

## MEJORA DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DEL NITINOL MEDIANTE ANODIZADO EN PRESENCIA DE MOLIBDATO

M. Saugo, D.O. Flamini y S.B. Saidman

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC).  
Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur.  
Av. Alem 1253 - (8000) Bahía Blanca - Rep. Argentina  
E-mail: dflamini@uns.edu.ar

**Sección:** (05) Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

### 1. Introducción:

Es sabido que el molibdato es un conocido inhibidor de la corrosión del Ti, que se utiliza como agente pasivante en solución de ácido sulfúrico en caliente [1]. La capa nativa de óxido de titanio ( $Ti_2O$ ) es reemplazada por una capa adherente de una sal que contiene Mo, durante la inmersión del sustrato en solución de ácido sulfúrico que contiene al anión. Esta capa de sal se mantiene adherente y provee una alta resistencia a la corrosión aún cuando el electrodo pasivado se transfiere a una solución ácida libre del anión. Otros autores, han reportado también la pasivación electrolítica del Nitinol (aleación equiatómica de Ni y Ti (NiTi)) en solución de cloruro de concentración variable, utilizando diferentes electrolitos pasivantes tales como fosfato, sulfonato, sulfato, molibdato y silicato, pero sin indicar bajo que condiciones experimentales se desarrolla la etapa de anodizado [2]. Sólo se obtiene una capa densa y una superficie suave libre de micro fisuras y defectos en los poros, consistente de una capa externa de  $Ti_2O$  con bajo contenido de Ni, cuando se utiliza al molibdato como anión pasivante. Esta capa de óxido le confiere al sustrato una gran resistencia a la corrosión, dada por desplazamiento del potencial de ruptura de la capa pasiva de 400 mV.

El anodizado del Ti y de la aleación NiTi a voltaje aplicado constante y a tiempo variable en diferentes electrolitos tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, sulfato de sodio y fosfato trisódico, es una técnica que ha sido empleada para modificar las características del óxido nativo en ambos sustratos [3]. Además, para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación NiTi, se ha utilizado la técnica de anodizado en solución ácida aplicando una densidad de corriente constante [4] o un voltaje constante [5]. El empleo de esta técnica reduce notablemente la relación atómica Ni/Ti en la superficie, lo cual produce un aumento en la resistencia a la corrosión respecto del sustrato desnudo.

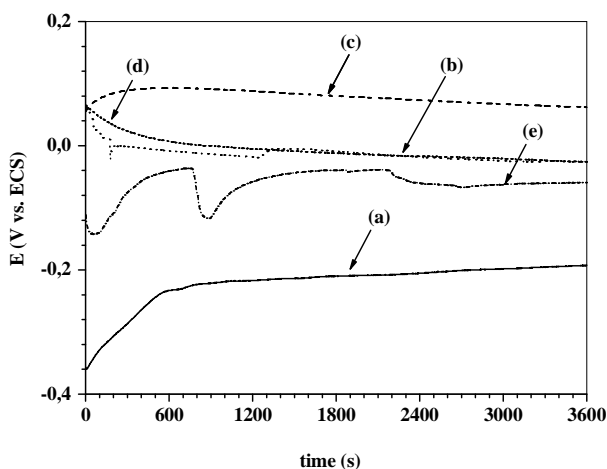
En este trabajo se estudió la cinética de crecimiento del óxido en la aleación NiTi en solución 0.50 M  $Na_2MoO_4$  de 12. El crecimiento de la capa de óxido se realizó bajo control potencioestático (2 V vs. ECS) y/o galvanostático (7 mA) durante 1 h a temperatura ambiente utilizando un electrodo estático y bajo rotación (500 rpm). Se determinó que influencia ejerce este anión sobre el comportamiento pasivo de la aleación en solución Ringer, mediante el empleo de diferentes técnicas electroquímicas y de superficie.

### 2. Resultados:

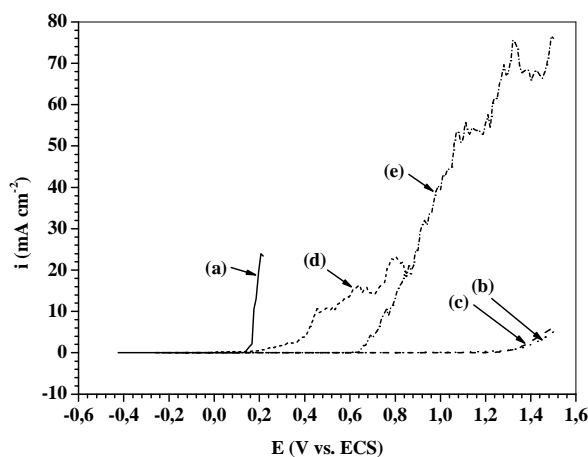
El crecimiento de la capa de óxido sobre la aleación NiTi ocurre de manera simultánea con la reacción de desprendimiento de  $O_2$ , cuando se aplica un potencial ó una

corriente constante. Las fluctuaciones de potencial o corriente registradas durante el proceso de anodizado para el electrodo estático, se deben principalmente a las burbujas de  $O_2$  que quedan retenidas en la superficie del electrodo. En el caso de un electrodo rotante, las burbujas de oxígeno gaseoso escapan fácilmente de la superficie, dando una respuesta de potencial o de corriente más estable.

Sólo el anodizado realizado a potencial constante sobre un electrodo rotatorio, produce una capa pasiva de buenas propiedades anticorrosivas. El desplazamiento hacia potenciales más positivos del potencial de circuito abierto (PCA) para la capa de óxido obtenida en medio alcalino (Fig. 1), así como también la mayor zona pasiva observada para la capa pasiva formada a potencial constante para electrodo estático y rotado durante la voltametría de barrido lineal (VBL), sin que se produzca el proceso de picado, que si es observado sobre el sustrato desnudo (Fig. 2).

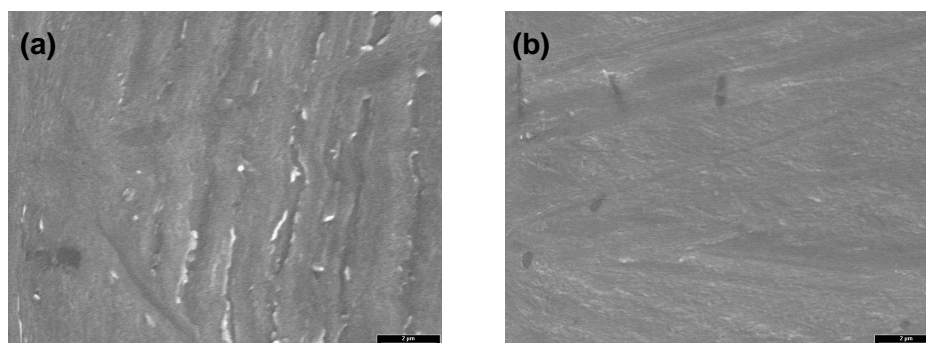


**Fig. 1.** PCA vs. t en solución 0.15 M NaCl para: (a) NiTi, (b) NiTi anodizado a 2 V durante 1 h sin rotación, (c) NiTi anodizado a 2 V durante 1 h a 500 rpm, (d) NiTi anodizado a 7 mA durante 1 h sin rotación y (e) NiTi anodizado a 7 mA durante 1 h a 500 rpm. Solución de anodizado: solución 0.5 M  $MoO_4^{2-}$  de pH 12.



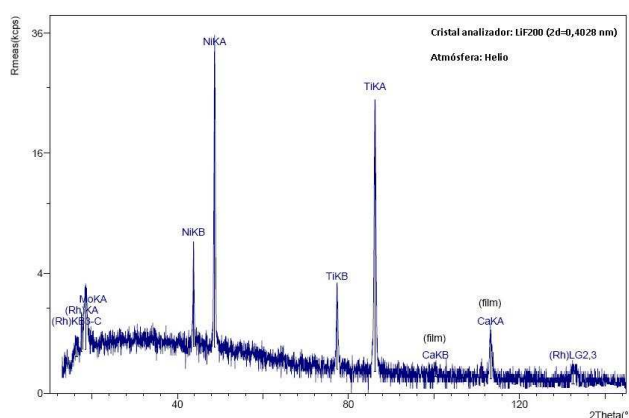
**Fig. 2.** VBL a  $10 \text{ mV min}^{-1}$  ( $E_i = - 0.2 \text{ V vs. SCE}$ ,  $E_f = 1.5 \text{ V vs. SCE}$ ) en solución 0.15 M NaCl para: (a) NiTi, (b) NiTi anodizado a 2 V durante 1 h sin rotación, (c) NiTi anodizado a 2 V durante 1 h a 500 rpm, (d) NiTi anodizado a 7 mA durante 1 h sin rotación y (e) NiTi anodizado a 7 mA durante 1 h a 500 rpm. Solución de anodizado: solución 0.5 M  $MoO_4^{2-}$  de pH 12.

La mejora en las propiedades pasivas se debe principalmente a la formación de una capa de óxido compacta y libre de defectos superficiales, de acuerdo con la imagen obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB) (Fig. 3).



**Fig. 3.** Imagen MEB de capa de óxido obtenida para la aleación NiTi mediante: (a) anodizado a 2 V durante 1 h sin rotación y (b) anodizado a 2 V durante 1 h a 500 rpm. Solución de anodizado: solución 0.5 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  de pH 12.

El análisis superficial de la capa de óxido realizado mediante fluorescencia de rayos-X indica que la capa de óxido está constituida principalmente por  $\text{TiO}_2$  con poco contenido de Ni y enriquecida con Mo (Fig. 4).



**Fig. 4 .** Fluorescencia de rayos-x realizada sobre la capa de óxido obtenida para la aleación NiTi mediante anodizado a 2 V durante 1 h con rotación de electrodo a 500 rpm, en solución 0.5 M  $\text{MoO}_4^{2-}$  de pH 12.

### 3. Conclusiones:

La buena resistencia a la corrosión que provee la técnica de anodizado a potencial constante para un electrodo de NiTi estático y bajo rotación, en solución alcalina que contiene al anión molibdato, se debe principalmente a la presencia de una capa de óxido compacta y libre de defectos constituida principalmente por  $\text{TiO}_2$ . El bajo contenido de Ni observado así como la presencia de Mo en la capa de óxido, mejora notablemente las propiedades pasivas del NiTi desnudo. Este tipo de tratamiento, constituye, una alternativa a los diferentes tipos de tratamiento empleados para la protección ante la corrosión de este biomaterial.

**Referencias:**

- [1] Passivation of Titanium by Molybdate Ion. R. S. Glass. *Corr.* 41 (1985) 89.  
Passivation of Titanium by Molybdate Ion. R. S. Glass. *Corr.* 41 (1985) 89.
- [2] Electrolytic Passivation of NiTi Shape Memory Alloy in Different Electrolytes. S. Xiang-dong, W. Tian-min, H. Wei-chang, H. Li. *Chin. J. Aeron.* 19 (2006) S113.
- [3] Anodization of the dental arch wires. C.-L. Yang, F.-L. Chen, S.-W. Chen. *Mat. Chem. Phys.* 100 (2006) 268.
- [4] Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid. P. Shi, F.T. Cheng, H.C. Man. *Mat. Let.* 61 (2007) 2385.
- [5] Improvement of corrosion resistance of NiTi sputtered thin films by anodization. N. Bayat, S. Sanjabi, Z.H. Barber. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8493.