

EVALUACIÓN DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE LA ALEACIÓN Ti-6Al-4V  
EN EL PROCESO DE ANODIZADO DE IMPLANTES QUIRÚRGICOS

JHONATAN JULIAN MERCHAN AFANADOR

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2016

EVALUACIÓN DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE LA ALEACIÓN Ti-6Al-4V  
EN EL PROCESO DE ANODIZADO DE IMPLANTES QUIRÚRGICOS

JHONATAN JULIAN MERCHAN AFANADOR

Trabajo de grado para optar por el título de  
Ingeniero metalúrgico

Director: Dr. Quím. Ángel Manuel Meléndez Reyes

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2016

## *Dedicatoria*

*Este trabajo quiero dedicarlo ese ser que siempre quiere hacer de mi vida un millón de sonrisas, a ella que con tanto sacrificio y lucha me ha formado como persona, a esa que me ha brindado amor y luz en mis momentos de penumbra, a esa mujer que desde mi niñez me ha enseñado a ser autosuficiente y a ser una gran persona, a ella que siempre soñó con tener un hijo profesional sin importarle que su vida tendría que sacrificar para poder lograrlo, a ella con quien bajo la lluvia muchas veces lloramos al sentir nuestras manos vacías pero siempre con una gran esperanza de superación para nuestras vidas, a esa mujer con quien gracias a mil batallas he logrado salir adelante y tener una familia feliz junto con mis pequeños hermanos; hoy como bandera de victoria quiero esto entregarlo a este ser que le debo todo, he aquí este fruto de mis esfuerzos hecho con todo mi amor, esperando por miles de noches algún día como hoy poder dedicártelo, mi hermosa madre.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi gran amigo y director, Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, por su conocimiento aportado al desarrollo de esta investigación, por su calidad humana y su apoyo incondicional; sin él esta investigación solo fuese una ilusión.

A el Dr. Diego Cazorla Amorós y al Ing. Fabián Quesada Plata, del grupo de Investigación de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, del instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante; por su colaboración y aportes durante el desarrollo de este proyecto.

A la empresa Mediimplantes S.A, en especial al Ing. Orielson Cruz, Líder de Ingeniería; por su constante apoyo el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros y amigos Ing. Isaías Rentería y Quím. Yaride Pérez, por su colaboración en el desarrollo de esta investigación.

A la decanatura de Ingeniería Físicoquímicas por incentivar su investigación a través del Semillero de Nanociencias y Nanotecnología del grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores CIMBIOS.

A la decanatura por el apoyo para presentar un trabajo en la modalidad póster en el 1er Simposio Regional de Electroquímica Aplicada: Materiales y Corrosión en la ciudad de Cali.

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias por su apoyo y hospitalidad.

Los resultados contenidos en este trabajo fueron presentados en un evento nacional el 5 de abril de 2016.

Merchán, J. & Meléndez, J. (2016). Influencia del decapado en la fragilización por hidrógeno de la aleación Ti6Al4V durante el proceso de anodizado de implantes quirúrgicos. *Memorias del 1º Simposio Regional de Electroquímica Aplicada: Materiales y Corrosión* (pp. xx-xx). Cali, Colombia: Universidad Santiago de Cali

# **INFLUENCIA DEL DECAPADO EN LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V DURANTE EL PROCESO DE ANODIZADO DE IMPLANTES QUIRÚRGICOS**

Julian Merchán Afanador (ponente)  
Ángel Manuel Meléndez Reyes (ponente)  
[angelemet@gmail.com](mailto:angelemet@gmail.com)

**Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta-Colombia**  
Grupo de investigación Centro de Materiales y Nanociencias (CMN)

---

Agradecimientos a la Decanatura de la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo para conformar o potencializar un semillero de investigación: "Fortalecimiento de la investigación de estudiantes de pregrado a través de su vinculación a grupos de investigación – 2015".

## CONTENIDO

	pág
1. ANTECEDENTES	13
2. HIPÓTESIS	15
3. OBJETIVOS	16
3.1 OBJETIVO GENERAL	16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
4.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	17
4.2 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS Y LAS PROBETAS	17
4.3 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS	18
4.4 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	19
4.5 MEDICIONES DE DESORCIÓN DE HIDRÓGENO	19
4.6 ENSAYOS DE TRACCIÓN	20
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
5.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL TI6AL4V EN MEDIOS ÁCIDOS	22
5.2 HIDRÓGENO ALMACENADO EN LA ALEACIÓN TI6AL4V CON CADA TRATAMIENTO	25
5.3 EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN TI6AL4V	27
5.4 ALTERACIONES EN LA MICROESTRUCTURA DE ALEACIÓN TI6AL4V A CAUSA DEL HIDRÓGENO	29
CONCLUSIONES	30
RECOMENDACIONES	31
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
BIBLIOGRAFÍA	34

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tratamientos realizados a las probetas de Ti6Al4V.

198

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Diseño realizado para la elaboración de los electrodos de trabajo. ....	178
Fig. 2. a) Dimensiones de las probetas (mm) para los ensayos de tracción. Diseño realizado para la elaboración de las probetas usadas en los ensayos de b) tracción y c) desorción térmica de hidrógeno. ....	188
Fig. 3. Diagrama de flujo seguido para realizar el procedimiento experimental. ....	21
Fig. 4. Evolución del OCP obtenida inmediatamente después sumergir un electrodo de Ti6Al4V en cada una de las siguientes soluciones ácidas: a) HF+ HClO <sub>4</sub> , b) HF + HNO <sub>3</sub> , c) HF + HCl, d) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl, e) HCl, f) HNO <sub>3</sub> y g) HClO <sub>4</sub> . ....	222
Fig. 5. Voltamperogramas lineales obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mVs <sup>-1</sup> para una superficie de Ti6Al4V en contacto con las soluciones ácidas: a) HCl, b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl, c) HClO <sub>4</sub> , d) HNO <sub>3</sub> , e) HF+ HClO <sub>4</sub> , f) HF + HNO <sub>3</sub> y g) HF + HCl. ....	244
Fig. 6. Curva de desorción de hidrógeno en función de la temperatura para la aleación Ti6Al4V sometida a las distintas etapas acumulativas del proceso general de anodizado: a) limpieza, b) decapado, c) anodizado y d) horneado. ....	255
Fig. 7. Cantidad de hidrógeno desorbido en el intervalo de temperatura de 100 a 800 ° C para la aleación Ti6Al4V sometida a las distintas etapas acumulativas del proceso general de anodizado. ....	266
Fig. 8. Curvas esfuerzo vs deformación ingenieril obtenidas para probetas de la aleación Ti6Al4V, sometida a las distintas etapas del proceso de anodizado industrial: a) limpieza, b) anodizado, c) decapado y d) horneado. ....	288
Fig. 9. Microestructura transversal de la aleación Ti6Al4V a 1000x, atacada con la solución kroll, sometida a las distintas etapas del proceso de anodizado industrial: a) limpieza, b) decapado c) anodizado, y d) horneado. ....	299

## RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE LA ALEACION Ti-6Al-4V EN EL PROCESO DE ANODIZADO DE IMPLANTES QUIRÚRGICOS\*

AUTOR: Jhonatan Julián Merchán Afanador\*\*

PALABRAS CLAVES: Reacción de evolución de hidrógeno, decapado, fragilización por hidrógeno, aleación de titanio.

## RESUMEN

El proceso global de anodizado que se realiza a implantes quirúrgicos de la aleación Ti6Al4V consta esencialmente de tres etapas: limpieza, decapado y anodizado. El ataque ácido (decapado) ocasiona el ingreso de hidrógeno a la aleación, lo cual puede dañar la aleación. Con la finalidad de determinar si el decapado ácido ocasiona la fragilización de la aleación, se realizaron mediciones electroquímicas (potencial de circuito abierto vs tiempo y voltamperometría lineal) en distintas mezclas a base de ácido fluorhídrico y los ácidos nítrico, clorhídrico, perclórico y sulfúrico. Además, se prepararon probetas con entalla para realizar ensayos de tracción, y así evaluar los cambios en las propiedades mecánicas en distintas etapas del proceso de anodizado. También se realizaron medidas de desorción térmica de hidrógeno para conocer la forma química en que se encuentra el hidrógeno dentro de la aleación, así como la cantidad relativa de hidrógeno en el interior de esta. Se encontró que el decapado con mezclas de HF genera espontáneamente la reacción de evolución de hidrógeno sobre la aleación de Ti6Al4V, y el hidrógeno absorbido dentro de la aleación se encuentra en forma molecular. Se discuten los cambios en las propiedades mecánicas y químicas que se producen en la aleación de Ti6Al4V en cada una de las etapas proceso global de anodizado, además de un proceso adicional de horneado, el cual tiene como propósito eliminar el hidrógeno absorbido en la aleación.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

## ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT FOR Ti-6Al-4V ALLOY IN THE ANODIZATION PROCESS OF SURGICAL IMPLANTS\*

AUTHOR: Jhonatan Julian Merchan Afanador\*\*

KEYWORDS: Hydrogen evolution reaction, pickling, hydrogen embrittlement, titanium alloy.

Global anodized process done to surgical implants Ti6Al4V alloy consists of three steps: cleaning, etching and anodizing. Acid attack (etching) lets hydrogen admission, which produce alloy damage. In order to determine whether acid pickling causes embrittlement on the alloy, electrochemical measurements (open circuit potential vs. time and linear sweep voltammetry) at the Ti6Al4V/acid solution interface were performed. Different acid and several mixtures of hydrofluoric acid and one of the following acids: nitric, hydrochloric, perchloric or sulfuric, were tested. In addition, Ti6Al4V samples were prepared by tensile tests with notched, and to assess changes in the mechanical properties at different stages of anodizing process. Hydrogen desorption measurements were also performed to know which is the chemical form of hydrogen inside the alloy, and determine the relative hydrogen amount inside the alloy. It was found that the pickling HF mixtures spontaneously generate hydrogen evolution reaction on the Ti6Al4V alloy, and the hydrogen was guest in molecular form within alloy. How each anodizing process step affects the mechanical and chemical properties of Ti6Al4V alloy is discussed. Besides, an additional baking process was performed after anodized to remove hydrogen adsorbed into the alloy.

---

\*Degree project

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

## 1. ANTECEDENTES

Debido a la alta resistencia a la corrosión, al desgaste y a su biocompatibilidad, las aleaciones de titanio son utilizadas en la industria biomédica en prótesis de cadera y rodilla, tornillos óseos, implantes dentales, componentes para la fabricación de válvulas cardiacas y marcapasos, entre otros [1,2]. La aleación de titanio más utilizada en biomedicina es Ti6Al4V (Ti grado 5), la cual tiene una composición de 6% de aluminio y 4% de vanadio. Esta aleación tiene una resistencia a la tracción de 896 MPa, un límite elástico de 827 MPa, una dureza de 33 HRB y una excelente soldabilidad [1,2].

La aleación Ti6Al4V es compatible con los tejidos del organismo humano ya que estos toleran su presencia sin reacciones alérgicas del sistema inmunitario, esto se debe a la capa de TiO<sub>2</sub> que se forma en la superficie de la aleación [2,3]. Esta capa evita la liberación de iones metálicos al medio fisiológico [2,4]. Para mejorar la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad, el espesor de la capa de TiO<sub>2</sub> es incrementada mediante un proceso de anodizado [4,8]. Este es un proceso electrolítico de modificación superficial que consiste en la aplicación de un potencial de oxidación en la interfase Ti/solución electrolítica [3]. Las características finales de dicho óxido están determinadas por las condiciones de operación durante el proceso de anodizado, entre ellas el voltaje o la corriente [1].

El proceso global de anodizado tienen varias etapas: la limpieza, el decapado, el anodizado y el sellado. El decapado consiste en un ataque ácido realizado a la superficie de la aleación, el cual se efectúa para eliminar la capa de óxido de titanio, para así obtener una superficie renovada y realizar el anodizado. Este se lleva a cabo sumergiendo la pieza metálica en una solución decapante, que en el caso de la aleación Ti6Al4V es una mezcla de ácido fluorhídrico/ ácido nítrico [5]. El tiempo del decapado depende principalmente de la concentración del ácido y de la temperatura de la solución decapante [5].

Durante el decapado, sobre la superficie de la aleación, se presenta la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) [Ec. (1)] [5,9]



La cual puede ocasionar que el hidrógeno monoatómico difunda al interior de la aleación y reaccione con los átomos de titanio para formar hidruros, llevando a la fragilización del material [4,6]. Por otra parte los átomos de hidrógeno pueden combinarse formando hidrógeno molecular [Ec. (2)] ocasionando ampollamiento [4,5].



De esta manera, el hidrógeno genera cambios en las propiedades mecánicas del metal, haciéndolo susceptible a la corrosión bajo tensión y a la fatiga estática [7,11]. Esta interacción con el hidrógeno se puede identificar por microscopia electrónica de barrido, observando el cambio de una morfología de fractura dúctil a otra básicamente frágil, y también por un ensayo de tracción, debido a que la ductilidad del metal disminuye y se presentan fracturas a tensiones inferiores a las que soporta el material en condiciones normales. [8,13].

Hay resultados que muestran que el Ti puro y algunas de sus aleaciones absorben hidrógeno durante el decapado y producen daño por hidrógeno superficial e internamente [6,9]. Cuando el Ti6Al4V es atacado por diferentes soluciones ácidas, el hidrógeno absorbido en la aleación disminuye en el siguiente orden  $HCl + H_2SO_4 > H_2SO_4 > HCl$  [5]. Además, se ha informado que las modificaciones en los potenciales de corrosión de la Ti6Al4V no se relacionan directamente con la absorción de hidrógeno [10]. Por otra parte, cuando se usan soluciones de fluoruro de fosfato a pH 5 se ha mostrado que en Ti alfa se forma principalmente hidruro de titanio, mientras que en una aleación de titanio beta el hidrógeno se encuentra uniformemente distribuido pero no se forman hidruros [11].

Cuando el hidrógeno es almacenado en Ti6Al4V, el contenido de hidrógeno aumenta con una mayor presión parcial de hidrógeno y disminuye al aumentar la temperatura de hidrogenación [12]. Una manera de determinar la cantidad de hidrógeno absorbido es por análisis de desorción térmica de hidrógeno (TDA), el cual proporciona información sobre la forma en que se encuentra el hidrógeno en los materiales, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 200 a 400 ° C se desorbe el hidrógeno que está en forma de hidruros dentro de la aleación, mientras que entre 450 y 750°C desorbe el hidrógeno molecular que se encuentra atrapado en los defectos [9,12]. Realizando un decapado con ácido fluorhídrico

se han determinado concentraciones de 5000 ppm de hidrógeno por TDA a una profundidad de 50 micras de la superficie de la aleación [9].

Ensayos de tracción in-situ en la aleación Ti-6Al-4V a temperatura ambiente demuestran que el hidrógeno ocasiona un modo de fractura frágil, que se atribuye a los átomos de hidrógeno en solución sólida e hidruros [10,14]. Así, el hidrógeno puede producir fracturas de bajo grado de deformación, incluso en materiales con alta resistencia a la corrosión [13,14]. En estudios comparativos en aceros y otras aleaciones, se ha discriminado por medio de un examen fractográfico muy cuidadoso el mecanismo que produce la falla [13,15].

Los potenciales a los cuales se presenta la HER sobre la superficie de un material pueden ser determinados por voltamperometría. Esta técnica electroquímica consiste en perturbar con una rampa de potencial lineal la interfase electrodo/solución electrolítica, en una celda convencional de tres electrodos y recibir una respuesta en corriente. La manera de identificar los potenciales en los cuales ocurre la HER, es por la observación de un aumento continuo de corriente debido a que este proceso no se encuentra controlado por difusión [16].

Por otra parte, las medidas de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) permiten estudiar las reacciones espontáneas que se presentan al poner contacto una superficie sólida y una solución electrolítica [17]. Por ejemplo, cuando una superficie de  $TiO_2$  entra en contacto con una solución ácida se registra un cambio en el OCP hacia potenciales más negativos, lo que indica que la HER ocurre en la interfase  $TiO_2$ /solución ácida [16]. De esta manera, puede ser posible mostrar si la HER se presenta para una condición determinada, por ejemplo, pH, tipo y concentración de ácido, tipo de material, entre otros. Por tanto, a continuación se presenta la hipótesis de la investigación

## **2. HIPÓTESIS**

Es posible determinar si el decapado con HF realizado a una aleación Ti6Al4V ocasiona fragilización por hidrógeno.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar si el proceso de decapado de una aleación Ti6Al4V con una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico produce fragilización por hidrógeno.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Estudiar con técnicas electroquímicas la reactividad de la interfase Ti6Al4V/solución decapante:  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ .

Evaluar la forma y la cantidad relativa del hidrógeno almacenado en la aleación.

Evaluar la fragilización de la aleación Ti6Al4V por medio de ensayos mecánicos.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

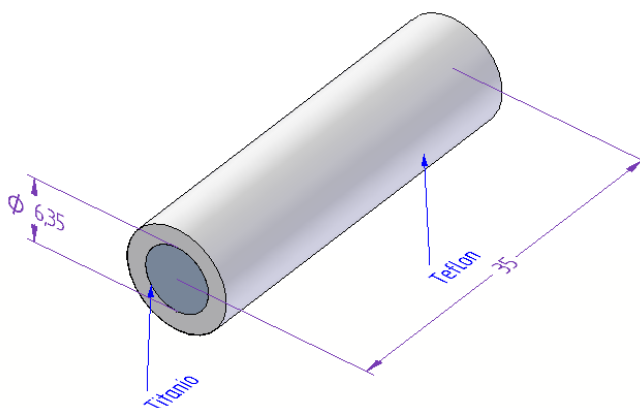
### 4.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) y reactivos grado analítico. Para evaluar el efecto del decapado sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V se prepararon soluciones ácidas con una concentración 0,339 M HF y 2,011 M para los ácidos nítrico, clorhídrico, perclórico y sulfúrico ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### 4.2 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS Y LAS PROBETAS

Las 30 probetas para realizar las mediciones electroquímicas (6), ensayos mecánicos (12) y de desorción térmica de hidrógeno (12), fueron diseñadas con el programa Solid Edge. Para las mediciones electroquímicas se elaboraron 6 electrodos de trabajo, los cuales fueron construidos con una barra de Ti6Al4V de alta pureza (diámetro: 6,35 mm y largo: 20 mm), y luego fueron embebidas en teflón (Fig. 1). La composición nominal de la aleación es: 90.051 % Ti, 5.85 % Al, 0.015% C, 0.11% Fe, 0.003% H, 0.007% N, 0.104% O, 3.86% V.

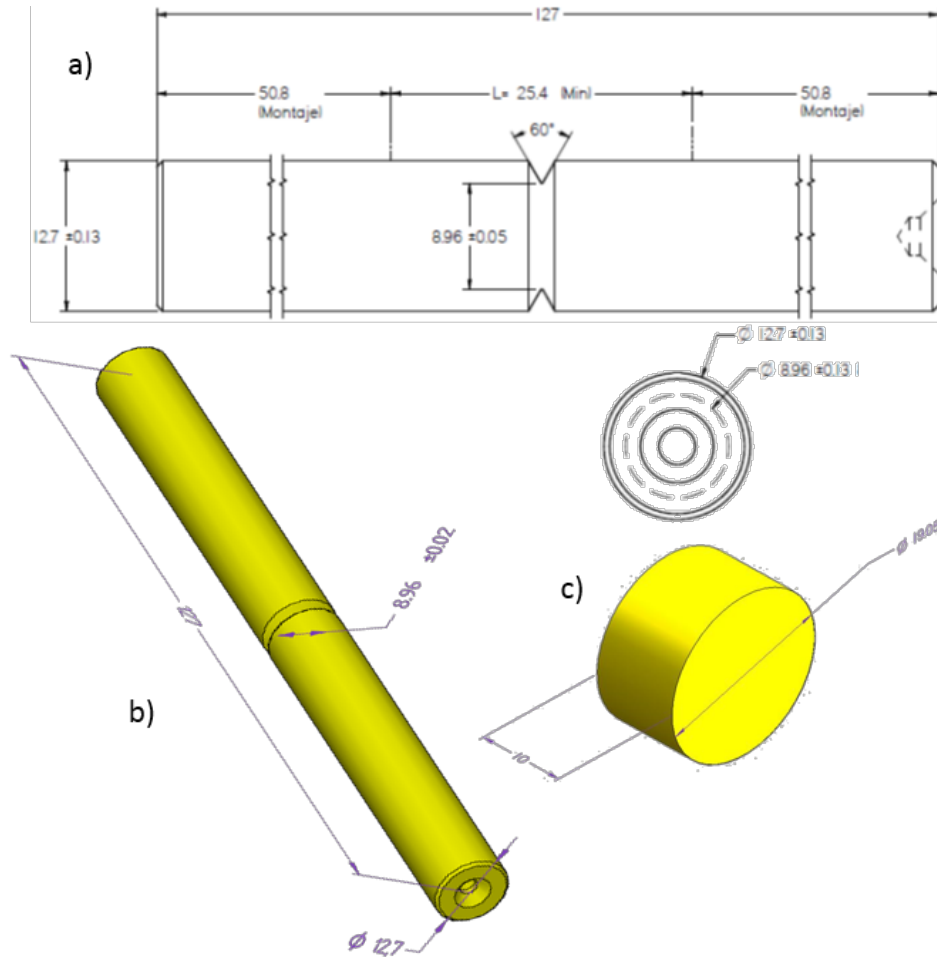
**Fig. 1.** Diseño realizado para la elaboración de los electrodos de trabajo.



Para el diseño de las probetas de ensayos de tracción se siguieron las especificaciones de la norma ASTM E602 según se indica en la Fig. 2a, b [18]. La entalla de esta probeta tiene la función concentrar los esfuerzos durante el ensayo de tracción. En el caso de las probetas para la desorción térmica de hidrógeno las dimensiones fueron de un diámetro de 19,05 mm

y 10 mm de largo (Fig. 2c). Cada una de las probetas fue mecanizada en un torno CNC automatizado.

**Fig. 2.** a) Dimensiones de las probetas (mm) para los ensayos de tracción. Diseño realizado para la elaboración de las probetas usadas en los ensayos de b) tracción y c) desorción térmica de hidrógeno.



### 4.3 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos con un potenciostato Autolab PGSTAT302N y el software Nova 1.10. Se utilizó un electrodo de disco de Ti6Al4V como electrodo de trabajo, una barra de grafito de alta pureza (99.9995%, diámetro: 6.15 mm, largo: 150 mm) como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3,0M KCl) inmerso en un capilar de Luggin. Los experimentos de

voltamperometría lineal fueron registrados en dirección negativa a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , en una ventana de potencial en donde se presenta la HER.

#### 4.4 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

De acuerdo a las etapas seguidas para el proceso de anodizado (Tabla 1), se realizaron por triplicado cada uno de los tres tipos de tratamientos secuenciales para obtener un implante quirúrgico, además de un proceso adicional de horneado para probar si el hidrógeno almacenado durante el decapado puede ser eliminado. La limpieza consistió en lavar las probetas con detergente y agua desionizada, el decapado se realizó sumergiendo las probetas en una solución HF/HNO<sub>3</sub>, mientras que el anodizado se hizo en una solución 0,3 M NaHCO<sub>3</sub>, usando dos cátodos de acero inoxidable y como ánodo la probeta de Ti6Al4V, se utilizaron potenciales característicos para el anodizado de color dorado.

**Tabla 1.** Tratamientos realizados a las probetas de Ti6Al4V.

Tratamiento superficial	Tratamiento térmico
Limpieza	Ninguno
Limpieza y decapado	Ninguno
Limpieza, decapado y anodizado.	Ninguno
Limpieza, decapado y anodizado.	Horneado a 180°C por 2 h

#### 4.5 MEDICIONES DE DESORCIÓN DE HIDRÓGENO

La determinación del hidrógeno absorbido en la aleación Ti6Al4V se determinó mediante la técnica acoplada de desorción a temperatura programada y espectroscopia de masas (TPD-MS, por sus siglas en inglés). Para realizar las mediciones fue necesario obtener virutas de la aleación (~1 mm) a partir de las probetas descritas en la Fig. 2c. La preparación de las muestras se realizó utilizando una herramienta de corte (fresa) montada en un Motortool (Dremel VV 5K-35 krpm, 2 amp). Con la finalidad de eliminar posibles interferencias en la señal de desorción, las muestras fueron lavadas y llevadas a un baño de ultrasonido en acetona y etanol durante 10 minutos en cada uno de estos solventes. Las virutas fueron secadas a 110 °C durante 12 horas.

El sistema de medición para realizar el TPD-MS consta de una termobalanza TA Instruments modelo SDT 2960, acoplada a un espectrómetro de masas Thermostar, Balzers

modelo GSD 300 T3. Se pesó una cantidad determinada de muestra (5-10 mg) y se colocó en la termobalanza. La medición se realizó bajo un flujo de  $100 \text{ mLmin}^{-1}$  de helio y se utilizó una rampa de calentamiento de  $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  desde la temperatura ambiente hasta  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , manteniendo esta temperatura durante 2 horas para favorecer el purgado de la cámara y eliminar la humedad adsorbida. Seguidamente, se elevó la temperatura hasta alcanzar una temperatura de  $940 \text{ }^\circ\text{C}$ . Con el fin de validar las medidas de TPD-MS, se realizaron medidas de conductividad (TCD) con un detector de Micrometitics modelo PulseChemiSorb 2705 acopladas al TPD. Se pesó una cantidad determinada de muestra (25-30 mg) y se colocó en un reactor de cuarzo de diámetro interno de 3 mm, garantizando un flujo continuo de argón a  $100 \text{ mLmin}^{-1}$ . El sistema se mantuvo a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para favorecer el purgado de la cámara. Posteriormente, se incrementó la temperatura en una rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura de  $940 \text{ }^\circ\text{C}$ .

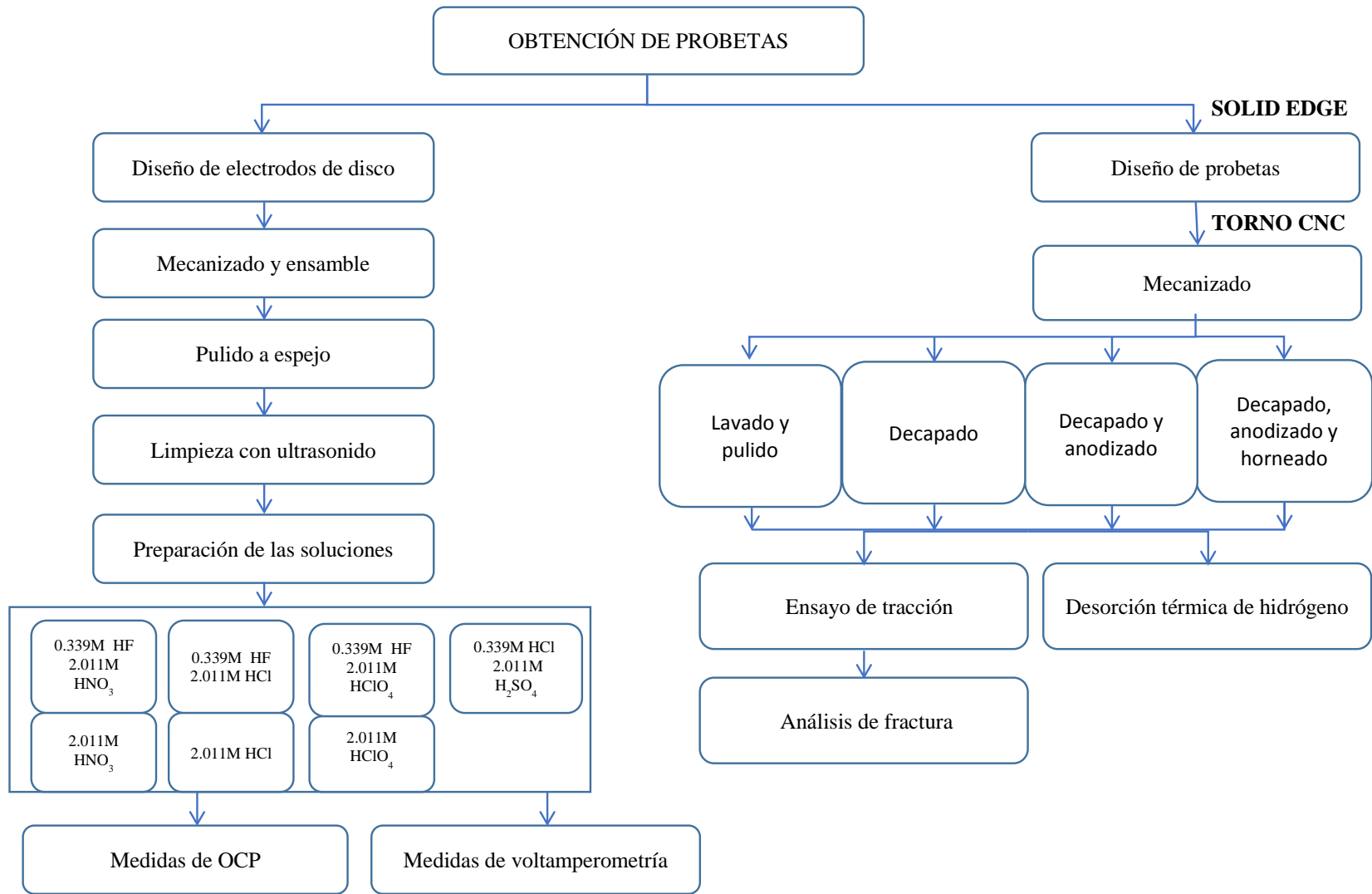
#### **4.6 ENSAYOS DE TRACCIÓN**

A las probetas con entalla (Fig. 2b) se le realizaron por triplicado los cuatro tratamientos superficiales indicados en la Tabla 1. Los ensayos mecánicos se realizaron a un total de 12 probetas en una máquina Shimadzu AutographAG-X plus series, equipada con una celda de carga con capacidad de 250 kN, con una sensibilidad de 0,05% del valor medido. La medición se realizó a una velocidad de carga de  $2 \text{ kNs}^{-1}$  y se usó el software Trapezium 1.00. En todas las mediciones se aplicó una fuerza de tensión hasta alcanzar la resistencia a la rotura de la probeta.

#### **4.7 METALOGRAFIA**

Se les realizó un examen metalográfico a las probetas (Fig. 2c) con los cuatro tratamientos superficiales (Tabla 1) en un microscopio Olympus Gx51. Para ello se pulieron a espejo las probetas en una pulidora automática Mecatech 264, según la norma ASTM E3-01 Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. Posteriormente se realizó un ataque químico con el reactivo kroll ( $80 \text{ mL H}_2\text{O}$ ,  $10 \text{ mL HNO}_3$ , y  $6 \text{ mL HF}$ ) para remover el  $\text{TiO}_2$  de la superficie de la aleación Ti6Al4V y de esta manera revelar la microestructura.

**Fig. 3.** Diagrama de flujo seguido para realizar el procedimiento experimental.

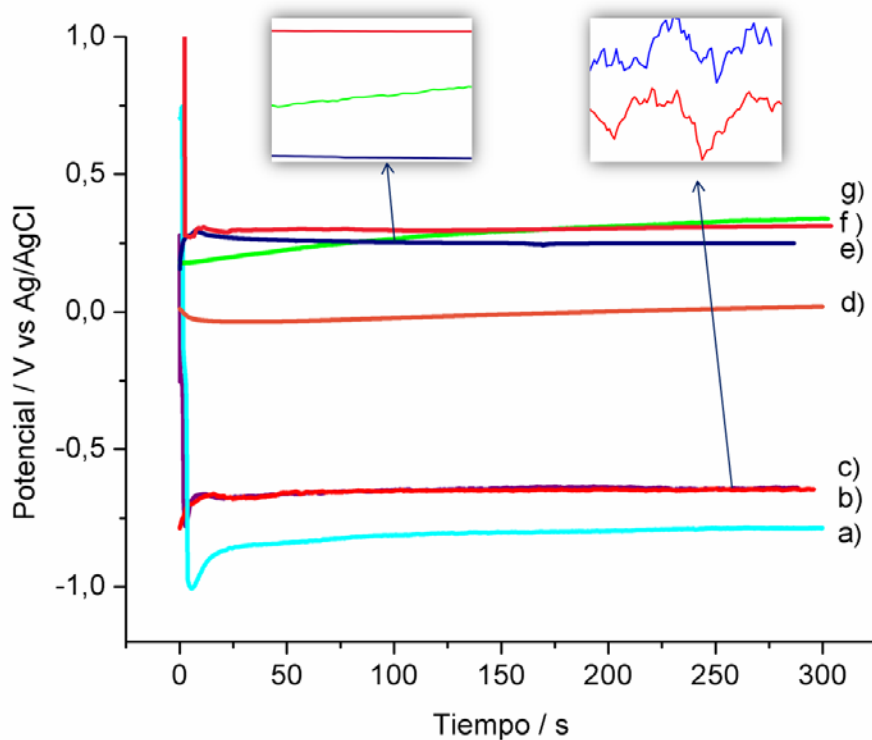


## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL Ti6Al4V EN MEDIOS ÁCIDOS

Con el fin de observar las reacciones espontáneas que ocurren entre el electrodo de Ti6Al4V y la solución electrolítica ácida, cuando no circula corriente por el circuito externo de la celda, se realizaron medidas de potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) [16]. La Fig. 4 muestra el comportamiento del potencial de circuito inmediatamente después de sumergir los electrodos de Ti6Al4V en distintas soluciones ácidas desoxigenadas. Después de 20 s de transcurrida cada medición el potencial alcanza un valor aproximadamente estable.

**Fig. 4.** Evolución del OCP obtenida inmediatamente después sumergir un electrodo de Ti6Al4V en cada una de las siguientes soluciones ácidas: a) HF+ HClO<sub>4</sub>, b) HF + HNO<sub>3</sub>, c) HF + HCl, d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl, e) HCl, f) HNO<sub>3</sub> y g) HClO<sub>4</sub>.



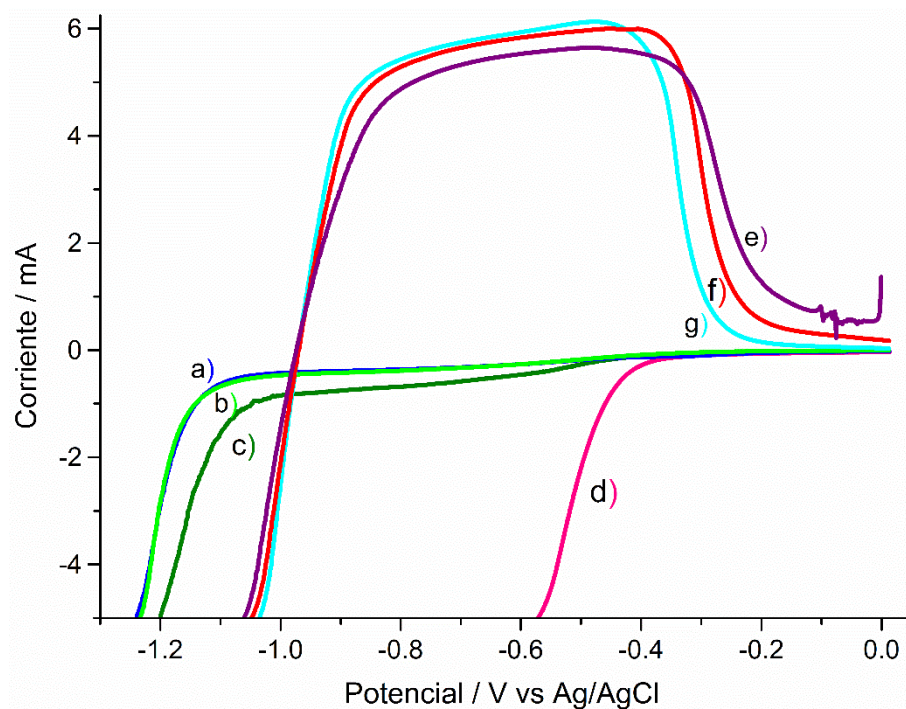
Las mediciones del OCP realizadas en las soluciones que contienen la mezcla de ácidos, donde uno de ellos es HF (Fig. 4a-c), presentan potenciales más negativos en comparación con las soluciones sin HF (Fig. 4d-g). Este desplazamiento del potencial se debe a que en presencia de HF ocurre la HER, lo anterior fue verificado visualmente ya que esta reacción estuvo acompañada la aparición de grandes cantidades de burbujas sobre la superficie del electrodo, además de la pérdida del brillo en la superficie del electrodo, la cual fue observada después de sacar el electrodo de la celda. Es importante mencionar que en ausencia de HF no se observó la aparición de burbujas en la interfase Ti6Al4V/solución ácida.

Las mediciones de OCP obtenidas para las soluciones de ácido fluorhídrico presentan fluctuaciones (ampliación de la Fig. 4), las cuales se atribuyen a las burbujas generadas en la interfase TiO<sub>2</sub>/solución ácida. La diferencial de potencial de esta interfase cambia por la generación y crecimiento de burbujas, así al alcanzar estas un radio crítico se rompen y la diferencia de potencial original se restablece. Debido a que este es un fenómeno oscilatorio se producen fluctuaciones en el potencial.

Con la finalidad de identificar la energía necesaria para iniciar la HER sobre la aleación de Ti6Al4V, se estudió por voltamperometría el comportamiento electroquímico de la interfase TiO<sub>2</sub>/solución ácida, iniciando el barrido de potencial en dirección negativa. En la Fig. 5 se muestran los voltamperogramas representativos en los distintos medios ácidos. En general se observan dos tipos de comportamiento, uno en el que al alcanzar un cierto potencial la corriente aumenta de manera continua. Esto ocurre en los sistemas donde el medio ácido no contiene HF (Fig. 5 a-d). De esta manera la energía para iniciar la HER se incrementa en el siguiente orden: HNO<sub>3</sub> << HClO<sub>4</sub> < H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl ≈ HCl. El otro comportamiento corresponde a un aumento de la corriente hacia valores positivos hasta alcanzar un valor aproximadamente estable, para posteriormente disminuir en ~-0.84 V de manera continua y abrupta hacia valores de corriente negativos, y cruzar el cero de corriente en ~-0.97 V[18]. Este potencial de inicio de la HER difiere de las medidas de OCP debido a que en este último caso lo que se registra es un potencial mixto, el cual resulta de de la reacción simultánea de una reacción de reducción y otra de oxidación a

corriente nula [17]. El aumento de corriente hacia valores positivos antes mencionado se debe a la formación espontánea de burbujas sobre el electrodo inmediatamente después de sumergir el electrodo, lo que ocasiona un bloqueo de la superficie del electrodo.

**Fig. 5.** Voltamperogramas lineales obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mVs<sup>-1</sup> para una superficie de Ti6Al4V en contacto con las soluciones ácidas: a) HCl, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl, c) HClO<sub>4</sub>, d) HNO<sub>3</sub>, e) HF+ HClO<sub>4</sub>, f) HF + HNO<sub>3</sub> y g) HF + HCl.

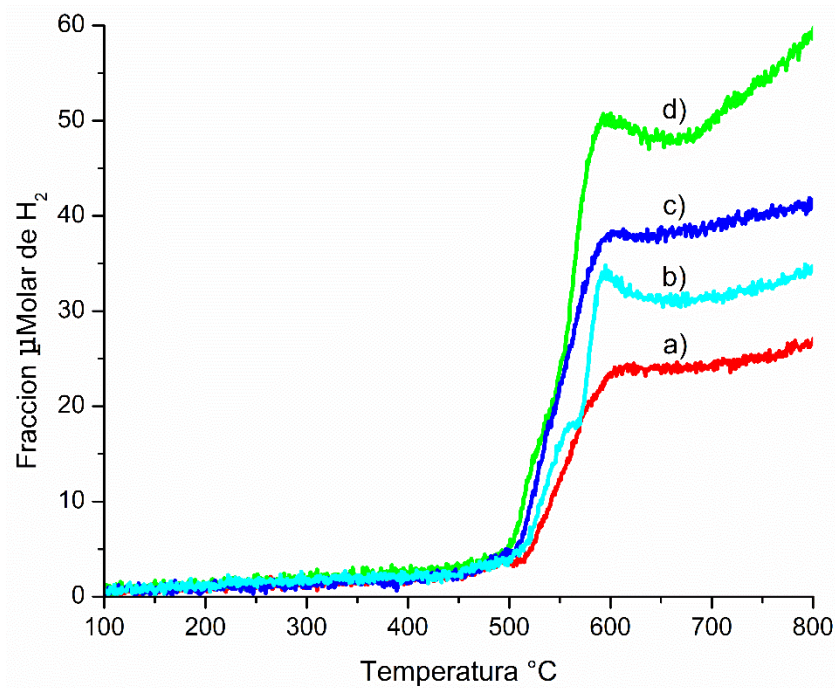


Hasta aquí se ha mostrado que es necesario el uso de HF para realizar el proceso de decapado y que independientemente del ácido con que se mezcle la HER ocurre en potenciales similares. Debido a que el proceso industrial de decapado se realiza con la mezcla de ácidos HF/HNO<sub>3</sub>, de aquí en adelante el estudio se centra solamente en esta solución acuosa.

## 5.2 HIDRÓGENO ALMACENADO EN LA ALEACIÓN TI6AL4V CON CADA TRATAMIENTO

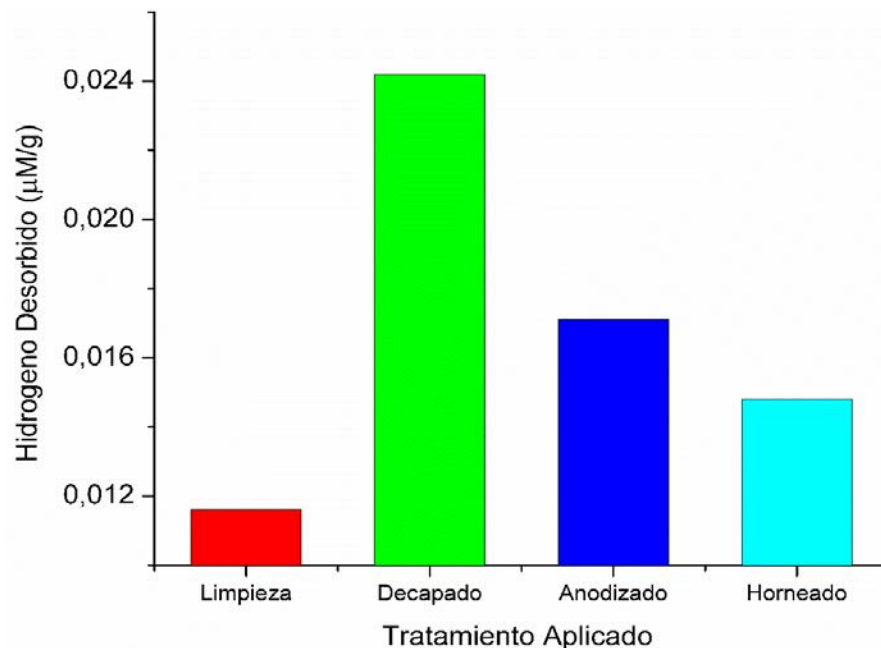
Con la finalidad de tener una medida relativa de la cantidad de hidrógeno almacenado en la aleación Ti6Al4V, ya sea como hidruro o de forma molecular, en las distintas etapas del proceso de anodizado y después de horneado, se realizaron medidas de desorción de H<sub>2</sub> a temperatura programada. En la Fig. 6 se muestran los perfiles de desorción de H<sub>2</sub> para la aleación tratada con cada una de las etapas acumulativas que se sigue para el anodizado de implantes quirúrgicos: limpieza, decapado y anodizado; además se realizó un horneado a 180 °C por 2 h para probar que tan eficiente es este método para desorber el hidrógeno de la aleación. En aproximadamente 500 °C la fracción molar de H<sub>2</sub> desorbido aumenta de manera abrupta, registrándose un pico de desorción en ~600 °C, lo que indica que el decapado introduce hidrógeno molecular en la aleación y no se forman hidruros [9].

**Fig. 6.** Curva de desorción de hidrógeno en función de la temperatura para la aleación Ti6Al4V sometida a las distintas etapas acumulativas del proceso general de anodizado: a) limpieza, b) horneado, c) anodizado y d) decapado.



La cantidad de hidrógeno desorbido en las probetas según cada tratamiento aumenta en el siguiente orden: limpieza < horneado < anodizado < decapado. La presencia de hidrógeno en la probeta a la que se le realizó la limpieza no se debe a este tratamiento, sino que forma parte de la composición del material tal y como fue recibido (ver sección experimental). El decapado es el tratamiento en el que se adsorbe mayor cantidad de hidrógeno como era de esperarse, mientras que el anodizado realizado a la probeta decapada disminuye la cantidad de hidrógeno desorbido en ~30 % (valor estimado integrando el área bajo la curva de desorción, ver Fig. 7), posiblemente esto se debe a la capa de  $\text{TiO}_2$  que se forma en la superficie de la aleación, la cual puede actuar como una barrera que evita la completa desorción de hidrógeno. Es importante resaltar que el horneado realizado a la probeta anodizada disminuye aún más la cantidad de hidrógeno almacenado en un 13 %, sin embargo, no lo elimina en su totalidad.

**Fig. 7.** Cantidad de hidrógeno desorbido en el intervalo de temperatura de 100 a 800 ° C para la aleación Ti6Al4V sometida a las distintas etapas acumulativas del proceso general de anodizado.



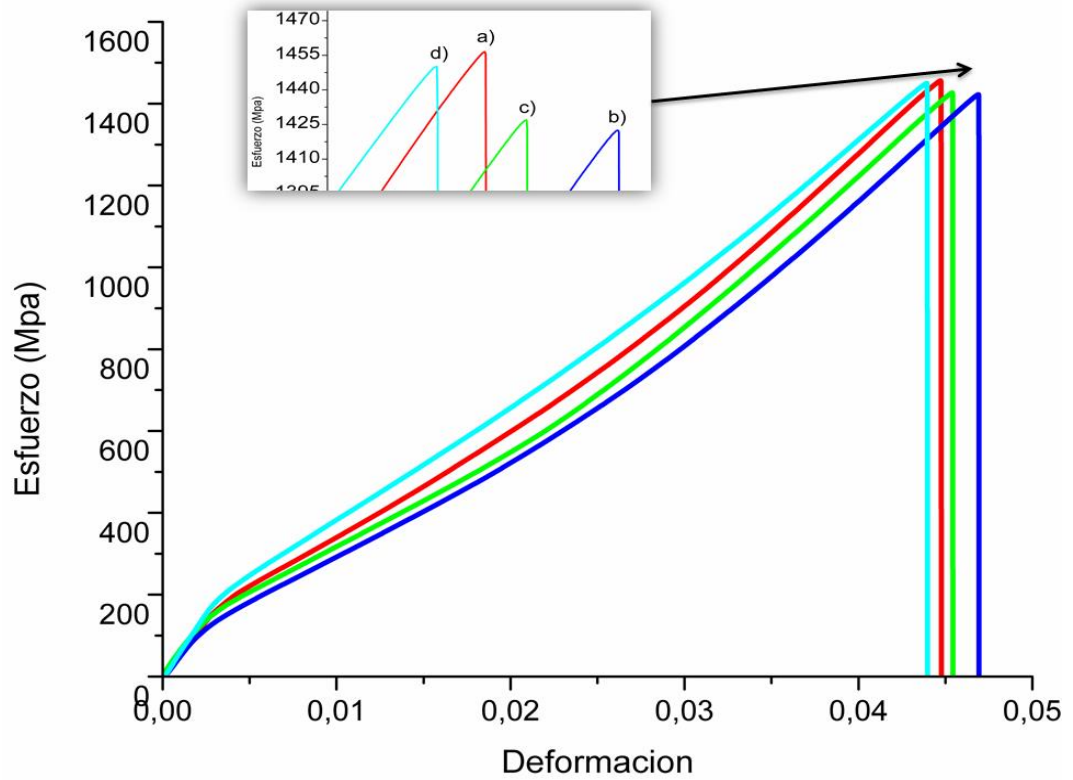
### 5.3 EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

La absorción de hidrógeno durante el proceso de decapado en un implante quirúrgico de Ti6Al4V podría modificar sus propiedades mecánicas, ocasionando que el implante se vuelva frágil y se fracture comparativamente a un menor esfuerzo que la aleación prístina, lo cual podría generar daños en el implante poniendo en riesgo la salud e integridad del portador. Así, con el fin de medir los cambios en las propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V, en las distintas etapas acumulativas del proceso de anodizado, se realizaron ensayos de tracción con entalla.

El punto de rotura de la probeta que no fue decapada (Fig. 8a) tiene un valor de  $1451,92 \pm 3,53$  y este alcanza su menor valor en  $1425,65 \pm 4,87$  MPa cuando la aleación es anodizada, disminuyendo 1,80 % su resistencia a la rotura; mientras que cuando la probeta es decapada el punto de rotura se presenta en  $1429,26 \pm 4,87$  MPa. El horneado aumenta la resistencia a la rotura de la aleación alcanzando un valor de  $1446,88 \pm 3,075$  MPa, el cual es similar al de la probeta prístina con una variación de 0.34 %. Así, la resistencia a la rotura disminuye en el siguiente orden del tratamiento acumulado: limpieza > horneado > decapado > anodizado, el cual se correlaciona con el aumento de la cantidad de hidrógeno en la aleación[14], limpieza > horneado > anodizado > decapado con excepción del orden en el decapado y anodizado que es inverso.

La deformación obtenida en este ensayo no es significativa debido a la entalla hecha en cada una de las probetas, ya que funcionó muy bien como concentradora de esfuerzos. Así, se puede afirmar que el hidrógeno en la aleación disminuye su resistencia a la tracción; sin embargo, los cambios en las propiedades mecánicas no son significativos, debido al corto tiempo de interacción de las probetas con la solución ácida.

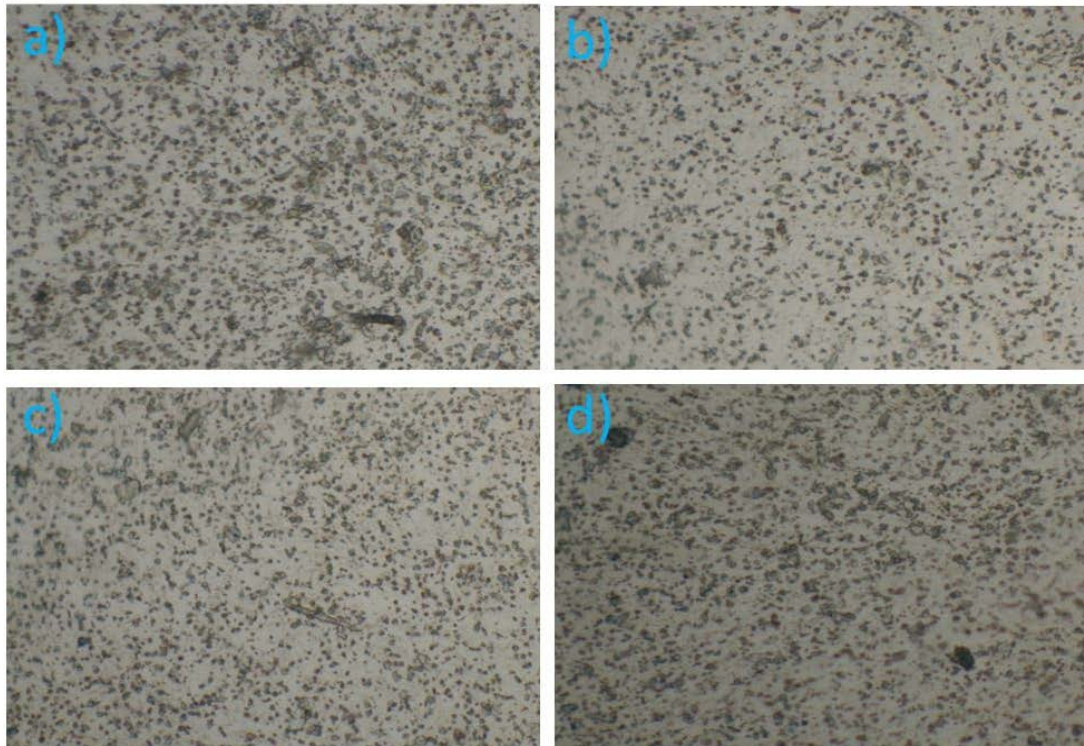
**Fig. 8.** Curvas esfuerzo vs deformación ingenieril obtenidas para probetas de la aleación Ti6Al4V, sometida a las distintas etapas del proceso de anodizado industrial: a) limpieza, b) anodizado, c) decapado y d) horneado.



#### 5.4 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN TI6AL4V EN LAS DISTINTAS ETAPAS DEL ANODIZADO

La Fig. 9 muestra las micrografías ópticas de la sección transversal de la aleación Ti6Al4V en cada una de las etapas acumulativas del anodizado industrial de implantes quirúrgicos: limpieza, decapado, anodizado y horneado a 180 °C por 2 h. Se observa una microestructura equiaxial de la aleación, donde las zonas claras corresponden a los granos de la fase  $\alpha$  y las zonas oscuras a la fase  $\beta$ . Esta última fase es estable a temperatura ambiente debido a que es estabilizada por la presencia de vanadio en la aleación.

**Fig. 9.** Microestructura transversal de la aleación Ti6Al4V a 1000x, obtenida después de ser atacada con la solución kroll, en las distintas etapas del proceso de anodizado industrial: a) limpieza, b) decapado c) anodizado y d) horneado.



La microestructura en las distintas etapas acumulativas del proceso de anodizado y horneado es similar, por lo que las posibles alteraciones en la microestructura de la aleación a causa del hidrógeno no fueron detectadas debido al corto tiempo del decapado con HF/HNO<sub>3</sub>.

## 6. CONCLUSIONES

El decapado de una aleación Ti6Al4V con mezclas de ácido fluorhídrico y alguno de los ácidos HCl, HClO<sub>4</sub> o HNO<sub>3</sub> genera la reacción de evolución de hidrógeno (HER), lo cual introduce hidrógeno en la matriz de la aleación. El potencial mixto de la reacción redox en la interfase Ti6Al4V/(HF + HNO<sub>3</sub>) es impuesto por la HER. Las reacciones redox que ocurren durante el proceso de anodizado industrial que se realiza a la aleación Ti6Al4V, el cual involucra una etapa de decapado con la mezcla HF/HNO<sub>3</sub>, fragiliza al material disminuyendo su resistencia a la fractura; sin embargo, la fragilización por hidrógeno no afecta significativamente las propiedades mecánicas del material, lo cual se atribuye al corto tiempo que dura el ataque ácido al implante. Así, aunque el horneado mejora las propiedades mecánicas del material, al no ser significativos los cambios, esta etapa no se considera necesaria introducirla en el proceso industrial de anodizado de implantes quirúrgicos de Ti6Al4V.

## **7. RECOMENDACIONES**

**7.1** Realizar un estudio fractográfico a la aleación Ti6AL4V decapada y anodizada después del ensayo de tracción con entalla para determinar los factores a los cuales se les atribuye la falla.

**7.2** Efectuar ensayos de tracción a probetas decapadas y anodizadas de la aleación Ti6AL4V, así como determinaciones de desorción de hidrógeno, con las mezclas ácidas aquí propuestas: HF y alguno los ácidos HCl, HClO<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**7.3** Realizar ensayos de tracción a probetas sin entalla para correlacionar esta información con los resultados aquí obtenidos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. M Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. Titanium in medicine: Engineering Materials. E.U.A: Springer, 2001.
- [2] M. J. Andrade, H. A. Estupiñan, D. Peña, C. Vásquez. Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira.
- [3] Y. Zhang, S. Q. Zhang. Hydrogenation characteristics of Ti-6Al-4V cast alloy and its microstructural modification by hydrogen treatment. International Journal of Hydrogen Energy 22 (1997) 161.
- [4] I. Uribe, A. B. Velosa, L. Zabala. Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros. El hombre y la máquina no.36. Enero-junio 2011.
- [5] A. Nagaoka, K. Yokoyama, J. Sakai. Evaluation of hydrogen absorption behaviour during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti-6Al-4V and Ni-Ti superelastic alloys. Corrosion Science 52 (2010) 1130.
- [6] E. Vermesseea, C. Mabrua, L. Aruraultb. Surface integrity after pickling and anodization of Ti-6Al-4V titanium alloy. Applied Surface Science 285 (2013) 629.
- [7] J. Woodtli, R. Kieselbach. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. Engineering Failure Analysis 7 (2000) 427.
- [8] V. Madina, I. Azkarate. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5976.
- [9] T. Ogawa, K. Yokoyama, K. Asaoka, J. Sakai. Distribution and thermal desorption behavior of hydrogen in titanium alloys immersed in acidic fluoride solutions. Journal of Alloys and Compounds 396 (2005) 269.

- [10] B. S. Yilbas, A. Coban, R. kahraman, M. Khaled. Hydrogen embrittlement of Ti–6Al–4V alloy with surface modification by TiN coating. . International Journal of Hydrogen Energy 6 (1998) 483
- [11] C. Shen, C. Wang. Effects of hydrogen loading and type of titanium hydride on grain refinement and mechanical properties of Ti–6Al–4V. Journal of Alloys and Compounds 601 (2014) 274.
- [12] D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher, C.E. Cross, Th. Boellinghaus. Hydrogen absorption and desorption in a duplex-annealed Ti–6Al–4V alloy during exposure to different hydrogen containing environments. Materials Science and Engineering A 433 (2006) 298.
- [13] N. Elías, A. Shachar, B. Tal, D. Eiezer. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. Engineering Failure Analysis 9 (2002) 167.
- [14] B. Yuan, H. Yu, C. Li, D. Sun. Effect of hydrogen on fracture behavior of Ti–6Al–4V alloy by in-situ tensile test. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 1829.
- [15] D.B. Shan, Y.Y. Zong, T.F. Lu, Y. Lv. Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium hydride in Ti–6Al–4V alloys. Journal of Alloys and Compounds 427 (2007) 229.
- [16] A.J. Bard. L.R. Faulkner. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2<sup>a</sup> ed. E.U.A: Wiley, 2001.
- [17] A. M. Meléndez, E. Lima, I. González. Influence of cation Na/Ca/Ag ratio on ion exchange rate in zeolite a modified carbon paste electrodes. Journal of Physical Chemistry C, 112, (2008) 17206
- [18] American Society for Testing and Materials. Standard test method for sharp-notch tension testing with cylindrical specimens. ASTM E 602, 1997.
- [19] C. Wen., Y. Yu. Surface characterization of cast Ti-6Al-4V in hydrofluoric-nitric pickling solutions. Surface and Coatings Technology 176 (2004) 337.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. M. Meléndez, E. Lima, I. González. Influence of cation Na/Ca/Ag ratio on ion exchange rate in zeolite a modified carbon paste electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, (2008) 17206
- A. Nagaoka, K. Yokoyama, J. Sakai. Evaluation of hydrogen absorption behaviour during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti-6Al-4V and Ni-Ti superelastic alloys. *Corrosion Science* 52 (2010) 1130.
- B. Yuan, H. Yu, C. Li, D. Sun. Effect of hydrogen on fracture behavior of Ti-6Al-4V alloy by in-situ tensile test. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1829.
- C. Shen, C. Wang. Effects of hydrogen loading and type of titanium hydride on grain refinement and mechanical properties of Ti-6Al-4V. *Journal of Alloys and Compounds* 601 (2014) 274.
- D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher, C.E. Cross, Th. Boellinghaus. Hydrogen absorption and desorption in a duplex-annealed Ti-6Al-4V alloy during exposure to different hydrogen containing environments. *Materials Science and Engineering A* 433 (2006) 298.
- E. Vermesse, C. Mabrua, L. Arurault. Surface integrity after pickling and anodization of Ti-6Al-4V titanium alloy. *Applied Surface Science* 285 (2013) 629.
- M. J. Andrade, H. A. Estupiñan, D. Peña, C. Vásquez. Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira.
- T. Ogawa, K. Yokoyama, K. Asaoka, J. Sakai. Distribution and thermal desorption behavior of hydrogen in titanium alloys immersed in acidic fluoride solutions. *Journal of Alloys and Compounds* 396 (2005) 269.
- Y. Zhang, S. Q. Zhang. Hydrogenation characteristics of Ti-6Al-4V cast alloy and its microstructural modification by hydrogen treatment. *International Journal of Hydrogen Energy* 22 (1997) 161.