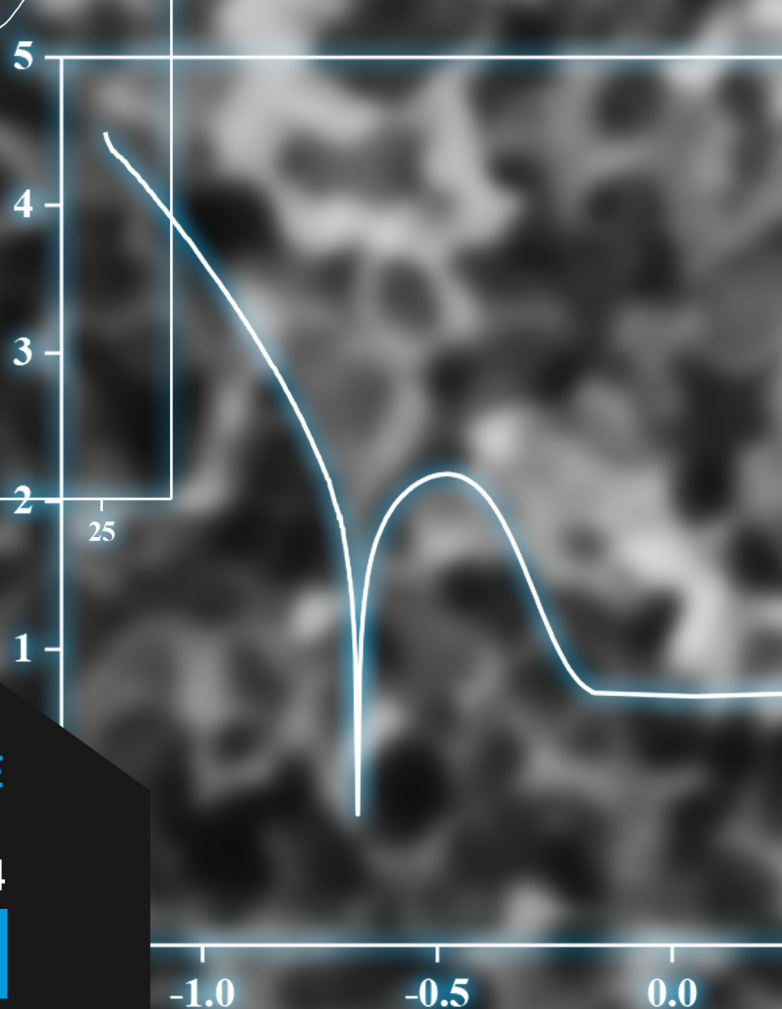


Log  $I_{\text{cat}}$ ,  $\mu\text{A}$



## ESTUDIO DEL PROCESO DE CORROSIÓN Y PASIVACIÓN DE Ti-6Al-4V en NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

UTILIZANDO POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

Daniel Barragán de Santiago<sup>1</sup>, Mónica Galicia García<sup>2</sup>, Elsa G. Ordoñez Casanova<sup>3</sup> y Manuel Lira Martínez<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Universidad Autónoma de Ciudad Juárez  
Av. Plutarco Elías Calles #1210. Fovissste  
Chamizal. Ciudad Juárez, Chihuahua, México  
C.P. 32310.

  
monica.galicia@uacj.mx

Recibido: Mayo 7, 2018.

Recibido en forma revisada: Julio 1, 2018.

Aceptado: Julio 4, 2018.

**Resumen:** Recientemente la aleación *Ti-6Al-4V* se constituye con una gran versatilidad para diversas aplicaciones, principalmente en el área de los implantes biomédicos. Sin embargo, en el área aeronáutica se consolidó desde hace un lustro, cuando reemplazó al aluminio, acero y superaleaciones sobre todo por su excelente resistencia a la corrosión. En este trabajo, se realiza el monitoreo electroquímico del proceso de corrosión y de formación de película pasivante sobre la aleación en ambientes corrosivos de cloruro de sodio al 3% en peso y de ácido sulfúrico al 20% en peso. Se presenta a la polarización potenciodinámica como la técnica electroquímica por excelencia para realizar estudios sobre la cinética de corrosión de metales y sus aleaciones. De esta forma, se determinó también la pérdida de peso de la aleación en condiciones aceleradas, traducidas en un estimado de la velocidad de corrosión en estos medios corrosivos, en unidades de milipulgadas por año.

**+ Palabras clave:** *Ti4AlV6*; polarización potenciodinámica; pendientes de Tafel; resistencia a la corrosión; pasivación.

**Abstract:** Recently, the *Ti-6Al-4V* alloy has a great versatility for various applications, mainly in the area of biomedical implants. However, in the aeronautical area it was established since five years ago, when it replaced aluminum, steel and superalloys, mainly due to its excellent resistance to corrosion. In this work, the electrochemical monitoring of the

corrosion process and passivating film formation on this alloy in corrosive environments of 3% w/w of sodium chloride and 20% w/w of sulfuric acid is performed. Potentiodynamic polarization is introduced as the electrochemical technique for studies on the corrosion kinetics of metals and their alloys. In this way, the weight loss of the alloy under accelerated conditions was determined too, translated into an estimate of the corrosion rate in these corrosive media, in units of mils per year.

**Keywords:** *Ti4AlV6; potentiodynamic polarization; Tafel plots; corrosion resistance; passivation.*

## Introducción

El titanio presenta una excelente resistencia a la corrosión [1-3], lo que se atribuye a la película de óxido fino y capa protectora que se forma espontáneamente en su superficie cuando se expone al aire [4]. Este metal y sus aleaciones se utilizan generalmente en condiciones severas [5], por ejemplo, en ambientes ácidos, o en presencia de altas concentraciones de agentes corrosivos como cloruros, sulfuros, sulfatos y fluoruros, entre otros [6]. Una de las aleaciones principales y más importantes del titanio es la *Ti-6Al-4V*, ya que es muy versátil y por ello, de las más aplicada industrialmente [7], por lo que a ella se le dedica la mitad de la producción de titanio metálico.

Sus imponentes propiedades se deben al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, su buen comportamiento a temperaturas elevadas, destacándose también su capacidad para ser trabajado mecánicamente y de modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos [8-9]. Es por ello, el incesante interés de realizar estudios electroquímicos a la aleación *Ti-6Al-4V* bajo condiciones establecidas, permitiendo a los investigadores comparar el comportamiento del material en diferentes medios para especificar posibles mejoras a futuros diseños de aleaciones y sus aplicaciones [10].

El presente trabajo presenta la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica que expone el proceso de corrosión de la aleación *Ti-6Al-4V*, y su ulterior formación de película pasiva. La aleación estuvo en contacto de dos medios (cloruro de sodio, *NaCl* al 3% en peso, y ácido sulfúrico, *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* al 20% en peso). El estudio se llevó a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo la aleación en estudio (*Ti-6Al-4V*), el electrodo de referencia de calomel saturado, y una barra de grafito como contraelectrodo. El análisis se realizó en torno al potencial de equilibrio a circuito abierto, OCP. El análisis estructural de las muestras se caracterizó por la técnica de microscopía metalográfica, observando en la zona activa algunas alteraciones superficiales, como picaduras en el caso de cloruro de sodio y una capa de oxidación en el caso de ácido sulfúrico. Esta investigación presenta como opción una técnica electroquímica para contribuir y enriquecer los estudios de resistencia a la corrosión en el ámbito de aeronáutica para aleaciones metálicas como la realizada aquí para Titanio.

## Metodología

### Estudio electroquímico

Para el estudio se utilizaron tres muestras de la aleación cortadas con cortadora de alambre (Sodick VL 400Q) con dimensiones de: 1cm x 1cm x 0.63cm, que fueron pulidas con lijas de carburo de silicio desde grado 400, 600, 800 hasta un acabado de 1200, apoyándose para ello con polvo de alúmina y un paño para obtener un acabado espejo en la cara expuesta a la solución. Se utilizó un encapsulado cilíndrico denominado probeta a base de una mezcla resina comercial/endurecedor para dejar expuesta únicamente un área geométrica cuadrada de 1cm<sup>2</sup>.

Para el análisis electroquímico se utilizó un potenciostato VSP de BioLogic Science Instruments. El montaje de la celda electroquímica se muestra en la Figura 1 y los análisis se realizaron empleando el software EC-Lab v.11.12 Se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) con un valor constante de -0.242 V. Se empezó el estudio con medición del potencial a circuito abierto (OCP) con un intervalo de 1mV con respecto al tiempo. Finalmente, se aplicó la técnica de polarización potenciodinámica en un intervalo -0.5 V a +1.6 V versus OCP con una velocidad de barrido de 0.1667 mV/s. De esta forma se obtuvieron las curvas de polarización, y se determinaron las pendientes de Tafel para la obtención de los parámetros cinéticos como lo fueron las constantes de Stern-Geary y la velocidad de corrosión de la aleación en ambos medios, mediante la aplicación de las siguientes ecuaciones (1) a (4):

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c / 2.303(b_a + b_c)}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

Donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. Aplicando el concepto de las pendientes de Tafel se puede obtener la velocidad corrosión:

$$\Delta E / \Delta I = B / i_{\text{corr}} = R_p \quad (2)$$

Si se divide la  $I_{\text{corr}}$  por unidad de área se obtiene la densidad de corriente de corrosión la cual es directamente proporcional a la velocidad de:

$$i_{\text{corr}} = I_{\text{corr}} / \text{Área} \quad (3)$$

La velocidad de corrosión puede calcularse entonces mediante la siguiente ecuación:

$$v_{\text{corr}} (\text{mm/año}) = (0.13 i_{\text{corr}} (p.eq)) / \rho \quad (4)$$

Donde  $V_{\text{corr}}$  = Velocidad de corrosión en mm/año;  $p.eq$  = peso equivalente en gramos;  $i_{\text{corr}}$  = Densidad de corriente  $A/cm^2$  y  $\rho$  = Densidad del material en gramos/cm<sup>3</sup>.

La ecuación de Stern y Geary (Ecuación 1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión  $i_{\text{corr}}$ , esto es, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización, la constante  $B$  se utiliza para pasar a la proporcionalidad de la igualdad y presenta una relación indispensable en la existencia del comportamiento de las pendientes de Tafel en el sistema electroquímico, para que la ecuación sea aplicable [11].

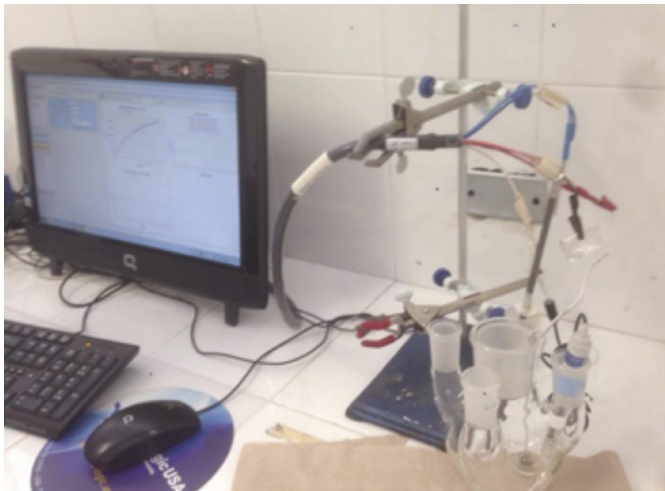


Figura 1. Montaje de la celda electroquímica acoplada al potenciostato/galvanostato.

### Caracterización por microscopía electrónica de barrido, SEM

Las probetas se observaron en un microscopio electrónico de barrido para ambos medios antes y después de las pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica con la finalidad de evidenciar la morfología de las superficies antes del estudio y posterior al proceso de corrosión y/o pasivación. Las probetas se observaron en un microscopio de barrido marca Hitachi SU5000.

## Resultados

### Potencial a circuito abierto, OCP (Open Circuit Potential)

En primera instancia se midió el OCP de la aleación sumergida en una solución de  $\text{NaCl}$  al 3% y en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20%. Para el caso del  $\text{NaCl}$ , el sistema se estabilizó a las 23 horas y media después de haber empezado la prueba como se muestra en la Figura 2, a comparación de las 3.5 horas que tardó en la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como lo indica la Figura 4. El potencial de corrosión inicial del  $\text{Ti-6Al-4V}$  sumergido en  $\text{NaCl}$  tuvo un valor de  $-0.375 \text{ V vs. ECS}$  y avanzó positivamente, alcanzando su estabilidad a  $-0.105 \text{ V vs. ECS}$ . Este comportamiento indica inicios de pasivación del material y formación de la capa de óxido protectora. Un resultado similar se observa en la Figura 3 ya que el potencial se incrementa paulatinamente, y al igual que el primer análisis, el material se pasiva y se comienza a formar una capa de óxido protectora que va creciendo hasta que logra estabilizarse, lo que retarda el proceso de corrosión. Sin embargo, la diferencia en este segundo análisis es la velocidad de formación de la capa de óxido, el proceso de pasivación se muestra mucho más acelerado cuando la aleación se sumerge en la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

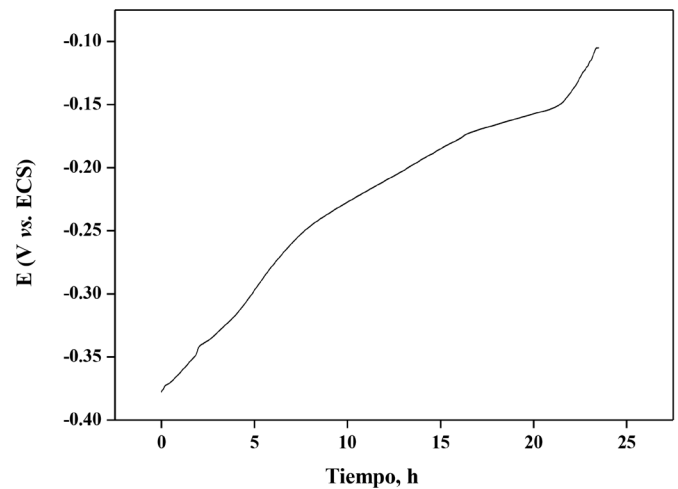


Figura 2. OCP de aleación de  $\text{Ti-6Al-4V}$  sumergido en  $\text{NaCl}$  al 3% en peso.

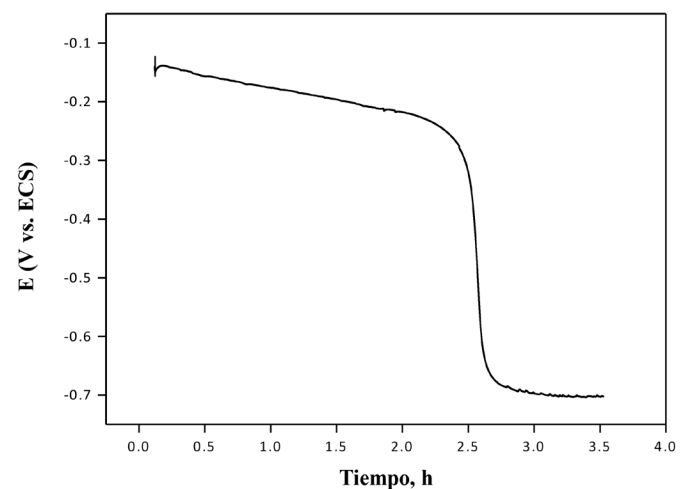


Figura 3. OCP de aleación de  $\text{Ti-6Al-4V}$  sumergido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20%.

### Polarización Potenciodinámica, LP (Linear Polarization)

Las curvas de polarización de la aleación sumergida en  $\text{NaCl}$  al 3% y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20% se muestra en la Figura 5(a) y 5(b) respectivamente. En la curva de polarización en la solución de  $\text{NaCl}$ , se observa que el potencial inicial es de  $-800 \text{ mV}$  con respecto al electrodo de referencia de calomel, y se incrementa a un valor de  $-125 \text{ mV}$ , y la intensidad de corriente disminuye de  $-2.4 \text{ mA}$  a  $-6.9 \text{ mA}$ . Esta primera etapa es la zona catódica, lo que indica que el material está reaccionando con la solución; sin embargo, la intensidad de corriente comienza a incrementarse rápidamente al igual que el potencial, pero este último a menor velocidad. Este cambio indica un comportamiento anódico del material, lo cual significa que en ese punto el material comienza el proceso de oxidación, resultados similares se encontraron en investigaciones anteriores [2-3]. Aquí se observa una diferencia entre las curvas en las Figuras 4(a) y 5(b). En la curva de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de la Figura 4(b) se aprecia una alta densidad de corriente, esto implica que el material sumergido en ácido sulfúrico alcanza una etapa de pasivación a un valor de intensidad de corriente menor que el que se presenta en la so-

lución de  $\text{NaCl}$  lo cual coincide con la gráfica de OCP inicial, en donde se encontraba un comportamiento pasivo del material desde el inicio de la prueba. Resultados similares se registraron en investigaciones previas [12]. Una observación importante es que el valor de potencial de corrosión de la aleación sumergida en  $\text{NaCl}$  es de  $-123.25 \text{ mV}$  vs.  $\text{ECS}$ , mientras que en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $-139.60 \text{ mV}$  vs.  $\text{ECS}$ . Debido a la diferencia entre potenciales de corrosión de ambas gráficas se infiere que la velocidad de corrosión de la aleación Ti-6Al-4V es mayor cuando este es expuesto a una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente, ya que el potencial necesario para destruir la capa pasiva de la aleación es menor provocando sé que destruya y presenten inicios de corrosión por picadura. Utilizando el programa Software EC-Lab v.11.12, se calcularon las pendientes de Tafel y los parámetros cinéticos que permiten cuantificar la velocidad de corrosión en ambos medios conforme las ecuaciones mostradas anteriormente. En la Tabla 1, se presentan estos resultados.

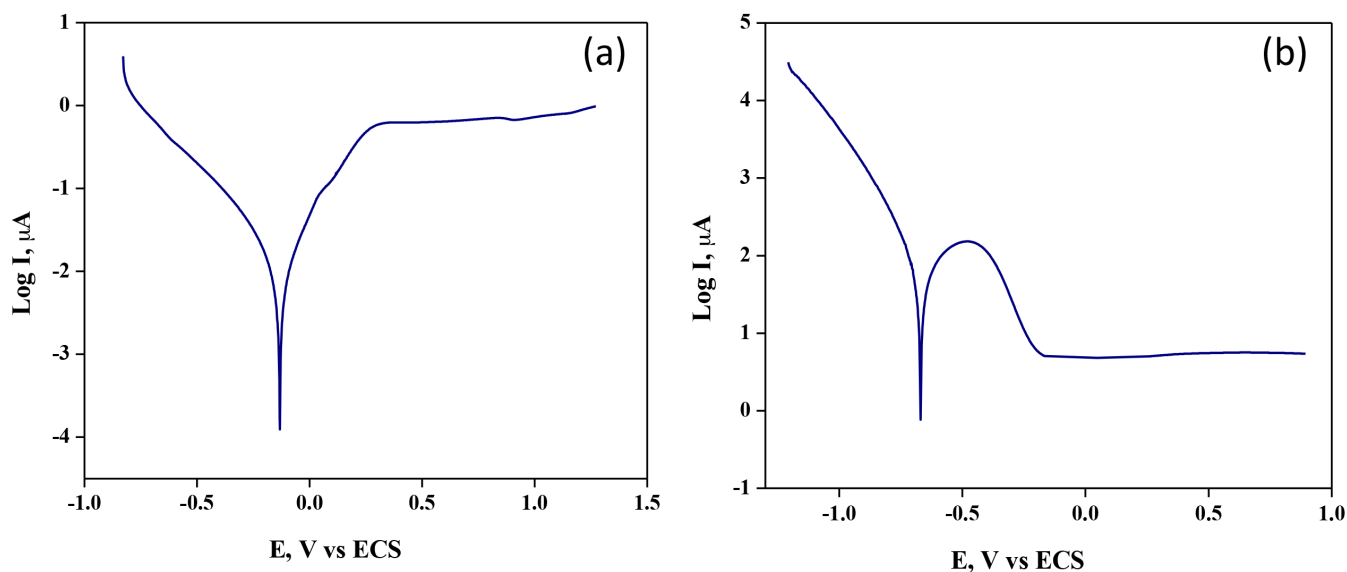


Figura 4. Polarización potenciodinámica de aleación de Ti-6Al-4V sumergido en a)  $\text{NaCl}$  al 3% y b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20%.

Medio	$E_{\text{corr}}$	$I_{\text{corr}}$	$\beta_a$	$\beta_c$	$V_{\text{corr}}$
$\text{NaCl}$ 3%	$-123.2 \text{ mV}$	$0.009 \mu\text{A}$	$171.2 \text{ mV}$	$232.7 \text{ mV}$	$0.0258 \text{ mpy}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 20%	$-679.2 \text{ mV}$	$74.56 \mu\text{A}$	$598.7 \text{ mV}$	$164 \text{ mV}$	$214.28 \text{ mpy}$

Tabla 1. Parámetros de la aleación Ti-6Al-4V en ambas soluciones.

### Microscopia electrónica de barrido

Para confirmar el mecanismo de degradación de la aleación Ti-6Al-4V, después de ser corroído en  $\text{NaCl}$  (3%) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20%) solución. Para el caso  $\text{NaCl}$ , Figura 5, se observaron varios poros o picaduras (indicados por las flechas) concluyendo que la aleación en este medio se degrada debido a corrosión por picadura. Para el caso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Figura 6, se observa una corrosión no uniforme y el crecimiento de una capa (capa pasiva), rompiéndose en ciertas zonas, generando un ataque más directo al material alcanzando con ello una degradación más rápida a la aleación para esta solución.

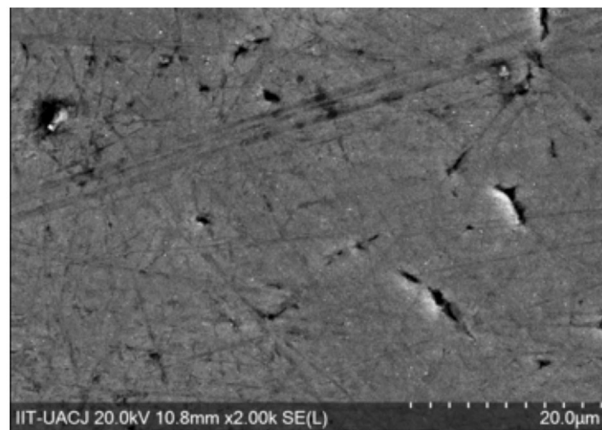


Figura 5. Análisis estructural, por microscopia metalográfica para la muestra de  $\text{NaCl}$ . Las flechas indican la presencia de poros.

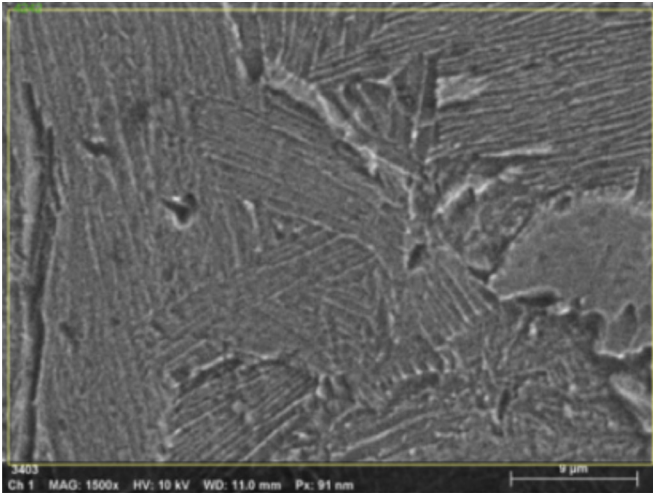


Fig. 6. Análisis estructural, por microscopia metalográfica para la muestra de  $H_2SO_4$ .

## Conclusión

El comportamiento pasivo de la aleación *Ti-6Al-4V* se presenta en ambos casos como era de esperarse. Para el caso de *NaCl* la capa formada es más adherente y resiste mejor el ataque de esta solución comparada con la capa formada en el proceso que involucra al  $H_2SO_4$ . Para la muestra expuesta en ácido se puede determinar que existe una rápida disolución de la capa pasiva.

Los datos obtenidos en la curva de polarización y los cálculos cinéticos indican una mayor velocidad de corrosión del material para la muestra expuesta en  $H_2SO_4$  y gracias a las imágenes obtenidas se encontró que la capa de óxido protectora está compuesta mayoritariamente de óxido de titanio,  $TiO_2$ , la que, a su vez, se degrada y permite el ataque directo del material por la actividad registrada entre el Titanio y el Azufre. Estos resultados electroquímicos fueron verificados en el análisis obtenido por microscopia electrónica de barrido.

## Símbolos

<i>E</i> Potencial	(V)
<i>I</i> Corriente	( $\mu A$ )
<i>Log I</i> Densidad de corriente	<i>Log</i> ( $\mu A$ )
$\beta_a$ Constante de Stern Geary anódica	(mV)
<i>V<sub>corr</sub></i> Velocidad de corrosión	(mV)
$\rho$ Densidad del material	(g/cm <sup>2</sup> )

## Bibliografía

- [1] Lario-Femenía, J.; Amigó-Mata, A.; Vicente-Escuder, Á.; Segovia-López, F. y Amigó-Borrás, V. (2016). Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes. *Revista de Metalurgia*, 52(4), 084. ISSN: 0034-8570.
- [2] Zhao, B.; Wang, H.; Qiao, N.; Wang, C. y Hu, M. (2017). Corrosion resistance characteristics of a Ti-6Al-4V alloy scaffold that is fabricated by electron beam melting and selective laser melting for implantation in vivo. *Materials Science and Engineering: C*, 70, 832-841. ISSN: 0928-4931
- [3] Dai, N.; Zhang, L. C.; Zhang, J.; Chen, Q. y Wu, M. (2016). Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4 V alloy in NaCl solution. *Corrosion Science*, 102, 484-489. ISSN: 0928-4931
- [4] Rodríguez, D.; Sevilla, P. y Gil, J. (2010). Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico. *MATERIALES*, 212, 212.
- [5] Dumas, P. y John, C. S. (1976). NaCl-induced accelerated oxidation of a titanium alloy. *Oxidation of Metals*, 10(2), 127-134. ISSN: 0030-770X (Print) 1573-4889 (Online).
- [6] Abdulmageed, Majid H. y Ibrahim, Slafa I. (2018), Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy in Different Media. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, [S.l.], v. 6, n. 3, p. 77-84, jan. 2018. ISSN: 2312-0789.
- [7] Murr, L. E.; Quinones, S. A.; Gaytan, S. M.; Lopez, M. I.; Rodela, A.; Martinez, E. Y. y Wicker, R. B. (2009). Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2(1), 20-32. ISSN: 1751-6161.
- [8] Almanza, E.; Pérez, M. J.; Rodríguez, N. A. y Murr, L. E. (2017). Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting. *Journal of Materials Research and Technology*, 6(3), 251-257. ISSN: 2238-7854.
- [9] Sanz, A. y De, A. V. (2017). U.S. Patent No. 9,732,408. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [10] Mower, T. M. y Long, M. J. (2016). Mechanical behavior of additive manufactured, powder-bed laser-fused materials. *Materials Science and Engineering: A*, 651, 198-213. ISSN: 0921-5093.
- [11] Reyes Castillo, R. (2011). *Evaluación Electroquímica de Extractos Vegetales como Inhibidores de Corrosión*; Universidad Veracruzana; Poza Rica de Hidalgo, Veracruz; Págs. 9 - 14, 17 - 18, 40 - 42, 63 - 66.
- [12] Dai, N.; Zhang, L.; Zhang, J.; Chen, Q. y Wu, M. (2016). Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4 V alloy in NaCl solution. *Corrosion Science*, 102, 484-489. ISSN: 0928-4931.
- [13] Alves, K. y Robin, A. (2007). Influence of concentration and temperature on the corrosion behaviour of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 103, 351-360. ISSN: 0254-0584.