelven con preferencia a otros.

Tabla 1. Composición elemental por EDS del electrodepósito obtenido a 1,7 mA/cm^2 durante 30 min en disolución de I_2 en acetona.

Elemento	Composición	
	en masa	atómica
	(%)	
O	28,62	56,99
Ti	23,15	15,40
Cr	9,88	6,06
Fe	33,89	19,34
Ni	3,49	1,89
Mo	0,97	0,32

Tabla 2. Composición elemental por EDS del acero 304.

Elemento	Composición	
	en masa	atómica
	(%)	
Cr	19,64	20,88
Fe	72,43	71,67
Ni	7,93	7,46

CONCLUSIONES

Con el procedimiento descrito basado en el método electrolítico, se logró obtener una capa de óxido de Ti sobre el acero 304 a partir de un electrolito formado por una disolución de I_2 en acetona y como precursor una aleación de Ti (ánodo). Es necesario evitar la coloración de la disolución, por lo que la celda debe estar aislada de la luz visible. Como el contenido de agua influye decisivamente en el proceso, para obtener buenos depósitos la disolución debe tener una conductividad entre 300 y 400 $\mu S/cm$.

Es más conveniente trabajar en régimen galvanostático aunque en el potencioestático, también se pueden obtener buenos depósitos, pero las condiciones experimentales son más rígidas, o sea, menos flexibles. En general, se obtienen depósitos sin escamas y grietas a tiempos cortos y potenciales elevados (régimen potencioestático) o con densidades de corriente entre 0,8 y 1,6 mA/cm^2 (régimen galvanostático). Previo a la deposición, el ataque electroquímico seguido de un proceso de anodizado mejora la adherencia de la capa de TiO_2 sobre el acero. También, para mejorar la adherencia, los depósitos deben ser finos para evitar la formación de escamas o grietas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fathi MH, Salehi M, Saatchi A, Mortazavi V, Moosavi SB. *In vitro* corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants. *Dental Materials*. 2003;19(3):188-198.
2. Albrektsson T, Hansson HA. An ultrastructural characterization of the interface between bone and sputtered titanium or stainless steel surfaces. *Biomaterials*. 1986;7(3):201-205.
3. Garcia C, Cere S, Duran A. Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004;348:218-224.
4. Wang M, Chandrasekaran M, Bonfield W. Friction and wear of hydroxyapatite reinforced high density polyethylene against the stainless steel counterface. *Journal of materials science. Materials in Medicine*. 2002;13(6):607-611.
5. Sridhar TM, Kamachi Mudali U, Subbaiyan M. Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. *Corrosion Science*. 2003;45(10):2337-2359.
6. Sridhar TM, Kamachi Mudali U, Subbaiyan M. Preparation and characterisation of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel. *Corrosion Science*. 2003;45(2):237-252.
7. Gallardo J, Duran A, de Damborenea JJ. Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel. *Corrosion Science*. 2004;46(4):795-806.
8. Lin FH, Hsu YS, Lin SH, Sun JS. The effect of Ca/P concentration and temperature of simulated body fluid on the growth of hydroxyapatite coating on the growth of hydroxyapatite coating on alkali-treated 316L stainless steel. *Biomaterials*. 2002;23(19):4029-4038.
9. Liu DM, Yang Q, Troczynski T. Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*. 2002;23(3):691-698.
10. Khor KA, Cheang P. Plasma sprayed hydroxyapatite(HA) coatings produced with flame spheroidised powders. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997;63(1):271-276.
11. Ikeda T, Nakajima H. Titanium coating of lotus-type porous stainless steel by vapour deposition technique. *Materials Letters*. 2004;58(29):3807-3811.
12. Straka L, Kawakami H, Romu J, Ilola R, Mahlberg R, Heikkilä M, *et al.* Effect of substrate deformation on functional properties of atomic-layer-deposited TiO_2 coatings on stainless steel. *Thin Solid Films*. 2009;517(13):3797-3805.
13. Shen GX, Chen YC, Lin CJ. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*. 2005;489(1-2):130-136.
14. Yun H, Li J, Chen H-B, Lin C-J. A study on the N-, S- and Cl-modified nano- TiO_2 coatings for corrosion protection of stainless steel. *Electrochimica Acta*. 2007;52(24):6679-6685.
15. Kern P, Schwaller P, Michler J. Electrolytic deposition of titania films as interference coatings on biomedical implants: Microstructure, chemistry and nano-mechanical properties. *Thin Solid Films ICMCTF 2005*. 2006;494(1-2):279-286.
16. Georgieva J, Armanyanov S, Valova E, Poullos I, Sotiropoulos S. Preparation and photoelectrochemical characterisation of electrosynthesised titanium dioxide deposits on stainless steel substrates. *Electrochimica Acta*. 2006;51(10):2076-2087.
17. Ho W-Y, Chan M-H, Yao K-S, Chang C-L, Wang D-Y, Hsu C-H. Characteristics of chromium-doped titanium oxide coatings synthesized by cathodic arc deposition. *Thin Solid Films*. 2008;516(23):8530-8536.
18. Kamada K, Mukai M, Matsumoto Y. Electrodeposition of titanium(IV) oxide film from sacrificial titanium anode in I_2 -added acetone bath. *Electrochimica Acta*. 2002;47(20):3309-3313.