

**EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE PERMEACIÓN DE  
HIDRÓGENO SOBRE LA ALEACIÓN DE  $Ti_6Al_4V$ , UTILIZANDO MÉTODOS  
ELECTROQUÍMICOS**

**JORGE ENRIQUE MANTILLA BARBA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
Bucaramanga  
2006**

**EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE PERMEACIÓN DE  
HIDRÓGENO SOBRE LA ALEACIÓN DE  $Ti_6Al_4V$ , UTILIZANDO MÉTODOS  
ELECTROQUÍMICOS**

**JORGE ENRIQUE MANTILLA BARBA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**Director  
MSc. Iván Uribe Pérez**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
Bucaramanga  
2006**

A mis padres Carmen y Jorge,  
A mis hermanas Silvia y Gina  
Por todos y cada uno de los días que han estado conmigo  
brindándome su amor y apoyo incondicional

## AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero agradecer a Iván Uribe Pérez, ingeniero Metalúrgico, director del proyecto, por su respaldo, confianza y colaboración.

A los integrantes del **GIC**, por su compañía en esos largos días de trabajo en Guatiguará en especial a William Díaz, Carlos Niño, Mayra Ochoa.

A todos los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica, por compartir su conocimiento.

A Ambrosio carrillo, técnico del laboratorio de corrosión de la escuela de Ingeniería Metalúrgica.

A Paula pinto por ser la persona que me acepta como soy, sin importar mi forma de ser.

A mis amigos de de la universidad, Andrés Leal, Nicolás Ramírez, Fabián Meneses, Adriana Ojeda, Jorge Rodrigues, Luís Fernando Sepúlveda.

Y sobre todo a mis amigos, compañeros que durante todo este tiempo estuvieron conmigo en las buenas y en las malas en este camino de la educación: Claudia Carreño, Jhon Jordán, Daniel Rocha, Fernando Macias, Oscar Peña, Maria Claudia Villareal y Carlos Melgarejo.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS.....	19
2. FUNDAMENTOS TEORICOS .....	20
2.1 EL TITANIO.....	20
2.1.1 Propiedades Del Titanio.....	21
2.1.2 Características De Las Aleaciones De Titanio .....	23
2.2 EL TITANIO COMERCIALMENTE PURO.....	26
2.3 APLICACIONES DEL TI Y SUS ALEACIONES.....	29
2.3.1 Aleación $Ti_6Al_4V$ .....	29
2.3.2 Microestructuras .....	31
2.3.2.1 Microestructua Equiaxial.....	31
2.3.2.2 Microestructura Martensítica .....	31
2.3.2.3 Microestructura Laminar O Widmanstätten .....	32
2.3.2.4 Microestructura Bimodal .....	32
2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	33
2.4.1 Curvas De Polarización .....	33
2.4.2 Curva De Polarización Catódica.....	35
2.4.3 Potencial De Corrosión.....	36
2.5 PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO .....	37
2.5.1 Permeación Electroquímica.....	37
2.5.2 Permeación Por Método Bipotenciostático.....	39
2.5.3 Carga Catódica .....	41
2.6 PARÁMETROS DE LA CINÉTICA DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.....	41
2.6.1 Coeficiente De Difusión De Hidrógeno.....	41

2.6.2	Solubilidad Del Hidrógeno .....	44
2.6.3	Permeabilidad Del Hidrógeno.....	44
2.7	ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN SÓLIDOS.....	45
2.8	HIDRUROS.....	45
2.8.1	Formación De Los Hidruros Metálicos.....	50
2.9	EFFECTO DEL HIDRÓGENO EN LA SUPERFICIE DE LAS ALEACIONES DE TITANIO .....	52
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	55
3.1	PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS .....	56
3.2	EQUIPOS Y DISPOSITIVOS UTILIZADOS EN LA TÉCNICA DE EXPERIMENTACION.....	57
3.2.1	Interfase Electroquímica .....	57
3.2.2	Celda Para Permeación De Hidrógeno .....	58
3.3	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS .....	59
3.3.1	Preparación De La Solución De Trabajo .....	59
3.3.2	Pruebas De Polarización Potenciodinámicas.....	60
3.3.3	Pruebas De Permeación De Hidrógeno .....	61
3.3.3.1	Método Bipotenciostático.....	61
4	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS .....	63
4.1.	METALOGRAFIA DEL $Ti_6Al_4V$ .....	64
4.2.	CURVA DE POLARIZACION CATODICA.....	64
4.3.	CURVAS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO .....	67
4.4.	DETERMINACION DE LOS PARÁMETROS DE CINÉTICA DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO .....	73
4.5.	FORMACION DE HIDRUROS DE TITANIO .....	79
5.	CONCLUSIONES .....	83
6.	RECOMENDACIONES.....	85

7.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	86
	ANEXOS .....	90

## LISTA DE GRAFICAS

Pág.

<b>Grafica 1.</b> Curva de polarización del $Ti_6Al_4V$ , electrolito NaCl 0.5 m, a temperatura ambiente.....	65
<b>Grafica 2.</b> Curva de corriente vs. Tiempo para la probeta de $Ti_6Al_4V$ , potencial de -1.2 V. ....	68
<b>Grafica 3.</b> Curva de corriente vs. Tiempo para la probeta de $Ti_6Al_4V$ , potencial de -2.0 V .....	69
<b>Grafica 4.</b> Curva de corriente vs. Tiempo para la probeta de $Ti_6Al_4V$ , potencial de -2.3 V .....	70
<b>Grafica 5.</b> Curvas de corriente vs. Tiempo para la probeta de $Ti_6Al_4V$ , para los tres diferentes potenciales escogidos. ....	71
<b>Grafica 6.</b> Valores de los Coeficientes de difusión, calculados a partir de los diferentes potenciales de generación de Hidrógeno.....	77
<b>Grafica 7</b> Valores de Solubilidad, calculados para los diferentes potenciales de generación de Hidrógeno. ....	77
<b>Grafica 8.</b> Valores de Permeabilidad, calculados para los diferentes potenciales de generación de Hidrógeno. ....	78
<b>Grafica 9.</b> Formación de hidruros de $Ti_6Al_4V$ , para un potencial de -2.5 V, .....	79
<b>Grafica 10.</b> Ampliación de la grafica 9.....	80

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> (a) Estructuras cristalográficas del Titanio <sup>[6]</sup> , (b) esquema de la transformación alotrópica del titanio.....	23
<b>Figura 2.</b> Diagramas de equilibrio del Titanio con elementos estabilizantes (a) $\alpha$ , (b) $\beta$ – isomorfos y (c) $\beta$ – eutectoide. <sup>[16]</sup> .....	25
<b>Figura 3.</b> Diferentes tipos de microestructuras del titanio cp, de grado 3, a (a) 100 $\mu\text{m}$ , (b) 100 $\mu\text{m}$ y (c) 20 $\mu\text{m}$ de aumento <sup>[6]</sup> .....	28
<b>Figura 4.</b> Microestructuras de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ , a 50 $\mu\text{m}$ , (a) microestructura equiaxial, (b) microestructura martensítica, (c) microestructura laminar o widmanstätten y (d) microestructura bimodal .....	32
<b>Figura 5</b> Curva de Polarización. ....	34
<b>Figura 6.</b> Curva de Polarización Catódica .....	36
<b>Figura 7.</b> Celda electroquímica para ensayos de permeación.....	39
<b>Figura 8</b> (a) Evolución de la del perfil de la concentración de Hidrógeno a través del espesor de la muestra para el método bipotenciostático, y (b) Curva teórica de permeación .....	40
<b>Figura 9.</b> Elementos formadores de hidruros. ....	47
<b>Figura 10.</b> Diagrama de una isoterma de absorción .....	49
<b>Figura 11.</b> Modelo esquemático de adsorción y ubicación intersticial del Hidrógeno .....	50

<b>Figura 12.</b> Proceso de formación de hidruro de una aleación de Titanio, a una función de carga de (a) 4 h, a 5 $\mu\text{m}$ (b) 6 h, a 5 $\mu\text{m}$ (c) 10 h, a 5 $\mu\text{m}$ , (d) 15 h, a 10 $\mu\text{m}$ (e) 20 h, a 10 $\mu\text{m}$ y (f) 24 h, a 5 $\mu\text{m}$ .....	53
<b>Figura 13.</b> Vista lateral a 10 $\mu\text{m}$ de aumento para una muestra de Titanio, bajo un tiempo de carga de 24 horas. Se observa claramente el las dos capas de hidruros, sobre la superficie de la aleación original. ....	54
<b>Figura 14</b> Equipo GALVPOT GP 201 – H y computador usado en la toma de datos. ....	57
<b>Figura 15.</b> Montaje experimental de la celda de permeación.....	59
<b>Figura 16</b> Micrografía de la probeta de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ . ....	64

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1</b> Propiedades físicas del Ti.....	21
<b>Tabla 2</b> Influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material .....	26
<b>Tabla 3</b> Clasificación del titanio según la norma ASTM F 67 .....	27
<b>Tabla 4</b> Propiedades mecánicas de los cuatro grados de titanio CP. <sup>1</sup> .....	28
<b>Tabla 5</b> Composición del Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V .....	29
<b>Tabla 6</b> Propiedades físicas del Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V.....	30
<b>Tabla 7</b> Composición química aproximada del Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V.....	56
<b>Tabla 8</b> Valores de corriente obtenidos para cada uno de los potenciales de generación de Hidrógeno. ....	72
<b>Tabla 9</b> Tiempo en alcanzar el estado estable en la curva de permeación para cada uno de los potenciales de generación de Hidrógeno. ....	73
<b>Tabla 10</b> Parámetros Cinéticos de Permeación en Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V, a 25° C por el Método Duplo – Potenciostático.....	75

## LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A PROTOCOLO DE MANEJO DEL EQUIPO GALVPOT GP 201 – H91

ANEXO B DIAGRAMA DE POURBAIX DEL SISTEMA Ti – H<sub>2</sub>O .....99

## RESUMEN

**TÍTULO: EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE LA ALEACIÓN DE  $Ti_6Al_4V$ , UTILIZANDO MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS \***

Jorge Enrique Mantilla Barba\*\*

**PALABRAS CLAVES:**

Permeación de Hidrógeno, Difusión, Solubilidad, Hidruros, aleación  $Ti_6Al_4V$ .

En la actualidad, las aleaciones de Titanio tienen muchas aplicaciones desde los componentes estructurales en la industria aeroespacial y automotriz hasta materiales resistentes a la corrosión en la industria química y médica, debido a su alta relación de esfuerzo/peso, resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas y su biocompatibilidad, la característica más importante que justifica el uso de las aleaciones del Titanio, es su resistente capa de óxido; las capas de óxido protectoras que se forman en la superficie del Titanio exhiben buena resistencia a la corrosión y a la permeación de Hidrógeno.

El Objetivo de la investigación es obtener los parámetros cinéticos de permeación de Hidrógeno en la aleación  $Ti_6Al_4V$ , a través del uso del método bipotencioestático de carga catódica (CC), variando los potenciales de generación de Hidrógeno.

Usando la aleación escogida, de una solución acuosa de 0.5 m de NaCl y de la celda de Devanathan y Stachursky, se diseñaron una serie de experimentos, en los cuales, con el uso de varios potenciales de generación de Hidrógeno, y con un monitoreo de la corriente de permeación en función del tiempo, se obtuvieron las respectivas curvas de permeación para cada uno de estos potenciales.

Los resultados obtenidos en la investigación, fueron calculados usando el criterio del "Time Lag", el cual permitió determinar la influencia de la variación de los parámetros de permeación de Hidrógeno cuando son sometidos a potenciales de generación muy catódicos, se reconoció la interacción entre el Hidrógeno y la aleación estudiada en la formación de los hidruros y finalmente se implementó una metodología de trabajo para la determinación de los parámetros cinéticos de permeación, en el GIC.

\*Trabajo de grado.

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Ivan Uribe Perez

## REVIEW

**TITTLE: EVALUATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF HYDROGEN PERMEATION IN THE  $Ti_6Al_4V$  ALLOY, USING ELECTROCHEMICALS METHODS \***

Jorge Enrique Mantilla Barba\*\*

### KEY WORDS

Hydrogen permeation, diffusion, solubility, Hydride, Titanium alloys.

Today titanium alloys have many applications from structural components in the aerospace and automobile industries to corrosion resistance materials in the chemical industry and medical profession, due to their high strength-to-weight ratio, corrosion's resistance, high temperature resistance's and biocompatibility. The most important characteristic that Titanium alloys is its tenacious oxide films. The protective oxide films formed on titanium surface exhibit good resistance to corrosion and hydrogen permeation.

The Objective of this investigation is to obtain the kinetic parameters of hydrogen permeation in the  $Ti_6Al_4V$  alloy, through the use of the bipotentiostatic method of cathodic charging (CC), varying the potentials of Hydrogen generation.

Using the selected alloy, a aqueous solution of 0.5 m NaCl and the cell of Devanathan and Stachursky, a series of experiments was designed, in which, with the use of several potentials of generation of hydrogen and with a monitored of the current of permeation based on the time, the respective curves of permeation for each one of these potentials were obtained.

The results obtained in this investigation, were calculated using the criterion of the "Time Lag", which allowed to determine the influence of the variation of the parameters of permeation of hydrogen when they are put under very cathodic potentials of generation, recognized the interaction between Hydrogen and the alloy studied in the formation of the hydride and finally implement a methodology of work for the determination of the kinetic parameters of permeación, in the GIC.

\*Project

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Iván Uribe Pérez

## INTRODUCCIÓN

El estímulo para la elaboración de las aleaciones de Titanio durante los últimos 50 años, se inicio, principalmente, por el impulso de la industria aeroespacial cuando surgió una necesidad crítica de utilizar nuevos materiales con mayores relaciones de esfuerzo/peso a elevadas temperaturas.

En la actualidad, las aleaciones de Titanio tienen muchas aplicaciones en componentes estructurales de las industrias aeroespacial, automotriz, industria química y médica, debido a su resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas y su biocompatibilidad <sup>[1]</sup>.

La característica más importante que justifica el uso del Titanio y sus aleaciones, es su resistente capa de óxido; las capas de óxido protectoras que se forman en la superficie del Titanio exhiben buena resistencia a la corrosión y a la permeación de Hidrógeno, sin embargo, bajo condiciones específicas, las capas de óxido de Titanio son destruidas, ocasionando una abundante absorción de Hidrógeno, incluso con la formación de los hidruros de Titanio, dando como resultado la degradación de las propiedades mecánicas <sup>[2]</sup>.

Aproximadamente del 20 a 30% del consumo mundial de Titanio es utilizado para aplicaciones que están estrechamente relacionadas con características de alta resistencia a la corrosión <sup>[3]</sup>.

La metalurgia física del Titanio es complicada e interesante al mismo tiempo, a los 882° C, el Titanio experimenta una transformación de fase; la estructura hexagonal compacta (HCP), fase  $\alpha$ , pasa a ser una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), fase  $\beta$ , la cual se mantiene estable hasta el punto de

fusión, de 1670° C; dependiendo de la relación de fases  $\alpha$  y  $\beta$ , las aleaciones ricas en Titanio pueden ser clasificadas ampliamente como  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha - \beta$ .

Las aleaciones de Titanio – Aluminio, son una clase especial de aleaciones por sus excelentes propiedades a elevadas temperaturas; son aleaciones ligeras, que poseen alta resistencia mecánica y químicamente estables <sup>[1]</sup>.

El estudio del sistema metal/hidrógeno ha sido considerado por largos años un tema de investigación científica, algunos factores importantes, como el daño por Hidrógeno causado a materiales metálicos y el almacenamiento del mismo en metales para aplicaciones energéticas, son motivos del desarrollo de numerosas investigaciones a nivel mundial.

Una de las áreas que genera mayor interés en el uso de aleaciones metálicas, es su capacidad para mantener altas concentraciones de Hidrógeno en solución sólida, lo cual lo hace un material competitivo en el uso de los sistemas de almacenamiento de Hidrógeno, algunos metales, como el Paladio, el Níquel, el Circonio y el Titanio, al ser sometidos a cargas de Hidrógeno, producen hidruros estables del metal; los hidruros se descomponen cuando son calentados, lo que da como resultado, la liberación del Hidrógeno.

Una de las formas de medir la capacidad de almacenamiento de Hidrógeno es la determinación de los parámetros de permeación, como son la difusibilidad, la solubilidad y la permeación.

En este trabajo se analizarán los resultados obtenidos sobre muestras de la aleación  $Ti_6Al_4V$  a través del uso de la técnica electroquímica para determinar la permeación de Hidrógeno, implementando el uso del método bipotenciostático de carga catódica (CC), lo cual va a permitir identificar la cinética de formación de los hidruros y también cómo se ve influenciada esta

aleación con la variación de los potenciales de generación de Hidrógeno sobre los parámetros de permeación.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar los parámetros cinéticos de permeación de Hidrógeno sobre la aleación  $Ti_6Al_4V$ , utilizando la técnica electroquímica bipotenciostática de carga catódica (CC).

### 1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la influencia de la variación del potencial de generación de Hidrógeno sobre los parámetros cinéticos de permeación de la aleación  $Ti_6Al_4V$ .
- Reconocer la interacción entre el Hidrógeno y la aleación  $Ti_6Al_4V$  en la formación de hidruros metálicos y como éstos, afectan la cinética de permeación.
- Implementar una metodología para la determinación de los parámetros de permeación de Hidrógeno en materiales metálicos utilizando métodos electroquímicos.

## 2. FUNDAMENTOS TEORICOS

### 2.1 EL TITANIO

El titanio es un metal relativamente nuevo y costoso de producir, pero sus sorprendentes propiedades como la relación peso/resistencia mecánica, la resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas, han establecido al titanio y sus aleaciones como buenos materiales en el área de la ingeniería.

El titanio posee una excepcional resistencia a la corrosión; su alta afinidad por el Oxígeno resulta en una capa delgada, pero densa, de óxido que se auto regenera, la cual genera una barrera efectiva contra la corrosión incipiente.

Además, es un metal abundante en la Tierra que presenta una excelente biocompatibilidad, una elevada relación esfuerzo/peso; su bajo módulo de elasticidad y su resistencia a la corrosión, lo convierten en un metal excelente para ser usado en prótesis articulares, implantes dentales y otras aplicaciones de la medicina, también es utilizado en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, en la industria química, naval y aeroespacial <sup>[6]</sup>.

En algunas ocasiones, no es recomendada la completa utilización del titanio en la industria aeroespacial, por la tendencia que tiene el titanio a reaccionar con el Oxígeno presente en la atmósfera; para superar estas limitaciones y reunir algunos otros requisitos funcionales, es de suma importancia realizar un tratamiento a la superficie del titanio <sup>[4]</sup>.

Para mejorar las propiedades superficiales, manteniendo buenas propiedades volumétricas, el titanio puede ser sometido a diversos tratamientos en su superficie, entre ellos el de oxidación, la oxidación del titanio permite aumentar la dureza, así como la resistencia al desgaste y a la corrosión, lo que le confiere una mayor aplicabilidad industrial.

También hay que tener en cuenta que, en función de la estequiometría, los óxidos de titanio presentan propiedades que también son interesantes, estas propiedades hacen del titanio especialmente útil en aplicaciones tales, como los implantes óseos de titanio [1].

**2.1.1 Propiedades del Titanio.** El titanio es uno de los elementos de transición del sistema periódico, cuya estructura electrónica presenta una capa d incompleta. Esta estructura electrónica permite que el titanio forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales, con un factor de tamaño atómico de hasta un 20%. Ha sido clasificado como metal ligero, a pesar de que su densidad es de 4,51g/cm<sup>3</sup>, debido a su excelente relación entre resistencia mecánica/densidad. La tabla 1 muestra un resumen de sus propiedades físicas [6].

**Tabla 1** Propiedades físicas del Ti. [6]

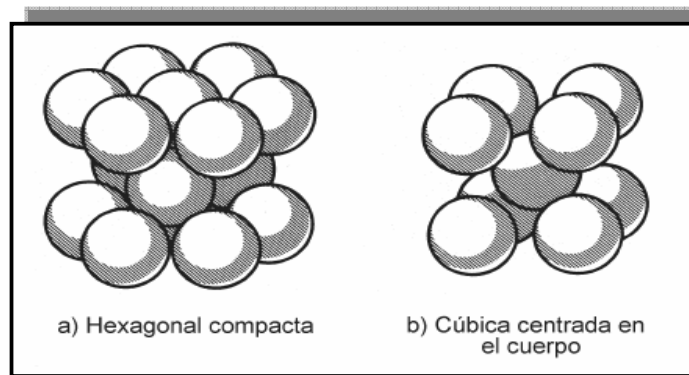
Propiedad	Valor Típico
Número atómico	27
Peso atómico	47,88
Volumen atómico	10,6 Å <sup>2</sup>
Radio covalente	1,32 Å
Primer potencial de ionización	6,83 eV
Valencia	2,3,4
Punto de fusión	1.670° ±5°C
Punto de ebullición	3.260°C
Estructura cristalina	α (HCP) para T< 882°C β (BCC) para T> 882°C

Parámetros de red cristalina	$\alpha$ :a= 0,295nm; c=0,468nm $\beta$ :a=0,332nm (a 900°C)
Temperatura de transición $\alpha$ - $\beta$	882° ±2 °C
Densidad	Fase $\alpha$ (20°C):4,51g/cm <sup>3</sup> Fase $\beta$ (885°C):4,35 g/cm <sup>3</sup>
Capacidad calorífica	523 J/kg.°C
Conductividad térmica	17 W/m.°C
Coefficiente de expansión térmica (a20°C)	8,41x10 <sup>-6</sup> /°C
Conductividad eléctrica (relativa al cobre)	0,031
Resistividad eléctrica	0,0026 $\Omega$ .m
Susceptibilidad magnética (K)	1,25x10 <sup>-6</sup>

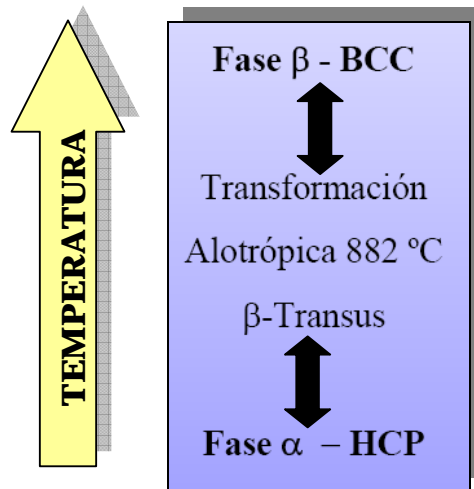
El titanio, de símbolo Ti, es un elemento metálico blanco plateado y lustroso, arde con Oxígeno a 610 °C formando dióxido de titanio, y con nitrógeno a 800 °C formando nitruro de titanio (TiN). Las valencias del titanio son 4, 3 y 2; y forma las siguientes sales: tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>), tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub>) y dicloruro de titanio (TiCl<sub>2</sub>). Ocupa el noveno lugar en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, pero nunca se encuentra en estado puro. Existe como óxido en los minerales ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), rutilo (TiO<sub>2</sub>) y esfena (CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>). Presenta una excelente resistencia al ataque de los ácidos inorgánicos, la mayoría de los orgánicos y del cloro húmedo. Este metal sólo es soluble en ácido fluorhídrico y en ácidos en caliente como el sulfúrico; en ácido nítrico no es soluble ni en caliente. Sin embargo, reacciona muy rápidamente con el Oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno y el carbono. La reactividad depende de la temperatura, aumentando exponencialmente con el aumento de esta última. [6]

**2.1.2 Características de las Aleaciones de Titanio.** El titanio es el único metal ligero que presenta polimorfismo, ya que en estado puro su estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) presenta una transformación alotrópica a 882° C, pasando a una microestructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ) [8]. La estructura  $\beta$  es inestable a temperaturas menores a 882° C, descomponiéndose de nuevo en la fase  $\alpha$ , ver figura 1 b.

**Figura 1.** (a) Estructuras cristalográficas del Titanio [6], (b) esquema de la transformación alotrópica del titanio.



(a)



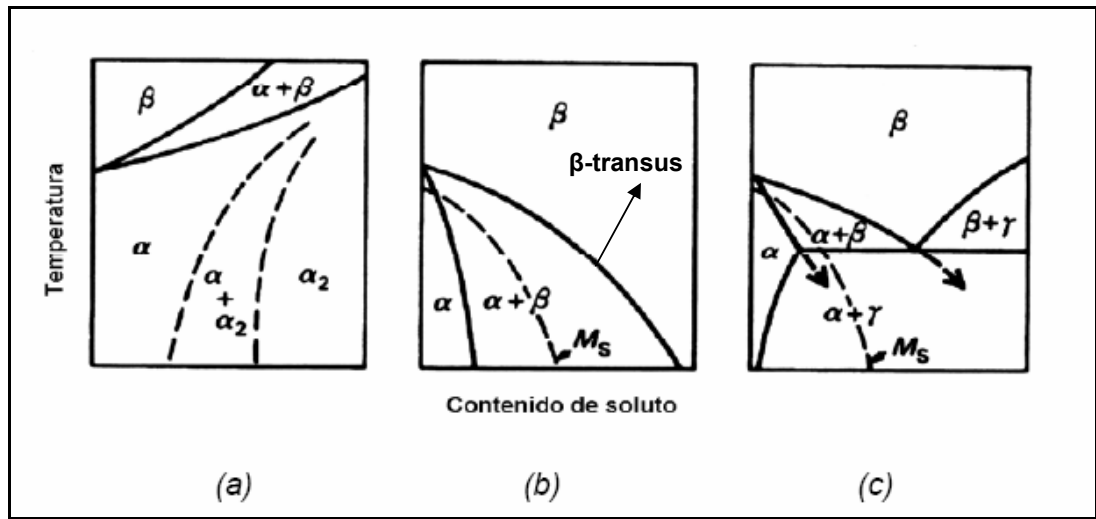
(b)

Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras tipo  $\alpha$ , tipo  $\beta$  y tipo  $\alpha + \beta$ , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

Los elementos aleantes que estabilizan la fase  $\alpha$  son aquellos que incrementan la temperatura a la cual la fase  $\alpha$  es estable. El diagrama de equilibrio del Ti con estos aleantes se muestra en la figura 2a. Los elementos más importantes que se comportan de esta manera son el Aluminio, el Oxígeno, el Carbono, y el Nitrógeno.

Los elementos que estabilizan la fase  $\beta$  son los que permiten que sea estable a temperaturas menores de la temperatura de  $\beta$  – transus y pueden dividirse en dos grupos: los llamados  $\beta$  – isomorfos que forman diagramas de tipo que se muestra en la figura 2b y como elementos importantes tenemos el Molibdeno, el Wolframio, el Vanadio, el Tántalo y el Niobio, y los que favorecen a la formación de sistemas  $\beta$  – eutectoides como se muestra en la figura 2c, en la que la fase  $\beta$  se transforma en la fase  $\alpha$  y en otra fase intermedia rica en el elemento de aleación; elementos de este tipo son Cobre, Manganeso, Cromo, Hierro, Cobalto, Níquel e Hidrógeno como elemento intersticial. A partir de los diagramas de equilibrio que presenta el titanio con diferentes aleantes se realiza una clasificación según el tipo de fase que muestra la estructura de la aleación a temperatura ambiente.

**Figura 2.** Diagramas de equilibrio del Titanio con elementos estabilizantes (a)  $\alpha$ , (b)  $\beta$  – isomorfos y (c)  $\beta$  – eutectoide. <sup>[16]</sup>



Se denominan aleaciones  $\alpha$  aquellas que presentan una estructura  $\alpha$  a temperatura ambiente, El titanio comercialmente puro (CP), se clasifica dentro de las aleaciones  $\alpha$ . Las aleaciones  $\beta$  son aquellas en las que la estructura a temperatura ambiente es fase  $\beta$  y se denominan aleaciones  $\alpha/\beta$  a aquellas aleaciones de titanio en las que la estructura del material consiste en una mezcla de fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ . La aleación  $Ti_6Al_4V$  se clasifica dentro de este grupo.

La clasificación anterior se justifica por el diferente comportamiento mecánico de ambas fases. La fase  $\alpha$  presenta poca ductilidad, pero un buen comportamiento a la fluencia, mientras que la fase  $\beta$  tiene un buena resistencia en frío y una buena conformabilidad. La adición de diferentes elementos aleantes y la realización de procesos termoquímicos permiten obtener un amplio rango de aleaciones de titanio con diferentes propiedades. En la tabla 2 se muestra la influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material.

**Tabla 2** Influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material<sup>[16]</sup>

Elementos $\alpha$ - estabilizantes	Elementos neutros	Elementos $\beta$ - estabilizantes	
		$\beta$ - isomorfos	$\beta$ - eutectoides
Aluminio	Circonio	Molibdeno	Cobre
Galio	Estaño	Volframio	Manganeso
Oxígeno	Silicio	Vanadio	Cromo
Carbono		Tántalo	Hierro
Nitrógeno		Niobio	Cobalto
			Níquel
			Hidrógeno

Tipo de Aleación				
$\alpha$	Casi $\alpha$	$\alpha + \beta$	Casi $\beta$	$\beta$
		Densidad	→	
		Respuesta al tratamiento térmico	→	
		Resistencia a la tracción	→	
		Conformabilidad	→	
←	←	Comportamiento a fluencia		
←	←	Resistencia a la corrosión		
←	←	Soldabilidad		

## 2.2 EL TITANIO COMERCIALMENTE PURO

La alta reactividad del titanio dificulta la obtención del metal en su estado puro, por lo que en aplicaciones comerciales se trabaja con titanio denominado comercialmente puro (CP), con diferentes niveles de impurezas en su composición. Las normas de la American Society for Testing and Materials (ASTM) clasifican al titanio CP en cuatro grados, dependiendo de la concentración de otros elementos, como se observa en la tabla 3.

**Tabla 3** Clasificación del titanio según la norma ASTM F 67<sup>[6]</sup>

	Composición (%peso)					
	N	C	O	Fe	H	Ti
<b>Grado 1</b>	0,03	0,01	0,18	0,20	0,0125	bal.
<b>Grado 2</b>	0,03	0,01	0,25	0,30	0,0125	bal.
<b>Grado 3</b>	0,05	0,01	0,35	0,30	0,0125	bal.
<b>Grado 4</b>	0,05	0,01	0,40	0,50	0,0125	bal.

La elevada reactividad con el Oxígeno origina una rápida formación de la capa superficial de óxido. Los óxidos formados van desde TiO hasta el  $Ti_7O_{12}$ , cada uno de los cuales muestran un potencial de electronegatividad diferente, y para capas delgadas muestran una superficie multicolorada. Esta capa de óxido si bien es muy delgada, también es sumamente impermeable. De esta forma, el metal queda protegido por una capa inerte que lo protege de la corrosión. Esta capa superficial de óxido incrementa su potencial galvánico, comportándose como un elemento catódico frente a la mayoría de los metales. Esta resistencia a la corrosión puede disminuir en ambientes que puedan disolver la capa de óxido, como por ejemplo los iones cloruro o fluoruro. El aumento en la dureza en las capas próximas a la superficie implica una mayor resistencia a la deformación, y por lo tanto hace que la capa de óxido resista esfuerzos superiores.

Las propiedades mecánicas del titanio dependen fundamentalmente de su grado de pureza, además las propiedades del titanio metal, difieren de las del titanio comercialmente puro debido a las variaciones en la concentración química de los diferentes grados, esta variación la podemos ver en la tabla 4.

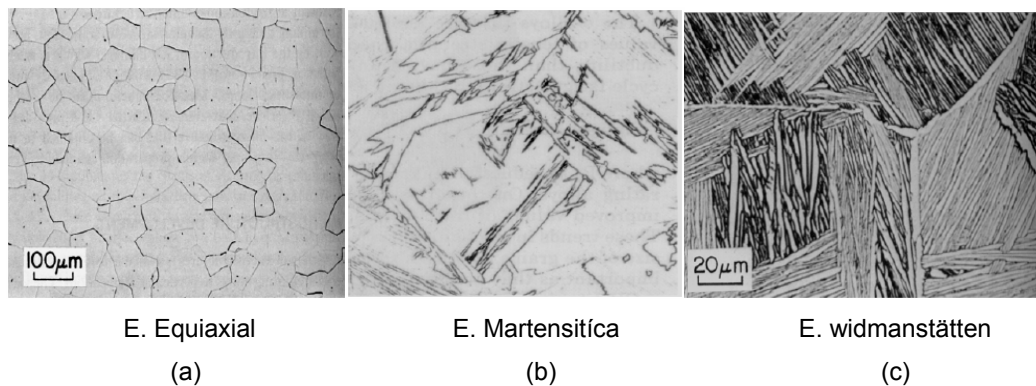
**Tabla 4** Propiedades mecánicas de los cuatro grados de titanio CP. <sup>[6]</sup>

Grado	Resistencia a la tracción	Limite elástico	Elongación
	[MPa]	[MPa]	[%]
Grado 1	240	170	24
Grado 2	345	275	20
Grado 3	450	380	18

En la tabla se puede observar que la resistencia máxima a la tracción y el límite elástico, aumentan con la adición de elementos aleantes a la red cristalina del titanio y con esto, también se produce una disminución de la elongación; asimismo es posible realizar tratamientos térmicos con transformación total o parcial, y endurecer por deformación, sin embargo, las propiedades mecánicas son limitadas para ciertas aplicaciones.

En la figura 3, observamos micrográficas de tres diferentes microestructuras del titanio CP de grado 3, todas a 50  $\mu\text{m}$  de aumento. En la figura 3a, tenemos una microestructura equiaxial, en la 3b, una microestructura martensítica, y en la 3c, una microestructura widmanstätten.

**Figura 3.** Diferentes tipos de microestructuras del titanio cp, de grado 3, a (a) 100  $\mu\text{m}$ , (b) 100  $\mu\text{m}$  y (c) 20  $\mu\text{m}$  de aumento <sup>[6]</sup>



## 2.3 APLICACIONES DEL TI Y SUS ALEACIONES.

Debido a su resistencia y ligero peso, el titanio se usa en aleaciones metálicas y como sustituto del Aluminio. Aleado con Aluminio y Vanadio, se utiliza en los aviones para fabricar las puertas de emergencia, la capa exterior, los componentes del tren de aterrizaje, el entubado hidráulico y las protecciones del motor. Los alabes del compresor, los discos y los revestimientos de los motores a reacción también están hechos de titanio.

El titanio se usa ampliamente en misiles y cápsulas espaciales; las cápsulas *Mercurio*, *Gemini* y *Apolo* fueron construidas casi en su totalidad de titanio.

En metalurgia, las aleaciones de titanio se usan como desoxidantes y desnitrógenantes para eliminar el Oxígeno y el Nitrógeno de los metales fundidos. El dióxido de titanio (conocido como titanio blanco), es un pigmento blanco y brillante que se utiliza en pinturas, lacas, plásticos, papel, tejidos y caucho.

**2.3.1 Aleación  $Ti_6Al_4V$ .** <sup>[16]</sup> El  $Ti_6Al_4V$  es la aleación de titanio de uso más común, tal y como se ha mencionado anteriormente. Ésta aleación corresponde a las aleaciones de tipo  $\alpha + \beta$ ; su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante escogido. En la tabla 5 se presenta una comparación de los márgenes para la composición del  $Ti_6Al_4V$  por diferentes normativas.

**Tabla 5** Composición del  $Ti_6Al_4V$

	Composición (wt%)							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
<b>UNE – 7301</b>	5.5 – 6.5	3.5 – 4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	bal.
<b>ISO 5832 – 3</b>	5.5 – 6.75	3.5 – 4.5	0.30	0.08	0.20	0.05	0.015	bal.
<b>ASTM F136</b>	5.5 – 6.5	3.5 – 4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	bal.

Cuanto mayor es el contenido en Oxígeno, Nitrógeno, Aluminio o Vanadio, mayor es la resistencia, y a la inversa, cuanto menor es su contenido, mayor es la tenacidad a fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión, el Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V se usa frecuentemente con una microestructura deformado – recocido (mill – annealed), que corresponde a una microestructura formada por granos finos de  $\alpha$  y  $\beta$ , esta microestructura es el resultado de un conformado del material y un posterior tratamiento térmico de recocido; esta microestructura presenta una buena combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga. El límite elástico mínimo varía entre los 760 y 895 MPa, dependiendo del proceso, tratamiento térmico y composición química (principalmente Oxígeno) del material.

**Tabla 6** Propiedades físicas del Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V

Propiedad	Valor típico
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.42
Rango de Fusión (°C ± 15 °C)	16.49
Calor específico (J/Kg.°C)	560
Resistividad eléctrica ( $\Omega$ .cm)	170
Conductividad térmica (W/m.K)	7.2
Coefficiente de expansión térmico (0-100 °C/°C)	$8.6 \times 10^{-6}$
Coefficiente de expansión térmico (0-300 °C/°C)	$9.2 \times 10^{-6}$

Al enfriar lentamente desde temperaturas donde todo el material está en fase  $\beta$ , se genera una estructura laminar de placas  $\alpha$  de Widmanstätten, con una mayor tenacidad a fractura, mayor resistencia a la corrosión, inducida por tensión, y a la fluencia, y una menor velocidad de propagación de grieta. A veces se realiza un recocido de recristalización en los materiales trabajados, el cual mejora la ductilidad y la vida a fatiga.

Las aleaciones  $\alpha/\beta$  permiten obtener una estructura martensítica  $\alpha'$  cuando son enfriadas rápidamente desde temperaturas superiores a la temperatura de  $\beta$  – transus, o bien  $\alpha' + \alpha$  si se enfría desde 900° – 1.000° C. Estas estructuras

sirven como punto de partida a diferentes tratamientos térmicos.

**2.3.2 Microestructuras.** Como aleación  $\alpha/\beta$ , el  $Ti_6Al_4V$  puede presentar diferentes composiciones de fases  $\alpha$  y  $\beta$ , dependiendo del tratamiento térmico y del contenido en elementos intersticiales. Los parámetros típicos de red para la fase  $\alpha$  (HC) en el  $Ti_6Al_4V$  son  $a = 2,925 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,670 \text{ \AA}$ . Estos parámetros pueden variar ligeramente, ya que dependen de la composición química de la fase  $\alpha$ .

La fase  $\beta$  es estable a temperatura ambiente, sólo, si está enriquecida con más de un 15% en peso de vanadio. Este enriquecimiento se obtiene al enfriar lentamente por debajo de  $750^\circ \text{C}$ , y se suele conseguir un 10% de fase  $\beta$ . El parámetro de red para la fase  $\beta$  (BCC) en condiciones estables es  $a = 3,190 \text{ \AA}$ . Al igual que la fase  $\alpha$ , este parámetro varía con el contenido en aleantes.

El  $Ti_6Al_4V$  puede adquirir gran variedad de microestructuras, según el tratamiento termomecánico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías, destacando la equiaxial, la martensítica, la laminar y la bimodal (mezcla de equiaxial y laminar).

**2.3.2.1 Microestructura equiaxial.** Las estructuras equiaxiales se obtienen tras trabajar mecánicamente el material en el rango de temperaturas  $\alpha + \beta$ , un recocido posterior a temperaturas menores a la temperatura de inicio de martensita (ejemplo  $700^\circ \text{C}$ ) produce una microestructura formada por granos finos de  $\alpha$  y  $\beta$ , denominada mill – annealed. (figura 4a).

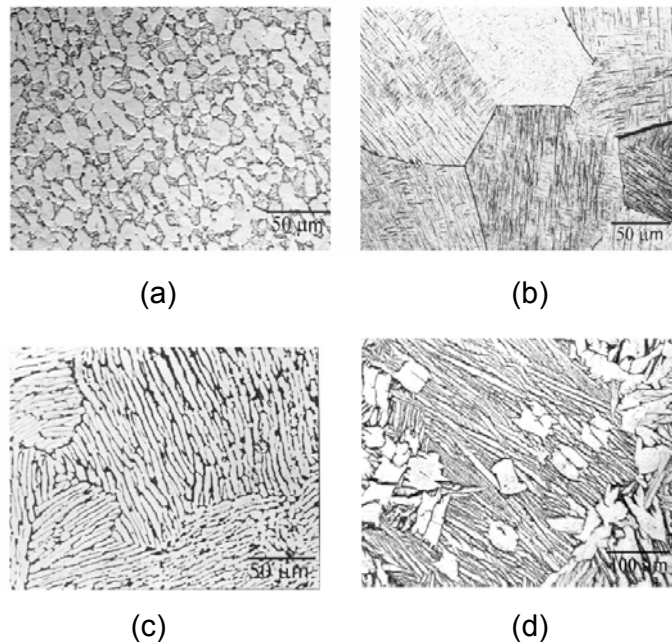
**2.3.2.2 Microestructura martensítica.** La estructura martensítica se obtiene por enfriamiento rápido o temple desde temperaturas superiores a  $\beta$  – transus, que genera una estructura de transformación masiva martensita. Esta

microestructura es acicular o finamente laminar y tiene parámetros de red similar a los de la fase  $\alpha$ . (Figura 4b).

**2.3.2.3 Microestructura laminar o widmanstätten.** Las estructuras laminares, o de Widmanstätten se obtienen por enfriamiento lento desde temperaturas superiores a  $\beta$  – transus hasta la región bifásica. La disminución de la velocidad en el proceso de enfriamiento permite una difusión controlada entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , cuando la temperatura disminuye por debajo de  $\beta$  – transus. (Figura 4c).

**2.3.2.4 Microestructura bimodal.** Las microestructuras bimodales consisten en granos  $\alpha$  aislados en una matriz  $\beta$  transformada, se obtienen con un recocido a 950 °C, seguido de un temple en agua, y un envejecimiento a 600 °C. (Figura 4d).

**Figura 4.** Microestructuras de  $Ti_6Al_4V$ , a 50  $\mu m$ , (a) microestructura equiaxial, (b) microestructura martensítica, (c) microestructura laminar o widmanstätten y (d) microestructura bimodal <sup>[16]</sup>



## 2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas han sido utilizadas extensivamente por muchos años, especialmente en el área de corrosión <sup>[18]</sup>; Variando los parámetros de ensayo se pueden llevar a cabo pruebas potenciodinámicas (curvas de polarización), pruebas potencioestáticas, galvanostáticas, y pruebas de permeación de hidrógeno.

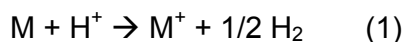
La mayoría de estos ensayos se caracterizan porque se mide una corriente en función del potencial a través de un dispositivo conocido como potencióstato actualmente acompañado por sistemas computarizados que permiten una mayor confiabilidad del ensayo además de facilitar la adquisición y análisis de los datos obtenidos en cada prueba.

A continuación se mencionarán algunas técnicas que serán usadas en el presente trabajo.

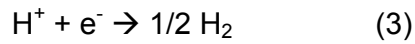
**2.4.1 Curvas de polarización.** Las curvas de polarización se conocieron a través de un artículo publicado por Wagner y Traud <sup>[19]</sup> en 1938, donde se proponía la teoría de los potenciales mixtos, la cual se basó en dos condiciones que fueron:

- ❖ Las reacciones catódicas y anódicas que ocurren sobre un metal pueden tratarse como reacciones separadas.
- ❖ Todos los electrones generados por una reacción anódica pueden ser consumidos en la reacción catódica.

De esta manera, para el caso del hidrógeno tenemos la siguiente reacción:



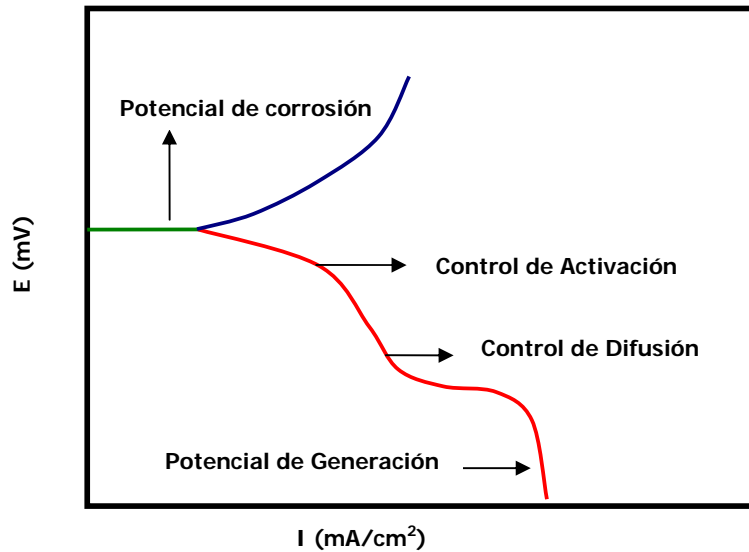
Cumpliendo la primera condición, las reacciones serían:



Donde la ecuación (2) es la reacción anódica y la (3) la reacción catódica, ésta última también representa la segunda condición de la teoría de los potenciales mixtos.

De lo anterior se deduce que una curva de polarización es la suma de dos curvas; una que describe la reacción anódica y la otra la reacción catódica como se observa en la figura 5.

**Figura 5** Curva de Polarización.



Estas curvas son simplemente la gráfica de potencial (medido entre el electrodo de prueba y el de referencia) Vs. la corriente (dada por el potenciostato para mantener constante el potencial dado al electrodo de prueba), y graficada en  $\text{Log}_{10}$ .

**2.4.2 Curva de polarización catódica.** Los dos tipos más comunes de comportamiento catódico se muestran en la figura 5, Y son la polarización por activación y polarización por concentración o Difusión.

Cuando una reacción catódica está controlada por la velocidad del flujo de carga se dice que tal reacción está bajo el control por activación o transferencia de carga, resultando la polarización por activación.

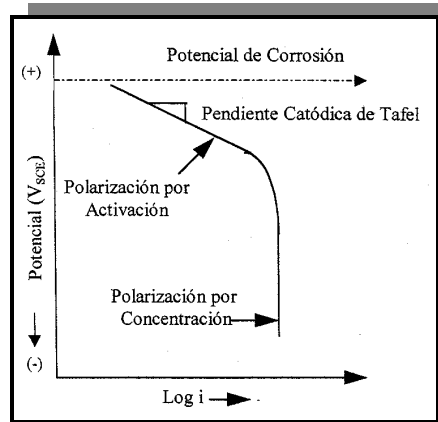
Esta se indica mediante una región lineal de la curva en la cual la corriente es función del potencial.

Cuando la reacción catódica está controlada por la difusión de los reactantes a la superficie metálica, resulta la polarización por concentración, cuya región se indica por una región lineal en la cual la corriente es constante y no es función del potencial.

Estas curvas generadas experimentalmente pueden exhibir los dos compartimientos a la vez o solo uno de ellos.

La forma de las curvas de polarización catódica es afectada por las condiciones ambientales tales como temperatura (que incrementa la zona controlada por activación), velocidad y concentración de los oxidantes (que afectan la zona controlada por concentración).

**Figura 6.** Curva de Polarización Catódica



**2.4.3 Potencial de corrosión.** Este es un potencial medido entre un electrodo de referencia y un electrodo de trabajo, obteniéndose como resultado una gráfica de potencial en función del tiempo.

Cuando un metal se encuentra dentro de una solución que contiene iones ocurren procesos de oxidación y reducción en la interfase metal-electrolito hasta el momento en que las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción son iguales llegando al estado de equilibrio termodinámico al cual corresponde un potencial denominado potencial de corrosión o de circuito abierto.

Dicho potencial es indispensable para cualquier ensayo electroquímico que quiera realizarse.

Esta técnica se conduce en una solución de trabajo que reproduzca las condiciones de servicio tan próximas como sea posible, para que la medida del potencial de corrosión esté muy cercana al existente en servicio.

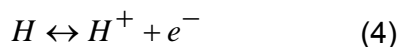
Un tipo común de comportamiento potencial – tiempo es el de obtener cambios paulatinos en el potencial de corrosión sobre un largo período de tiempo, lo cual indica que la reacción de corrosión está cambiando lentamente.

Así, una vez obtenida la estabilización del potencial de corrosión, dicho dato se usa como potencial de inicio en las curvas de polarización mencionadas anteriormente.

## 2.5 PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO <sup>[15]</sup>

La permeación se define como la cantidad de gas que pasa a través de una membrana metálica durante un tiempo (t), puede llevarse a cabo mediante vía gaseosa o por permeación electroquímica.

**2.5.1 Permeación electroquímica.** Existen diversos métodos para realizar la permeación electroquímica del hidrógeno entre los cuales están el bipotenciostático y el galvanostático, ellos se basan en el principio de que al introducir una muestra metálica en una solución de hidróxido la cual contiene iones hidrógeno se observa una diferencia de potencial en el sistema metal - hidrógeno, la cual hace que exista una migración de los iones H<sup>+</sup> de la solución a la superficie metálica y viceversa, es decir, el cambio en la concentración de hidrógeno sobre la superficie metálica acarrea necesariamente un cambio en el potencial electroquímico de tal superficie, hasta que la diferencia de potencial deje de existir al llegar a un equilibrio electroquímico expresado por la siguiente reacción:



Las pruebas de permeación electroquímica por alguno de los métodos

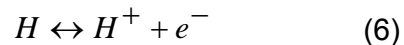
mencionados anteriormente se conducen en una celda de dos compartimientos.

En uno de ellos se genera hidrógeno por medio de la reacción catódica:



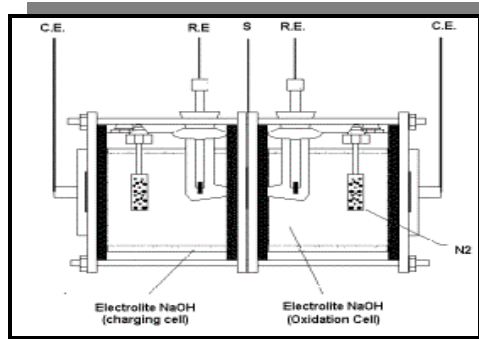
De esta manera el hidrógeno producido por la reacción (5), se adsorbe en la superficie metálica mediante la aplicación constante de un potencial o corriente catódica a una de las caras del electrodo de trabajo ubicado en el centro de los dos compartimientos, difundiéndose a través del espesor hasta llegar a la otra cara en la cual se aplica el potencial de circuito abierto el cual ioniza el hidrógeno produciendo una corriente anódica medida entre el contra – electrodo y el electrodo de trabajo que crece en función del tiempo de ensayo hasta alcanzar un estado estacionario.

Cada electrón responsable por la generación de la corriente anódica corresponde a un átomo de hidrógeno dejando el metal de acuerdo a:



Cada uno de los compartimientos está compuesto por elementos iguales a los utilizados en una celda electroquímica Standard como son los electrodos de referencia, de trabajo y auxiliar, además de un electrolito a temperatura ambiente y constante, como se muestra en la figura 7.

**Figura 7.** Celda electroquímica para ensayos de permeación



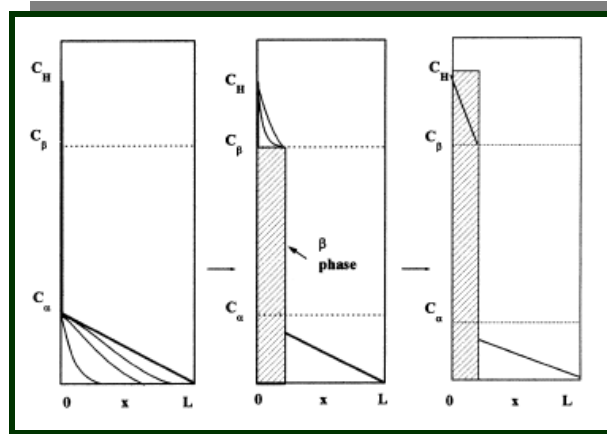
**2.5.2 Permeación por método bipotenciostático.** Es uno de los métodos mas ampliamente utilizados en la técnica de permeación electroquímica del hidrógeno aunque es uno de los más lentos.

Para llevarlo a cabo es necesario determinar las condiciones de generación de hidrógeno, éstas se determinan a través de una curva de polarización potenciodinámica catódica realizada bajo las mismas condiciones (tipo de material y electrolito) a las cuales se llevará a cabo la prueba de permeación, en la zona de la curva catódica controlada por difusión se halla el potencial que debe aplicarse en el comportamiento de generación de hidrógeno.

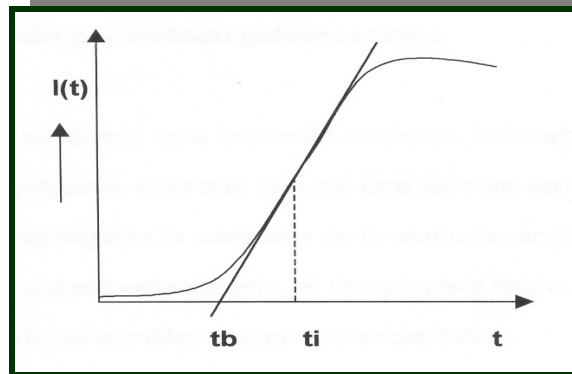
En la figura 8a, se observa claramente como es el perfil de la concentración de Hidrógeno a través del espesor de la muestra, como en el material se presenta la formación de hidruros, la concentración del Hidrógeno decrece a medida que se avanza en el espesor de la muestra, de tal manera que la formación del hidruro solo ocurre en una porción restringida del volumen de la muestra, para las coordenadas de espesor "x", de la muestra la concentración de Hidrógeno será igual a  $C_{\beta_2}$ , esto se ve representado en la curva de permeación con una estabilización de la corriente, durante el tiempo que dure la detección de la fase  $\beta$ , posteriormente cuando hay un avance en el tiempo de permeación se continua con el aumento de la corriente, hasta estabilizarse nuevamente. [21]

En la figura 8b, se observa la curva teórica de permeación para el método bipotenciostático.

**Figura 8** (a) Evolución de la del perfil de la concentración de Hidrógeno a través del espesor de la muestra para el método bipotenciostático, y (b) Curva teórica de permeación <sup>[13][15][21]</sup>



(a)



(b)

El flujo de hidrógeno  $J(t)$  que permea la membrana metálica es proporcional a la corriente de permeación que expresado por la ley de faraday es:

$$J(t) = \frac{i(t)}{nAF} \quad (7)$$

Donde:

$i$  = Corriente anódica (Amp)

$n = 1$

$A$  = Área de la muestra expuesta al electrolito ( $\text{cm}^2$ )

$F$  = Constante de Faraday

**2.5.3 Carga catódica.** En esta técnica el Hidrógeno se introduce por un lado de la membrana durante la polarización catódica (galvanostática o potencioestática) mientras se mantiene el otro lado de la membrana a un potencial constante suficiente para ionizar los átomos de Hidrógeno que salen después de atravesar la membrana. La corriente de ionización es una medida directa de la permeación de Hidrógeno a través de la membrana <sup>[18]</sup>

## 2.6 PARÁMETROS DE LA CINÉTICA DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

[15]

A partir de la curva de permeación de hidrógeno obtenida por el método bipotencioestático se determinan los parámetros que marcan la cinética de permeación como son difusibilidad del Hidrógeno ( $D$ ), solubilidad del Hidrógeno ( $S$ ) y permeabilidad del Hidrógeno ( $P_\infty$ ).

**2.6.1 Coeficiente de difusión de Hidrógeno.** El coeficiente de difusión ( $D$ ) depende de los defectos internos presentes en la microestructura del metal, estos defectos internos permiten que el hidrógeno se aprisione con mayor o menor intensidad.

Algunos de estos aprisionadores corresponden a defectos cristalinos como:

- Puntuales: átomos de impurezas en solución sólida sustitucional o intersticial, complejos formados entre estos, vacíos.
- Lineales: dislocaciones en forma de espiral, en diferentes arreglos morfológicos.
- Superficiales: contornos de grano, maclas, subgranos, fallas de apilamiento e interfase entre la matriz, partículas de segunda fase y precipitados.
- Volumétricos: porosidad es internas, óxidos, inclusiones, carbonatos.

De los anteriores depende la energía de unión del hidrógeno con la especie microestructural pudiendo ser aprisionado de forma reversible o irreversible dependiendo de la temperatura y de la presión parcial del hidrógeno en el sitio aprisionador de la microestructura.

El coeficiente de difusión puede obtenerse a partir de la siguiente fórmula:

$$D = \frac{Ke^2}{t} \quad (8)$$

Donde:

D = coeficiente de difusión aparente

e = espesor de la muestra

K = constante

t = tiempo

El valor de la constante K depende de la forma en que se determine el tiempo (t), éste puede ser obtenido del gráfico de i (t) Vs. tiempo como:

- ❖ El punto de inflexión de la curva de permeación cuyo valor se representa por (t<sub>i</sub>) como se muestra en la figura 8b.

- ❖ El punto de intersección con el eje (x) de una recta tangente al punto de inflexión de la curva corriente Vs. tiempo, este valor se representa por ( $t_b$ ), ver figura 8b.
- ❖ El punto de intersección con el eje (x) de la recta extrapolada a la curva integral de  $\int idt(t)$ , su valor se representa por ( $t_i$ ).

Las fórmulas respectivas para cada tiempo son:

$$t_i = 0.9055 \frac{e^2}{\pi^2 D} \quad (9)$$

$$t_b = 0.4985 \frac{e^2}{\pi^2 D} \quad (10)$$

$$t_i = 1.6499 \frac{e^2}{\pi^2 D} \quad (11)$$

Otra forma de determinar el coeficiente de difusión es a través del "Time Lag" o tiempo de retardo, cuya ecuación es:

$$D = \frac{e^2}{6T_{Lag}} \quad (12)$$

Donde:

$$T_{Lag} = 0.6299 \times t_{\infty} \quad (13)$$

El valor de  $t_{\infty}$  (tiempo estacionario) se obtiene a partir de la curva de permeación de hidrógeno como el tiempo al cual se alcanza el valor de la corriente anódica en estado estacionario, es decir el momento en el cual termina la difusión del hidrógeno a través de la membrana metálica, ésta forma de determinar el coeficiente de difusión fue desarrollada por Devanathan <sup>[20]</sup>, una característica importante de éste método es la estrecha correlación que

existe entre el coeficiente de difusión del hidrógeno y el tiempo de ensayo final ( $T_{Lag}$ ) que se obtiene en la curva de permeación.

**2.6.2 Solubilidad del Hidrógeno.** La solubilidad aparente del hidrógeno en el material hace referencia a la concentración de hidrógeno total introducido y almacenado en la muestra durante la prueba, ya sea en solución sólida intersticial o aprisionado en sitios micro estructurales (interfases, defectos puntuales y lineales).

La solubilidad puede hallarse por el cociente entre la permeabilidad y el coeficiente de difusión aparente:

$$S = \frac{P_{\infty}}{D} \quad (14)$$

Por la conjugación de la ecuación (15) con la primera ley de Fick:

$$S = \frac{e \times i_{\infty}}{D \times A \times F} \quad (15)$$

Donde:

s = Solubilidad

$i_{\infty}$  = Corriente en estado estacionario

e = espesor

F = constante de Faraday

A = Área superficial hidrogenada

D = Coeficiente de difusión aparente

**2.6.3 Permeabilidad del Hidrógeno.** Conociendo el flujo de hidrógeno en estado estacionario obtenido por la aplicación de la ley de Faraday a la corriente  $i_{\infty}$ , ecuación 7, se obtiene la permeabilidad del hidrógeno en el mismo

estado estacionario por el producto del flujo con el espesor de la muestra siendo:

$$P_{\infty} = J_{\infty} \cdot e \quad (16)$$

La permeabilidad del hidrógeno en estado estacionario ( $P_{\infty}$ ) también se calcula por el producto entre el coeficiente de difusión y la solubilidad:

$$P_{\infty} = D \times S \quad (17)$$

## 2.7 ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN SÓLIDOS

El hidrógeno es absorbido en superficies sólidas, dependiendo de la presión y temperatura aplicada. La variación de la fuerza de atracción ejercida en la superficie, como una función de la distancia de la molécula a la superficie, decide si ocurre la fisorción débil, de Van der Waals, o si tienen lugar, la disociación y quimisorción de hidrógeno atómico. La posición más estable para una molécula absorbida, está con su centro aproximadamente a un radio molecular de la superficie, y el campo atractivo disminuye rápidamente a distancias mayores. La adsorción a una temperatura cualquiera, o sobre el punto de ebullición de la especie adsorbida y a una presión dada, lleva a la absorción de una monocapa.

## 2.8 HIDRUROS

Los hidruros son compuestos químicos formados por la interacción de uno o varios elementos con el hidrógeno. Dependiendo de la electronegatividad del elemento, se clasifican en iónicos, covalentes y metálicos o intersticiales.

Los hidruros covalentes se forman cuando la electronegatividad del elemento es superior o igual a dos (2); cuando es inferior a uno (1) se tienen los hidruros

iónicos, y cuando la electronegatividad está entre 1 y 2 se forman los hidruros intersticiales o metálicos, llamados así porque se mantiene la estructura del metal.

En la Figura 9, se observa la clasificación de los elementos formadores de hidruros según su electronegatividad.

Existen excepciones, como son los hidruros de Cobre (Cu) y Zinc (Zn) que son de características especiales, y los de Berilio (Be) y Magnesio (Mg) que representan la transición entre los iónicos y covalentes.

Los hidruros metálicos o intersticiales, conocidos también como hidruros recargables, son compuestos no estequiométricos, su composición depende de la presión de hidrógeno y temperatura sobre la muestra, alojando en sus espacios interatómicos una parte del hidrógeno como  $H^+$ . El electrón de este hidrógeno se incorporará al gas electrónico, y la otra parte como ión hidruro,  $H^-$ , aceptará la densidad de carga electrónica de la banda de conducción.

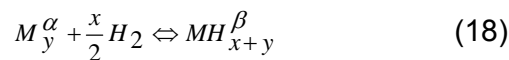
Figura 9. Elementos formadores de hidruros.

	1	2															18/VIII		
	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
2	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
3	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
5	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
6																			
	Salinos		Metálicos																Desconocido

A medida que el hidrógeno es absorbido en el metal, se presenta un cambio de volumen causando un agrietamiento y rompimiento de las partículas de la aleación, que incrementa la reactividad del hidrógeno.

Esta descripción de los hidruros metálicos le permite ser la mejor alternativa para el almacenamiento de hidrógeno por su volumen y seguridad inherente, además de ofrecer un almacenamiento electroquímicamente reversible.

La formación de hidruros a partir de un metal M sucede de acuerdo a la reacción



Que habitualmente se simplifica despreciando la solubilidad de hidrógeno en la fase metálica.

Termodinámicamente, los hidruros metálicos se describen a partir de la reacción de formación del hidruro (ecuación 1):

- ✘ En primer lugar el hidrógeno atómico se disuelve en la aleación, obteniéndose una solución sólida de fase  $\alpha$ , la concentración de hidrógeno será deducida por la ley de Sievert's, para una solución en equilibrio, como:

$$X = \frac{1}{K_s} \sqrt{P} \quad (19)$$

Donde:

$K_s$  = Constante de Sievert's

$X$  = Concentración de hidrógeno; número de átomos de hidrógeno por átomos de metal.

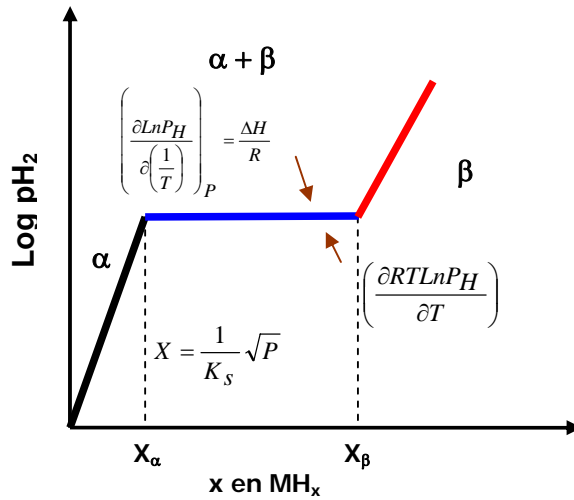
$P$  = Presión parcial de hidrógeno

Esta ley solo se aplica a bajas concentraciones, donde  $X$  tiene un valor muy por debajo de 1. La solubilización de hidrógeno en el metal promueve un aumento de volumen de la red metálica.

- ✘ En segundo lugar, más allá del límite de solubilidad, el sistema presenta una transición de fase de primer orden, correspondiente a la formación de una nueva fase rica en hidrógeno de composición  $X_\beta$ , llamada hidruro (fase  $\beta$ ). La transición de fase se caracteriza por una entalpía de transformación exotérmica, y por una gran diferencia de volumen, cerca del 25% con respecto a la solución sólida saturada; en esta región, llamada meseta de absorción "plateau", el hidrógeno adicional no incrementa la absorción, pero si conlleva a que más metal esté en fase hidruro.
- ✘ Finalmente, para valores superiores a  $X_\beta$ , el hidrógeno es solubilizado en la fase  $\beta$ .

El conjunto de estas etapas forma una isoterma de absorción, que puede observarse en la Figura 10.

Figura 10. Diagrama de una isoterma de absorción



Una reacción química se maneja como una diferencia del potencial químico, la cual puede lograrse, ya sea, electroquímicamente o por medio del cambio de presión de un gas (Hidrógeno).

Cuando la hidrogenación por fase gaseosa no es posible, entonces, en lugar de variar la presión de un gas, se maneja un metal dentro de un sistema electroquímico con diferentes potenciales químicos, de tal forma que el metal o compuesto intermetálico puede hidrogenarse reversiblemente.

Un potencial electroquímico se compara, o relaciona, con la absorción de hidrógeno por medio gaseoso a través de la energía libre de Gibbs para la entalpía de formación dada en la fase hidruro, por la siguiente expresión:

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = -\eta F E_{o, \alpha \rightarrow \beta} \quad (20)$$

Donde:

$F$  = Constante de Faraday

$E_o$  = Potencial de equilibrio

$\eta$  = Número de electrones transferidos en la reacción

Que unida a la ecuación de Van't Hoff resulta:

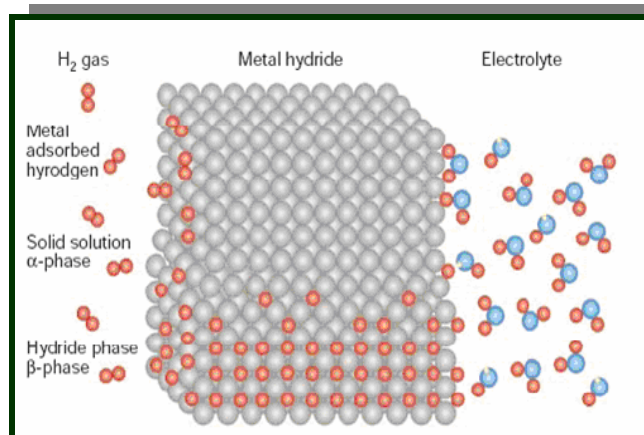
$$RT \ln \left\langle \frac{P_{eq}(\alpha \rightarrow \beta)}{P_o} \right\rangle = -\eta F E_o, \alpha \rightarrow \beta \quad (21)$$

Esta ecuación permite comparar los potenciales  $E_o$  con la presión en equilibrio para la absorción, teniendo en cuenta que esta expresión solamente es aplicable en el equilibrio y que el potencial está relacionado con el potencial estándar.

A temperatura constante, las presiones parciales de hidrógeno a las que ocurre la transición, son una medida de la estabilidad del hidruro frente a sus componentes, lo ideal es conseguir presiones del orden de una atmósfera a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

**2.8.1 Formación de los hidruros metálicos.** El mecanismo de formación de los hidruros metálicos se inicia con la adsorción del hidrógeno molecular sobre la superficie de una aleación, seguido por la disociación de éste como Hidrógeno atómico, el cual se incorpora dentro de la red metálica y forma una fase hidruro.

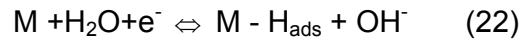
**Figura 11.** Modelo esquemático de adsorción y ubicación intersticial del Hidrógeno <sup>[11]</sup>



La reacción en la formación de un hidruro metálico a partir de Hidrógeno molecular es exotérmica, de cinética rápida y reversible.

El proceso puede explicarse a través de reacciones sucesivas en medio alcalino de la siguiente forma:

- Reacción de transferencia de carga sobre la superficie del electrodo:



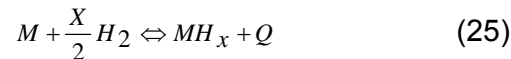
- Reacción de difusión del átomo adsorbido dentro del metal en solución sólida:



- Precipitación del hidruro por concentración crítica y formación de nueva interfase:



La reacción global se expresa como:



Donde:

M = Aleación almacenadora de hidrógeno

$MH_x$  = Hidruro metálico

Q = Calor de formación

X = Contenido de hidrógeno, menor a la unidad

Un hidruro metálico debe cumplir ciertos requisitos técnicos para que pueda ser considerado como posible sistema de almacenamiento de Hidrógeno:<sup>[9]</sup>

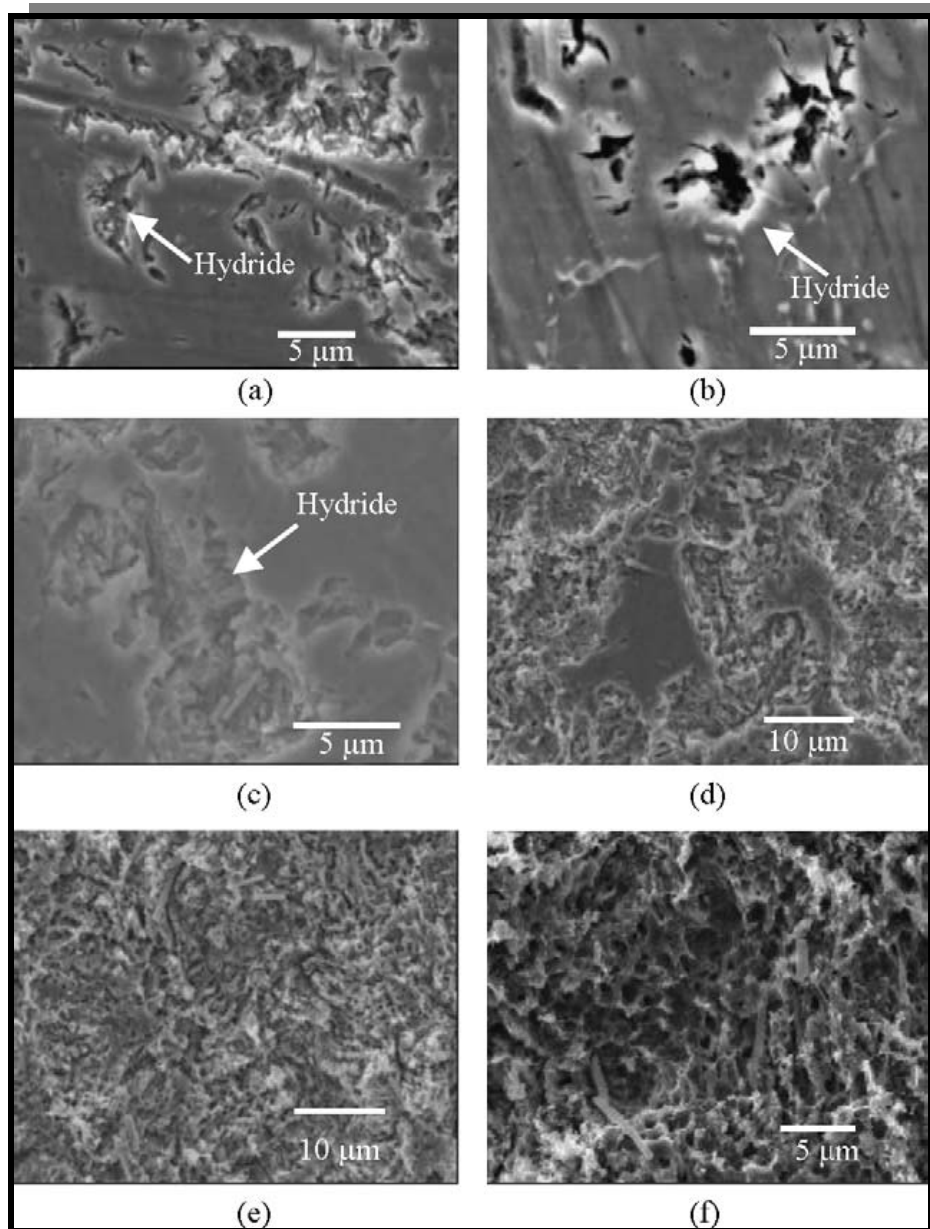
- El hidruro debe ser fácilmente formado y descompuesto
- Rápida cinética de las reacciones de absorción y desorción.
- Presión de equilibrio durante el proceso de descarga compatible con los requerimientos de seguridad del sistema.
- Optimas condiciones de operación durante el mayor número posible de ciclos de carga/descarga.
- Máxima tolerancia posible a las impurezas.

## 2.9 EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LA SUPERFICIE DE LAS ALEACIONES DE TITANIO

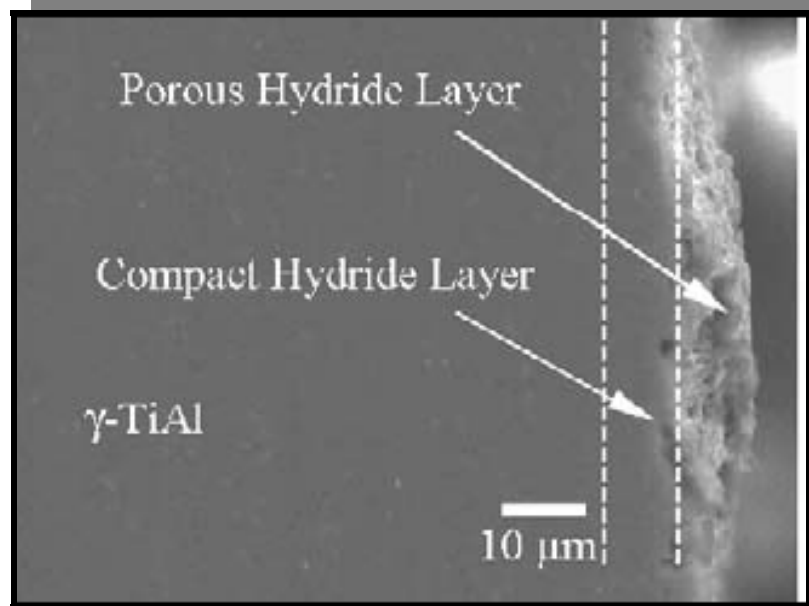
En el trabajo de investigación presentado por Herrera-Barros, Sundaram y Fountzoulas <sup>[30]</sup>, se sometieron diferentes muestras de aleaciones de Titanio a diversos valores de densidades de corriente, con el fin de observar los cambios presentes en la superficie de cada una de las aleaciones, después de someter determinado tiempo las muestras a dicha densidad de corriente. Las muestras son representativas de cada material, cargadas a diferentes densidades de corriente; el proceso electroquímico es llevado a cabo durante un período total de 24 horas, el daño producido en la superficie de las muestras en función del tiempo, debido a la carga de hidrógeno, puede ser observado en la Figura 12 en las primeras 4 horas de carga, figura 8a; se observa una formación aleatoria de pequeñas islas de hidruro en la superficie de la aleación de Titanio, este hidruro parece crecer en el material como pequeños huecos. Para las siguientes 6 horas de carga, figura 12b, las áreas de formación de hidruros se convierten de manera uniforme en capas y se vuelven visibles para el ojo humano; después de aproximadamente 10 horas de carga de hidrógeno, figura 12c, se nota la acumulación de una capa porosa de hidruro, la capa de hidruro continúa creciendo y se transforma, casi en su totalidad, en una capa porosa para los periodos subsecuentes de carga de Hidrógeno hasta que cubre completamente el área superficial de la muestra después de un período de 15 horas de carga, Figuras 12d, 12e y 12f.

La figura 13 muestra una vista lateral del material (con un espesor de 1 mm). Este perfil, a mayores aumentos, muestra claramente que el espesor de la capa de hidruro en algunas partes del material llega hasta 10  $\mu\text{m}$ , también es posible observar tres capas diferentes de izquierda a derecha: el substrato de la aleación de Titanio, una capa de hidruro compacto y una capa de hidruro porosa, la superficie de la capa porosa debe ser el resultado de la formación y explosión de burbujas de hidrógeno que evolucionan de la superficie de la muestra.

**Figura 12.** Proceso de formación de hidruro de una aleación de Titanio, a una función de carga de (a) 4 h, a 5  $\mu\text{m}$  (b) 6 h, a 5  $\mu\text{m}$  (c) 10 h, a 5  $\mu\text{m}$ , (d) 15 h, a 10  $\mu\text{m}$  (e) 20 h, a 10  $\mu\text{m}$  y (f) 24 h, a 5  $\mu\text{m}$ .

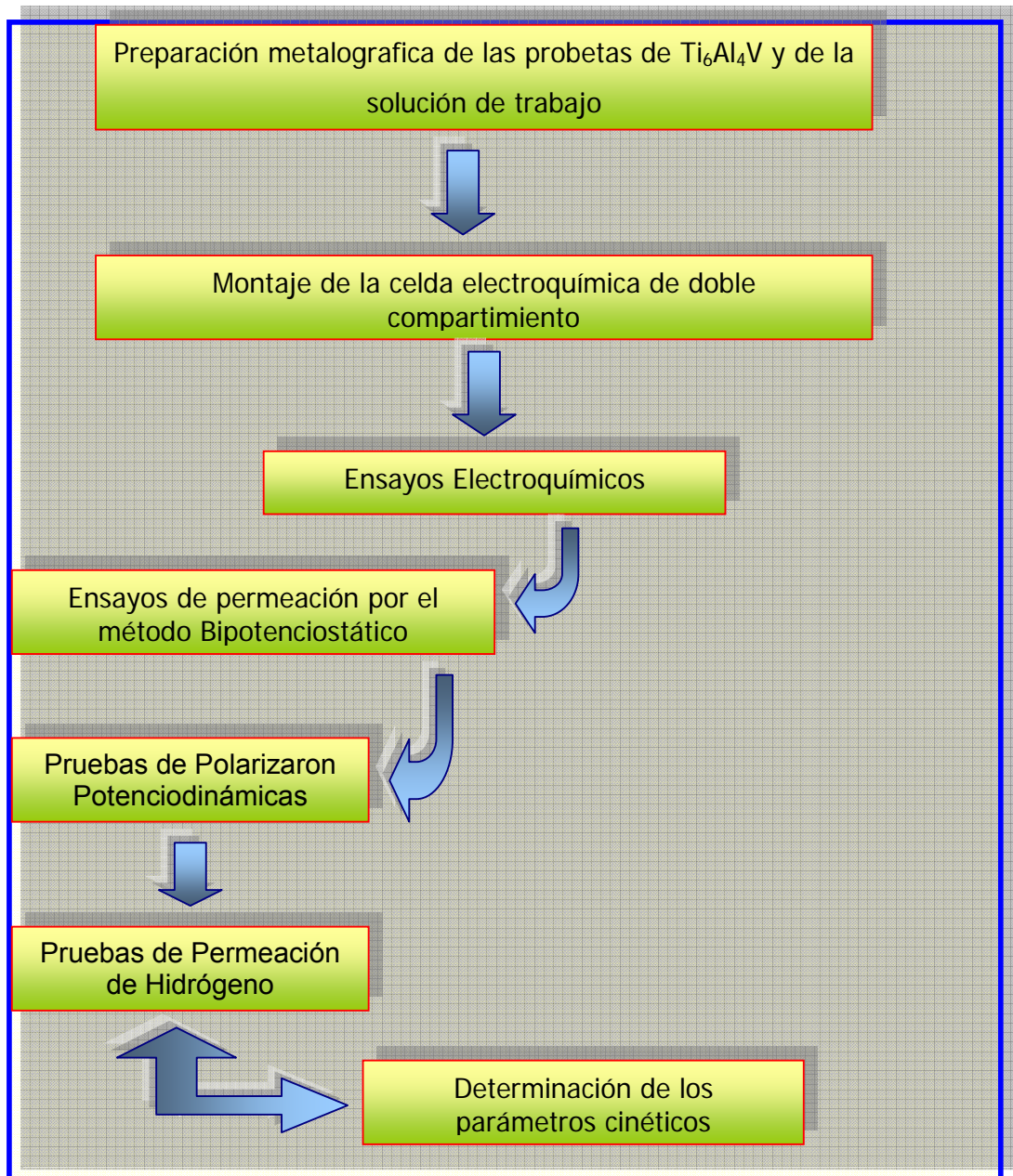


**Figura 13.** Vista lateral a 10  $\mu\text{m}$  de aumento para una muestra de Titanio, bajo un tiempo de carga de 24 horas. Se observa claramente el las dos capas de hidruros, sobre la superficie de la aleación original.



### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El estudio de los parámetros cinéticos de permeación del Hidrógeno, se desarrolló de acuerdo al diagrama de flujo experimental que se muestra a continuación:



### 3.1 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

El material escogido para trabajar es una aleación de  $Ti_6Al_4V$ , la cual corresponde a una probeta trabajada con anterioridad en otros proyectos de investigación del laboratorio de Hidrógeno.

La composición química aproximada según la norma ASTM 136, de esta aleación esta referenciada en la tabla 7

**Tabla 7** Composición química aproximada del  $Ti_6Al_4V$

Elemento	Composición
Al	5.5 – 6.5
V	3.5 – 4.5
Fe	0.25
C	0.08
O	0.13
N	0.05
H	0.012
Ti	Balanceado

Inicialmente se cortaron laminas de +/- 1 mm de espesor con una geometría circular, las cuales fueron desbastadas con papel abrasivo hasta llegar a un papel esmeril N° 600, por ambas caras de la muestra, para asegurar una rugosidad superficial adecuada para el ensayo.

La preparación de la probeta se llevo a cabo según la norma ASTM G1.

En uno de los extremos de las muestras, se procede a abrir un orificio, por medio de la utilización de un taladro, a través del cual se pasa un alambre conductor, el cual garantiza la unión entre la muestra a estudiar y la interfase electroquímica.

## 3.2 EQUIPOS Y DISPOSITIVOS UTILIZADOS EN LA TÉCNICA DE EXPERIMENTACION

**3.2.1 Interfase electroquímica.** Este equipo marca GALVPOT GP 201 H, posee dos módulos de trabajo que operan simultánea e independientemente uno del otro como galvanostato, potenciostato o amperímetro de resistencia nula, cuando se integran los dos módulos opera como bipotenciostato.

La interfase se basa en el principio de operación de un potenciostato con la innovación de que posee un programa de adquisición y control (PAC) de todas sus funciones el cual activa y gerencia los software grabados en las EPROMs de la interfase, por tal efecto este equipo se acopla a un computador que se encarga de adquirir, validar, almacenar los datos parcial o totalmente en un formato conveniente, el acople al computador se hace mediante una puerta de serie óptimamente aislada para impedir fugas de corriente.

Este sistema electroquímico computarizado se observa en la figura 14.

**Figura 14** Equipo GALVPOT GP 201 – H y computador usado en la toma de datos.



**3.2.2 Celda para permeación de hidrógeno.** El diseño optado para el desarrollo del ensayo de permeación de hidrógeno se basó en la "Celda Devanathan" la cual se compone de dos celdas unitarias separadas por una muestra de estudio.

Cada uno de los compartimientos o celdas unitarias de la celda de permeación contiene tres electrodos que se conectan a cada módulo de la interfase electroquímica; cada compartimiento de la celda es conocido como compartimiento de generación o de carga de Hidrógeno, en el cual se realiza la reacción catódica de evolución de Hidrógeno ( $H_2$ ), sobre la superficie de ensayo; el otro compartimiento es conocido como de detección, en este el Hidrógeno que logra permear la muestra es detectado por medio de un electrodo de referencia ubicado en la cercanía de la superficie de la muestra.

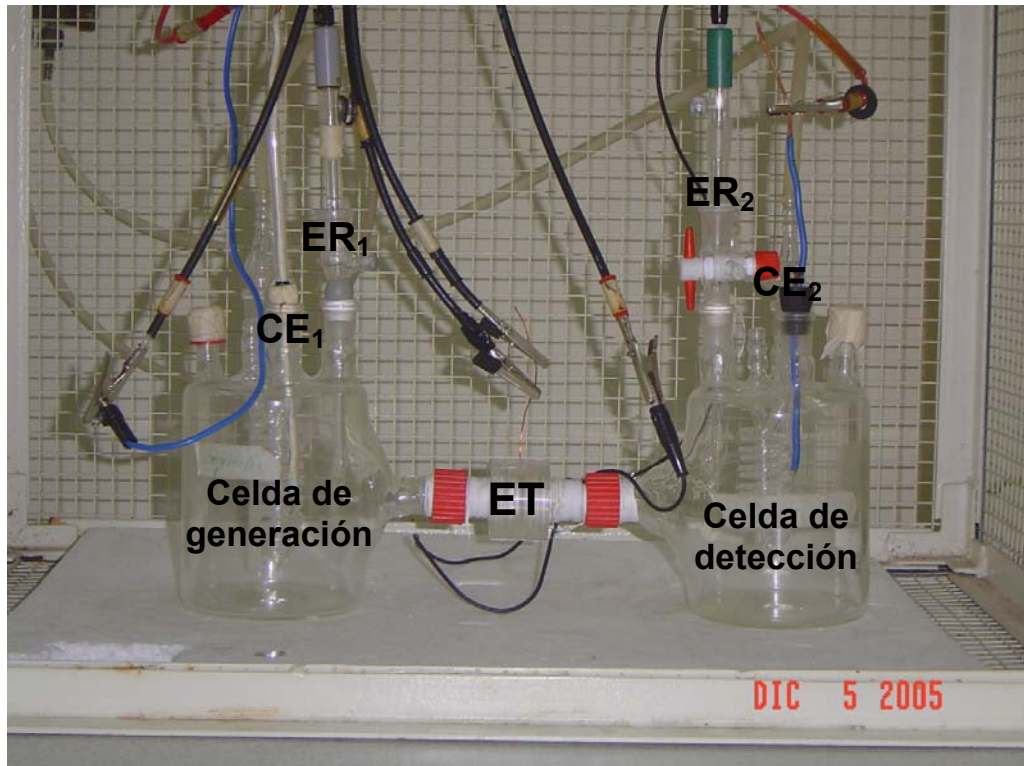
Estos electrodos corresponden a una muestra de trabajo que comparten las dos celdas, un electrodo de  $Ag^+/AgCl$  y un contra electrodo de platino para cada celda, éste último cierra el circuito y permite una distribución uniforme de la corriente.

El electrodo de referencia de  $Ag^+/AgCl$  hace contacto con el electrodo de trabajo a través de un capilar de Luggin colocado a 1 mm de distancia de tal electrodo y relleno con la misma solución de trabajo.

El área de contacto con la muestra de cada una de las celdas depende del tipo de celda en la cual se este trabajando, si se trabaja con la celda de generación el área de contacto con la muestra es de  $0.43 \text{ cm}^2$ , mientras que si se trabaja con la celda de detección el área de contacto con la muestra es de  $0,23 \text{ cm}^2$ ; todo esto según la norma ASTM G – 148 – 97.

La configuración y posterior conexión a los cables del equipo se observa claramente en la figura 15.

Figura 15. Montaje experimental de la celda de permeación.



Donde:

**ER<sub>1</sub>**: Electrodo de referencia celda de generación

**CE<sub>1</sub>**: Contra electrodo de Platino celda de generación

**ET**: Electrodo de Trabajo

**ER<sub>2</sub>**: Electrodo de referencia celda de Detección

**CE<sub>2</sub>**: Contra electrodo de platino celda de Detección

### 3.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

**3.3.1 Preparación de la Solución de Trabajo.** Debido a una previa revisión bibliográfica que se realizó se decidió trabajar mejor con una solución de cloruro de sodio (NaCl) de concentración 0,5 M, a temperatura ambiente con un

pH de 8.22, con el fin de disminuir la presencia de una capa de óxido en la aleación de Titanio.

Esta solución debe ser burbujeada con Nitrógeno ( $N_2$ ), durante todo el tiempo que dure el ensayo con el fin de desairearla evitando cualquier reacción del Oxígeno con alguna sustancia presente en el ensayo.

**3.3.2 Pruebas de polarización potenciodinámicas.** Las pruebas de polarización catódica se llevaron a cabo como primer paso, con el fin de determinar las condiciones de generación de hidrógeno que serán utilizadas en los ensayos de permeación.

Esta prueba se realizó en una solución de trabajo relacionada anteriormente, NaCl 0,5 M a temperatura ambiente y constante desaireada con nitrógeno y el respectivo electrodo de trabajo; con un área de contacto con el electrolito de  $0.23 \text{ cm}^2$ .

Esta prueba se realizó siguiendo las siguientes etapas:

- ✘ Eliminación del Oxígeno presente en la solución, la desaireación con nitrógeno puede hacerse antes de montar la celda, o en un recipiente previo.
- ✘ Se realiza el montaje de la celda electroquímica con los respectivos electrodos de trabajo, electrodo de referencia y contra electrodo.
- ✘ Se determina el potencial de corrosión, entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, con la programación del equipo en circuito abierto, se debe esperar a que dicho potencial este constante con el tiempo.
- ✘ Una vez establecido el potencial de Corrosión ( $E_0$ ), se aplica una rampa de potencial de  $+ 0.1667 \text{ V/s}$ , a partir del potencial de corrosión, hasta  $1 \text{ V}$  para la polarización anódica y de  $-0.1667 \text{ V/s}$  hasta  $-2 \text{ V}$  para la polarización catódica. La aplicación del potencial es entre el contra

electrodo y el electrodo de trabajo.

- ✘ Por ultimo se dibuja la curva de polarización potenciodinámica del Logaritmo de densidad de corriente vs. Potencial.

**3.3.3 Pruebas de permeación de hidrógeno.** Luego de obtener el resultado de la curva de polarización Potencio dinámica, se iniciaron las pruebas de permeación de hidrógeno, para las cuales se utilizaron las mismas condiciones del ensayo anterior (electrolito de NaCl 0,5 M desaireado), con la diferencia de que aquí se empleó una celda electroquímica de doble compartimiento separadas por la muestra.

**3.3.3.1 Método Bipotenciostático.** Las etapas de este método son:

☒ **Etapas de potencial de circuito abierto**

- Se llena de electrolito el compartimiento de detección de la celda.
- Se determina el potencial de circuito abierto ( $E_o$ ), en el compartimiento de generación, que es el potencial medido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

☒ **Etapas de desgasificación**

- En esta se aplica el potencial de circuito abierto ( $E_o$ ), al compartimiento de detección lo cual funciona como una bomba de succión para eliminar el hidrógeno di fusible del material, existiendo una corriente anódica que fluye del electrodo de trabajo para el contra electrodo.
- Después de aplicar el potencial de corrosión, se verifica que el valor de la variación de la corriente anódica sea imperceptible a la sensibilidad de la interfase, es decir que permanezca muy pequeña,  $1 \times 10^{-9}$  A, con la cual se

puede decir que la concentración de hidrógeno disuélto es aproximadamente nula y se garantiza el equilibrio de la reacción de generación de H.

#### ☒ **Etapas de hidrogenación**

- Se aplica el potencial de generación de Hidrógeno, el cual es hallado en la curva de polarización catódica, medido entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo en la celda de generación; registrando la evolución de la corriente anódica que parte de cero por el paso de desgasificación.

#### ☒ **Etapas finales**

- Se llega al estado estacionario, donde la corriente anódica es constante en el tiempo, y obtenida la curva de permeación se desmonta el sistema experimental procediendo al análisis de los datos obtenidos.

#### 4 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para el estudio de los parámetros de permeación de Hidrógeno en probetas de  $Ti_6Al_4V$ .

En una primera instancia se muestra la curva de polarización obtenida, en esta curva se escogieron los potenciales de generación y el potencial de detección que serían suministrados en el software con el fin de realizar las curvas de permeación; para cada uno de los potenciales de generación de Hidrógeno escogidos, se presenta una curva de corriente anódica Vs. tiempo. Todas las curvas fueron obtenidas a través del montaje del sistema experimental mostrado en la figura 15.

Con la obtención de las curvas de permeación, se determinaron los parámetros cinéticos de permeación, como son: la difusión, la solubilidad y la permeabilidad, en función de cada uno de los valores de potencial estudiado.

Finalmente se realizó un análisis de los resultados obtenidos en los parámetros cinéticos, comparándolos con los registrados en otras investigaciones para probetas de diferentes aleaciones de Titanio.

#### 4.1. METALOGRAFIA DEL $Ti_6Al_4V$

En la figura 16, se observa la micrografía de la probeta trabajada antes de realizar los ensayos duplopotencioestáticos de carga catódica.

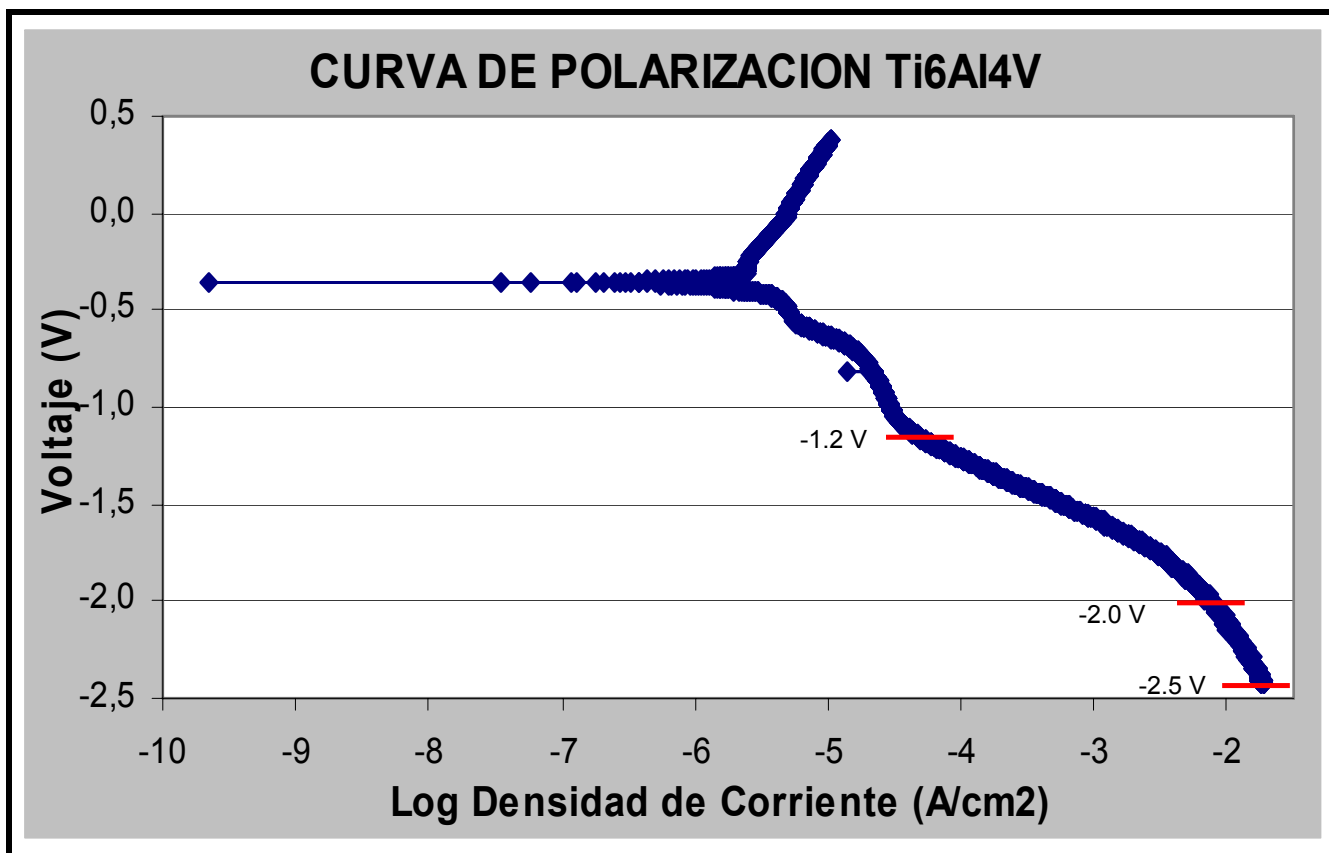
**Figura 16** Micrografía de la probeta de  $Ti_6Al_4V$ .



#### 4.2. CURVA DE POLARIZACION CATODICA

La curva de polarización catódica potenciodinámica obtenida para la probeta de  $Ti_6Al_4V$ , se observa en la gráfica 1.

**Grafica 1.** Curva de polarización del  $Ti_6Al_4V$ , electrolito NaCl 0.5 m, a temperatura ambiente.



Esta curva proporciona el conocimiento de las interacciones electroquímicas que existen entre el electrolito, que en este caso se varió por NaCl a 0.5 m, y la superficie metálica, siendo posible establecer la densidad de corriente y el potencial a los cuales se genera Hidrógeno suficiente por la reacción catódica, cumpliendo con la ecuación (1), en la cual el Hidrógeno presente en la solución en forma iónica como  $H^+$  pasa a Hidrógeno como H, que es parcialmente adsorbido en la superficie de una de las caras de la muestra, difundiéndose a través del espesor de toda la muestra hasta alcanzar la cara opuesta donde ocurre una reacción anódica dada por la ecuación (2), de esta forma la llegada del Hidrógeno se registra como una evolución de corriente anódica en función del tiempo hasta que la ecuación (2) llega al equilibrio electroquímico.

Si se toma un valor de potencial de generación de Hidrógeno igual a -2.0 Voltios Vs.  $Ag^+/AgCl$ , al analizar la curva de polarización, este valor de generación es considerado un potencial adecuado para el cual la muestra se encuentra en el estado de polarización por concentración, asegurando que se va a cumplir con la ecuación (1), la cual confirma la existencia de un equilibrio en el proceso de generación de Hidrógeno.

El hecho de haber utilizado un potencial de generación de Hidrógeno con un valor muy alto, -2.5 V, nos certifica la presencia y posterior detección de la formación de los hidruros de Titanio; esto se puede observar gráficamente por la forma que presenta la curva de permeación, donde, corroborando lo expuesto en el estudio realizado por Souza, Coutinho, Crispim, Mesquita y de Miranda <sup>[25]</sup>, donde encontraron que por medio del uso del método de carga catódica, y la utilización de diferentes potenciales de generación de Hidrógeno, se generan dos tipos de curvas de permeación, diferentes, una senoidal sencilla, para potenciales de carga bajos, (-1150 y -1350 mV), y una curva senoidal doble, para valores mayores, (-1650, -1800 y -2000 mV), ellos concluyen que la presencia de las curvas doble senoidal, corresponde a la formación de una fase hidruro durante la prueba de permeación de Hidrógeno.

### 4.3. CURVAS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

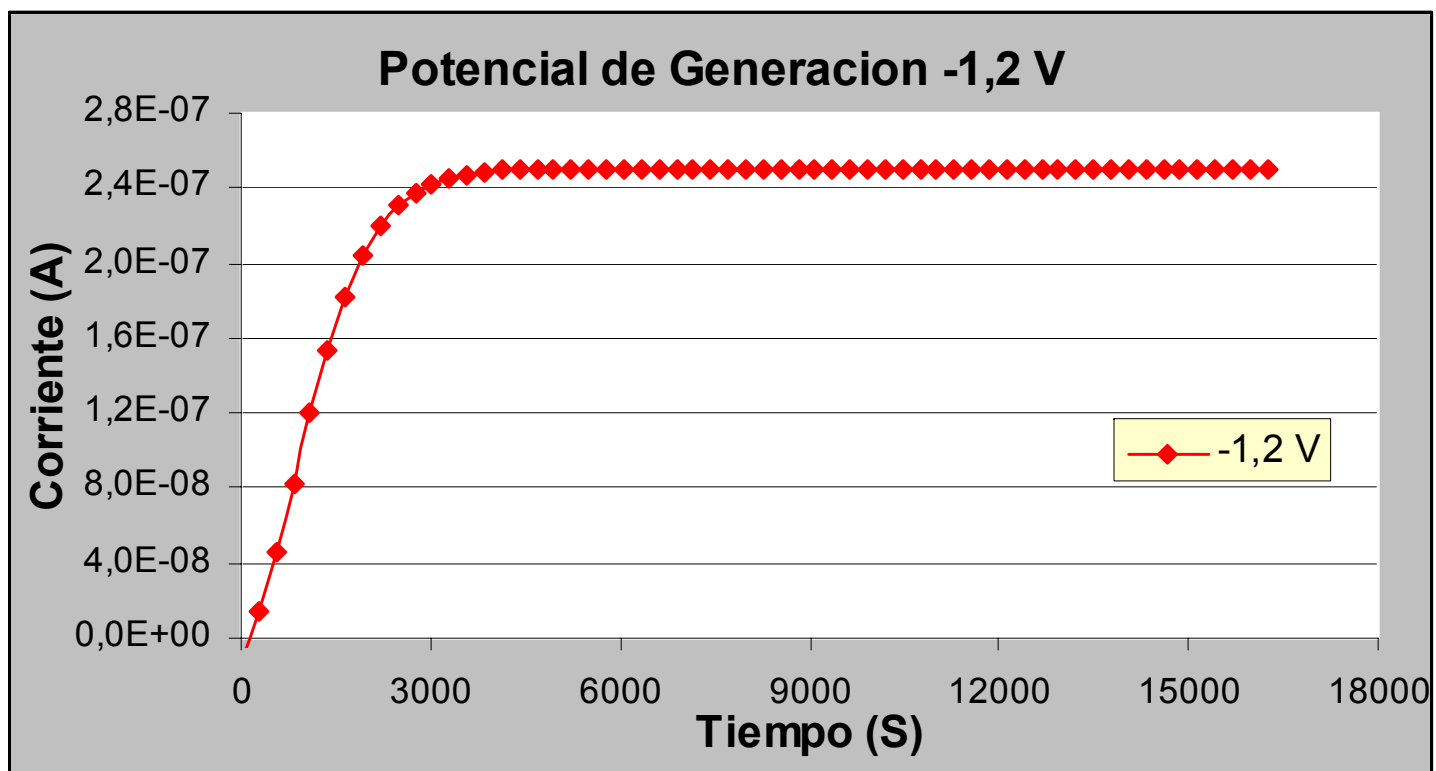
Las curvas experimentales corriente Vs. tiempo, se observan en las gráficas 2, 3 y 4; donde cada una representa diferente potencial de generación de Hidrógeno y comportamiento, con respecto a la evolución de Hidrógeno.

Las curvas experimentales obtenidas para la permeación de Hidrógeno por el método duplo – potencioestático, registran la evolución de la corriente anódica en función del tiempo hasta llegar al estado estacionario; para diferentes potenciales de generación de Hidrógeno, el tiempo para alcanzar tal estado es aproximadamente igual, siendo de ocho a diez horas para espesores delgados ( $e < 0,5$  mm). En el caso de las probetas utilizadas en este estudio, se trabajaron espesores de 0.4 mm para cada uno de los potenciales de generación y los tiempos necesarios, en cada ensayo, para alcanzar el estado estacionario, estuvieron en el orden de 4 a 7 horas.

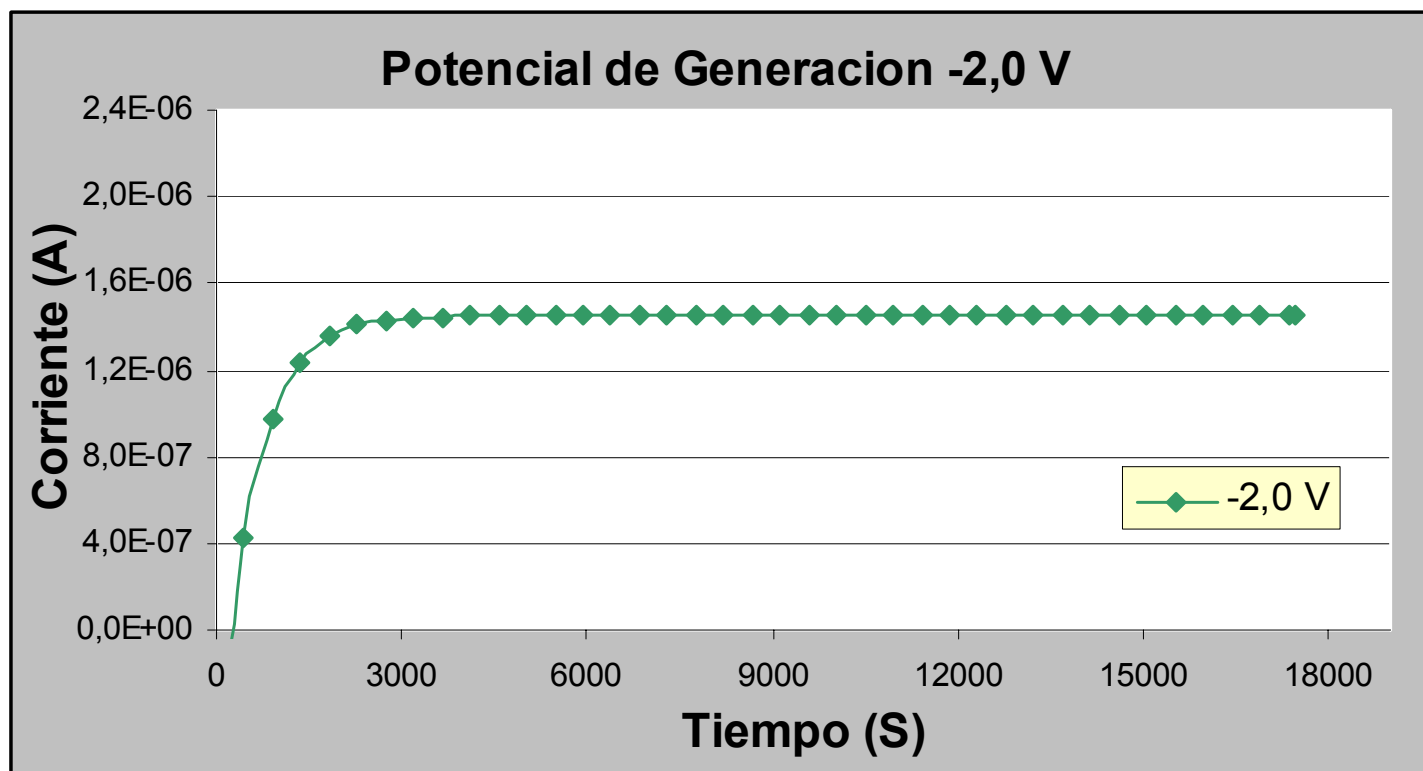
El uso de espesores tan delgados hace recalcar la característica de estos procesos, considerados técnicamente como “procesos lentos”.

Al exhibirse una variación en los potenciales de generación de Hidrógeno, se pudo observar que para los tres potenciales estudiados se presentaron diferencias entre las curvas de permeación normales; también se obtuvieron valores diferentes en lo que respecta al tiempo empleado para alcanzar el estado donde la curva de permeación se torna estable, el valor máximo que puede alcanzar la corriente anódica y la forma que presenta cada una de las curvas con respecto a la forma senoidal esperada.

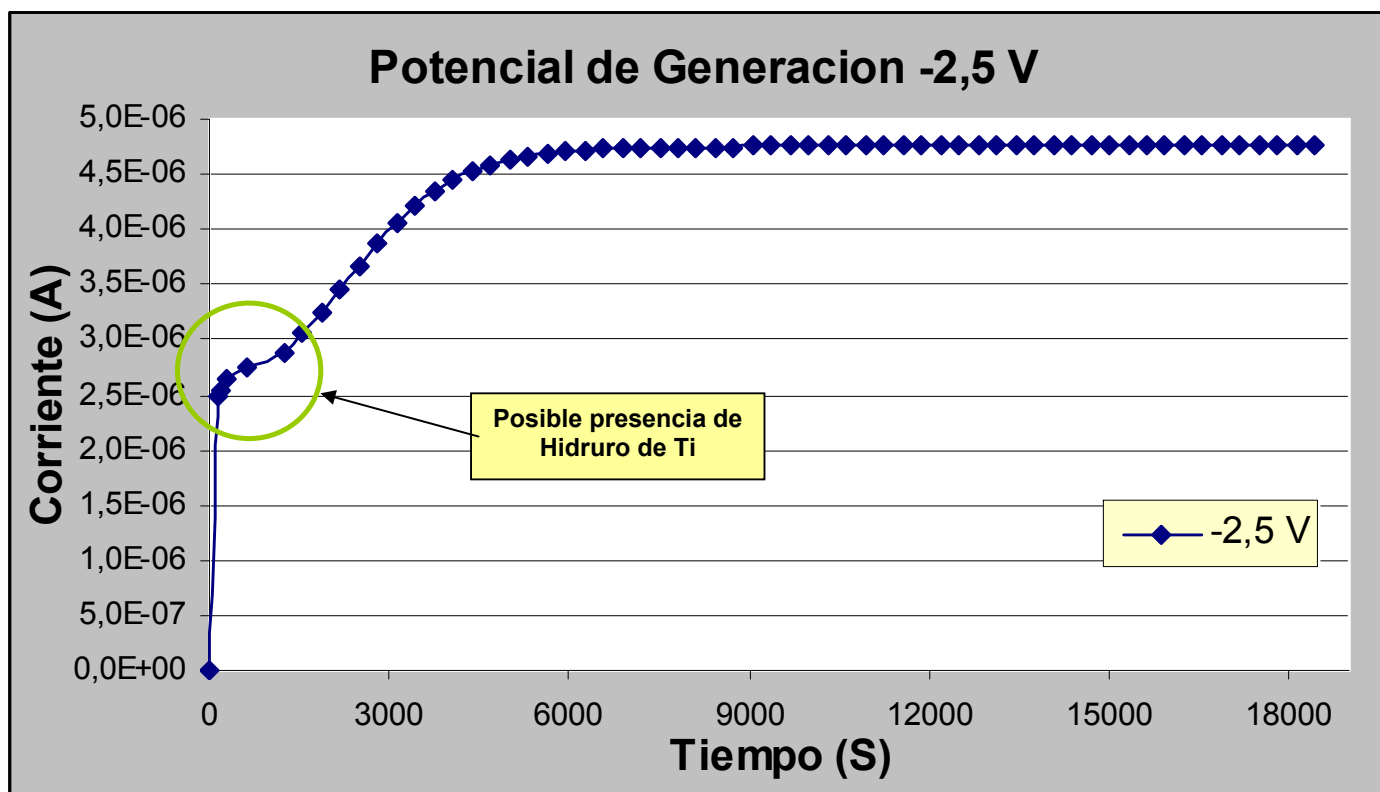
**Grafica 2.** Curva de corriente vs. Tiempo para la probeta de  $Ti_6Al_4V$ , potencial de -1.2 V.



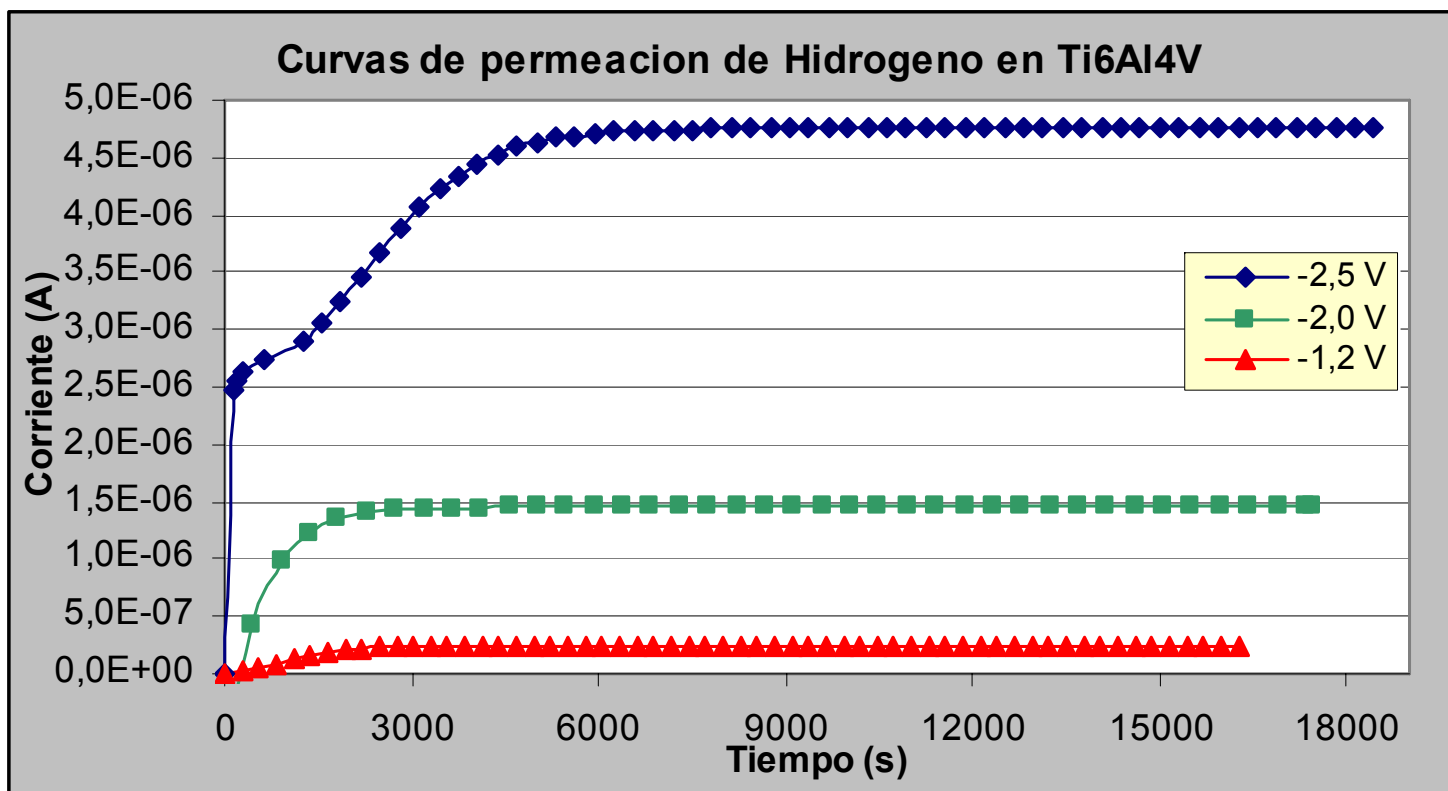
**Grafica 3.** Curva de corriente vs. Tiempo para la probeta de  $Ti_6Al_4V$ , potencial de -2.0 V



**Grafica 4.** Curva de corriente vs. Tiempo para la probeta de  $Ti_6Al_4V$ , potencial de -2.3 V



**Grafica 5.** Curvas de corriente vs. Tiempo para la probeta de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, para los tres diferentes potenciales escogidos.



En la gráfica 5, se puede observar con claridad la comparación entre las curvas de permeación obtenidas para los diferentes valores de generación de Hidrógeno para la aleación  $Ti_6Al_4V$ , las gráficas describen una forma similar para los potenciales de -1.2 V y -2.0 V, que presentan una curva senoidal simple. Por el contrario, para el valor más catódico trabajado, es decir para un valor de potencial de generación de -2.5 V, se obtuvo una doble curva senoidal, que varía claramente con las obtenidas anteriormente, y se detecta gráficamente la presencia de los hidruros de Titanio. Esta doble forma también ayuda a identificar claramente la presencia de las diferentes fases que identifican a los hidruros de la aleación estudiada.

Lo que respecta a los valores máximos de corriente obtenidos para cada una de las curvas de permeación, se noto, que a medida que se usaba un valor de potencial más catódico, se obtenía un valor de corriente más alto, caracterizando así, que el valor del potencial de generación aumenta proporcionalmente al valor de la corriente obtenida. Esto se puede observar claramente en la tabla 8.

**Tabla 8** Valores de corriente obtenidos para cada uno de los potenciales de generación de Hidrógeno.

Potencial (Voltios)	Corriente (Amperios)
-1.2	$2.55 \times 10^{-7}$
-2.0	$1.45 \times 10^{-6}$
-2.5	$4.7 \times 10^{-6}$

En un estudio realizado previamente por otros investigadores, se pudo concluir, que a medida que se aumentó el valor del potencial de generación de Hidrógeno, se obtuvo un tiempo mayor para alcanzar un estado estable de la corriente <sup>[23]</sup>, esto se puede observar claramente en la grafica 5, ya que para la curva de -2.5 V se obtuvo una estabilización de la corriente más o menos a los

18500 segundos; corroborando lo propuesto en dicho estudio, estos tiempos obtenidos, serian únicamente considerados a partir del punto en el cual se aplicara el potencial de generación de Hidrógeno en la celda.

**Tabla 9** Tiempo en alcanzar el estado estable en la curva de permeación para cada uno de los potenciales de generación de Hidrógeno.

Potencial (Voltios)	Tiempo (Segundos)
-1.2	16250
-2.0	17460
-2.5	18442

Una característica muy importante de la aleación  $Ti_6Al_4V$ , que debe ser tenida en cuenta, radica en que ella posee una estructura de fase  $\alpha + \beta$ , la presencia de esta fase, satisface de una manera más eficaz el proceso de permeación de Hidrógeno; esto puede ser explicado, en relación al tipo de estructura que presenta la fase  $\beta$ , una estructura BCC, y no por la alta solubilidad del Hidrógeno en la fase  $\alpha$ . Por eso, al comparar los parámetros de permeación de Hidrógeno de una muestra de  $Ti_6Al_4V$  con una muestra de titanio gamma, no se encontraría una drástica diferencia, siempre y cuando, en la aleación de Titanio gamma, la fase  $\beta$  no esté presente en grandes cantidades.

#### **4.4. DETERMINACION DE LOS PARÁMETROS DE CINÉTICA DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO**

Los parámetros de la cinética de permeación del hidrógeno en la muestra de  $Ti_6Al_4V$ , pueden ser observados en la tabla 10.

A continuación se muestra los cálculos realizados para la determinación de estos parámetros para la probeta de  $Ti_6Al_4V$ , con un potencial de generación de -2.0 V y un espesor de 0.4 mm; algunos datos se extrajeron de las curvas

experimentales de permeación, para este caso en particular, de la gráfica 3.

El coeficiente de difusión se determinó por el método del "Time Lag", desarrollado por Devanathan, es decir por medio de la ecuación (21); este es el método ampliamente mas utilizado en las investigaciones sobre la permeación de Hidrógeno, no solo en Titanio, sino en cualquier tipo de aleaciones.

La solubilidad aparente y la permeabilidad en estado estacionario se hallaron a partir del coeficiente de difusión para cada muestra por las ecuaciones (23) y (25).

$$\begin{aligned}T_{Lag} &= 0.6299 \times t_{\infty} \\T_{Lag} &= 0.6299 \times (17460) \\T_{Lag} &= 10998 \text{ s}\end{aligned}$$

Para determinar el coeficiente de difusión se utiliza la ecuación (20):

$$\begin{aligned}D &= \frac{e^2}{6 \times T_{Lag}} \\D &= \frac{(0.04 \text{ cm})^2}{6 \times (10998 \text{ s})} \\D &= 2.42 \times 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\end{aligned}$$

El parámetro de solubilidad se determina por la ecuación (23) como:

$$S = \frac{e \times i_{\infty}}{D \times A \times F}$$

$$S = \frac{(0.04 \text{ cm}) \times (1.45 \times 10^{-6})}{(2.42 \times 10^{-8}) \times (0.23 \text{ cm}^2) \times (96485 \frac{\text{coul}}{\text{mol}})}$$

$$S = 1.08 \times 10^{-4} \frac{\text{mol H}}{\text{cm}^3}$$

Este valor representa la concentración del hidrógeno en solución.

Utilizando la ecuación (25) para determinar la permeabilidad se tiene:

$$P_{\infty} = S \times D$$

$$P_{\infty} = \left( 1.08 \times 10^{-4} \frac{\text{molH}}{\text{cm}^3} \right) \times \left( 2.42 \times 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

$$P_{\infty} = 2.61 \times 10^{-12} \frac{\text{molH}}{\text{cm.s}}$$

**Tabla 10** Parámetros Cinéticos de Permeación en Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, a 25° C por el Método Duplo – Potencioestático.

# de muestra	Potencial	Difusión	Solubilidad	Permeabilidad
	V	(D) Cm <sup>2</sup> /s	(S) Mol H/cm <sup>2</sup>	(P) Mol H/cm.s
1	-1.2	2.30 x 10 <sup>-8</sup>	3.73 x 10 <sup>-4</sup>	8.57 x 10 <sup>-12</sup>
2	-2.0	2.42 x 10 <sup>-8</sup>	1.08 x 10 <sup>-4</sup>	2.61 x 10 <sup>-12</sup>
3	-2.5	2.61 x 10 <sup>-8</sup>	1.73 x 10 <sup>-5</sup>	4.52 x 10 <sup>-13</sup>

Como en este estudio siempre se realizaron las pruebas con la misma aleación, no se presentó una mayor diferencia entre los valores obtenidos correspondientes al coeficiente de difusión.

En la tabla 10 se observa, que los valores de los coeficientes de difusión tienen un pequeño aumento a medida que se utiliza un valor de potencial de generación de Hidrógeno más catódico, aunque la diferencia entre los valores no es mucha, si tiene importancia en los cálculos de los valores de solubilidad y de permeación.

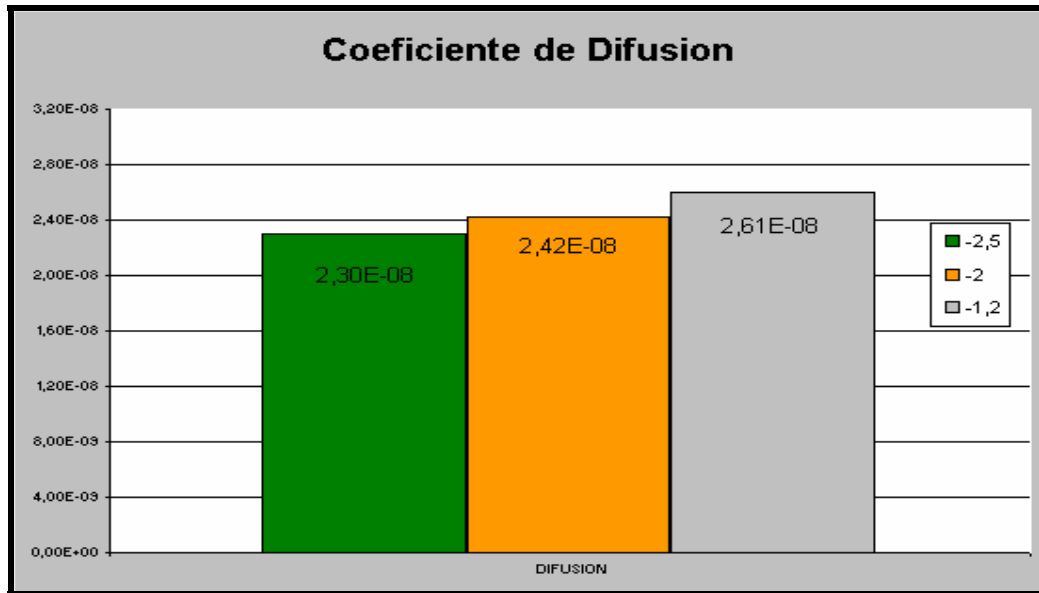
Por lo tanto, se debe tener en cuenta que los valores de generación de Hidrógeno son una variable que representa importancia en el estudio de los parámetros de permeación del material.

Al comparar los resultados obtenidos con los publicados por otros investigadores, se puede observar que en el trabajo desarrollado por Sundaram, Wessel, Ennis, Quadackers y Singheiser <sup>[32]</sup>, encontraron un coeficiente de difusión promedio de  $D_{avg}$ :  $1.14 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , a temperatura ambiente en una aleación de  $\gamma$ -TiAl, con una microestructura duplex, por medio del uso de las técnicas electroquímicas, el cual tiene un valor cercano al obtenido en este estudio, teniendo en cuenta la diferencia entre las dos aleaciones usadas, pero con la consideración de que son aleaciones en base Titanio.

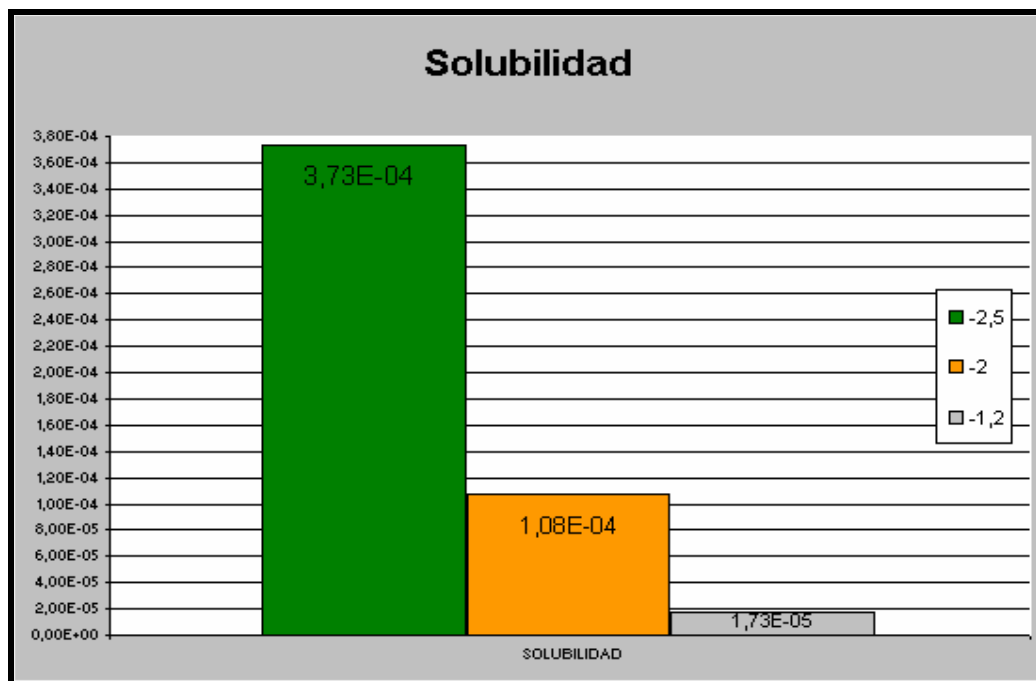
Al mismo tiempo al comparar el valor obtenido en este estudio con el valor reportado experimentalmente se encontró que este se encuentra casi un orden de magnitud por debajo, para la aleación de  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ , han sido reportados valores experimentales de  $2.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  <sup>[15]</sup>.

En las gráficas 6, 7 y 8 se hacen comparaciones de cada uno de los valores correspondientes al coeficiente de difusión, solubilidad y permeación para cada uno de los potenciales de generación de Hidrógeno, comparando de una forma gráfica dichos valores y observando de qué forma influyen en el comportamiento de la aleación.

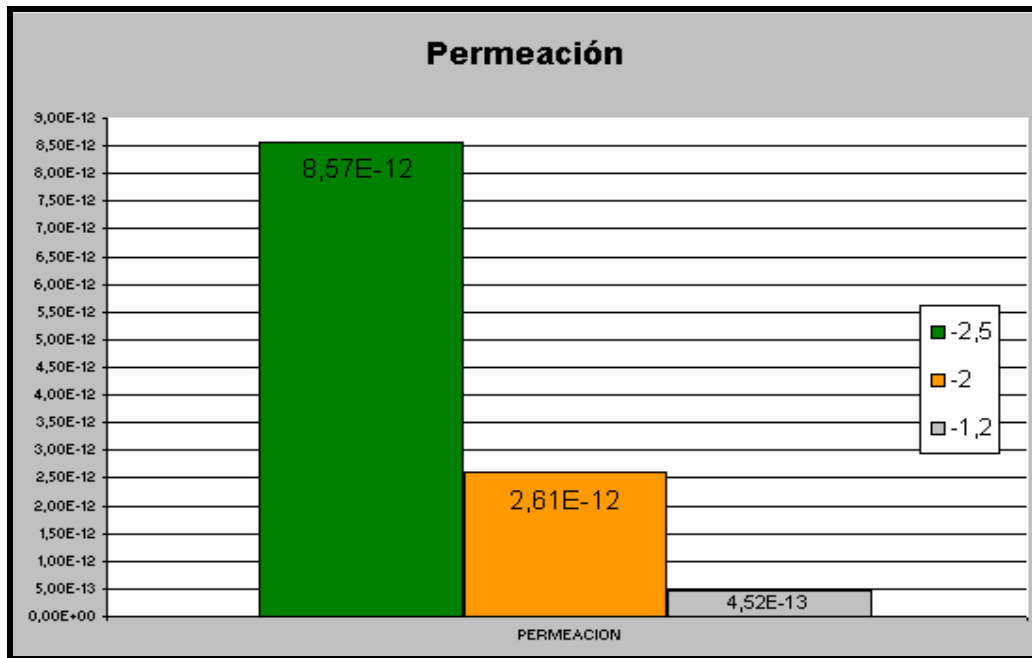
**Grafica 6.** Valores de los Coeficientes de difusión, calculados a partir de los diferentes potenciales de generación de Hidrógeno.



**Grafica 7** Valores de Solubilidad, calculados para los diferentes potenciales de generación de Hidrógeno.



**Grafica 8.** Valores de Permeabilidad, calculados para los diferentes potenciales de generación de Hidrógeno.



De las graficas 7 y 8 se observó que los valores obtenidos para la solubilidad y la permeación de Hidrógeno, respectivamente, muestran una clara diferencia entre los valores reportados para las muestras 1 y 2, con respecto al valor obtenido para la muestra 3, esto se debe a que el valor del potencial de generación utilizado en la muestra 3, corresponde a un punto, en el cual según la curva de polarización, se encuentra en un punto que corresponde a la polarización por concentración y también hay una generación total de Hidrógeno, y se cumple a la perfección el equilibrio de la ecuación (1), justificando así, la diferencia con respecto a las dos primeras muestras.

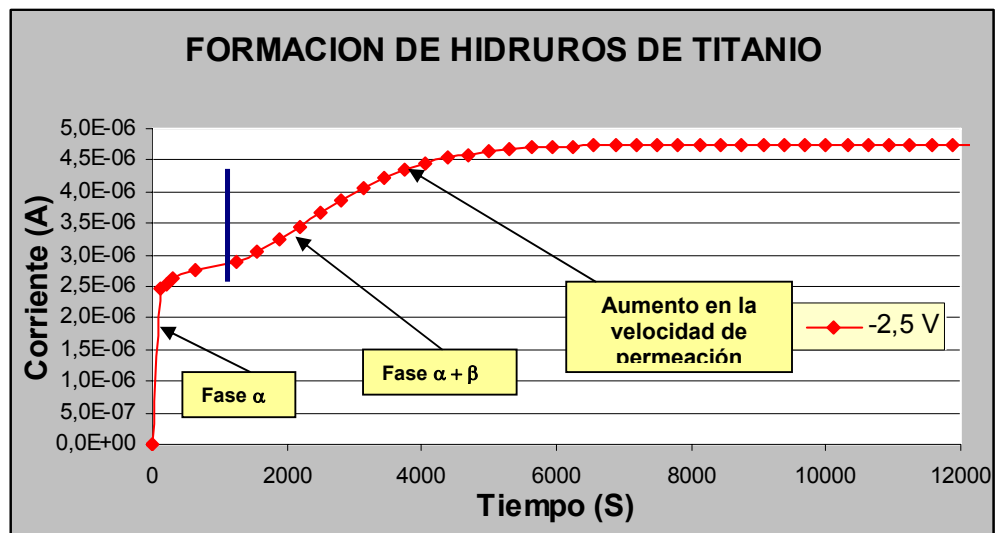
Otra característica importante que se exhibe con la muestra 3, es decir la que corresponde al potencial de generación de Hidrógeno de -2.5 V, es la posible presencia de los hidruros de Titanio, haciendo que se produzca un cambio en el volumen de la muestra, y generando la presencia de capas compactas y capas porosas del hidruro de Titanio, modificando tanto la superficie metálica,

como la microestructura de la aleación; por lo tanto la obtención de valores mayores con respecto a las dos primeras muestras.

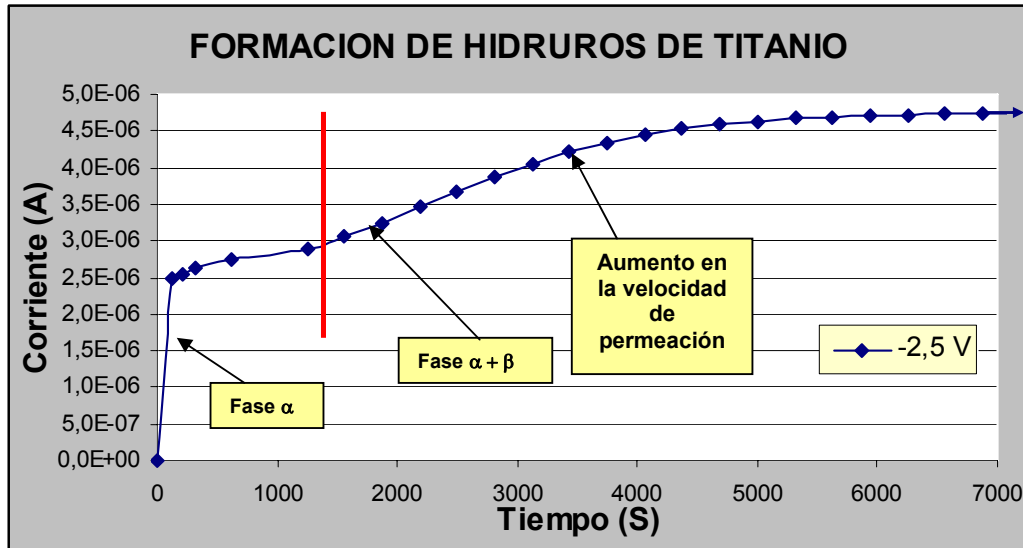
#### 4.5. FORMACION DE HIDRUROS DE TITANIO

En las graficas 9 y 10, se presenta de una forma más detallada la curva de permeación correspondiente al potencial de generación de -2.5 voltios, la cual muestra la formación de hidruros de Ti.

**Grafica 9.** Formación de hidruros de  $Ti_6Al_4V$ , para un potencial de -2.5 V,



Grafica 10. Ampliación de la grafica 9.



En las graficas 9 y 10, se observa claramente como se representa, por medio del uso del método duplo – potenciostático, la formación de los hidruros metálicos; en la grafica 10 se hace una disminución del rango de los valores del tiempo, con el fin de observar, de una forma mas detallada, la región de la curva que presenta la corta estabilización de la corriente, para posteriormente seguir con el crecimiento de esta; este proceso se puede describir como un comportamiento doble – senoidal, y la característica fundamental de esta región es la presencia de la fase  $\alpha$  y la fase  $\alpha + \beta$ .

La aleación estudiada presenta un comportamiento similar al descrito en la literatura<sup>[25]</sup> para un potencial en el que el valor de generación es muy alto, en este tipo de comportamientos se puede decir que la aleación adquiere la característica de convertirse en una aleación más permeable al Hidrógeno.

En estudios realizados previamente se ha encontrado que la formación de los hidruros esta relacionada con la estequiometría de la aleación, aún en casos en donde los elementos constituyentes sean formadores de hidruros, en el caso de la muestra de  $Ti_6Al_4V$ , el Ti es un elemento conocido por formar hidruros,

ayudando a corroborar el porque de la forma característica de esta curva.

En estas gráficas se detalla claramente una desviación en la forma senoidal de la curva de permeación, como la muestra ha sido sometida a niveles elevados de carga catódica (-2.5 Voltios), la aleación adquiere una segunda etapa, también senoidal, superpuesta a la curva base, en este caso la primera etapa de la curva es atribuida a una simple permeación a través de la fase  $\alpha$ , a partir del momento en el cual comienza la permeación hasta aproximadamente un valor de corriente igual a  $2.48 \times 10^{-6}$  amperios.

Desde el momento que la fase  $\alpha$  en la superficie de carga de la muestra comienza a saturarse, con un valor aproximado de corriente de  $2.5 \times 10^{-6}$  amperios, y por un tiempo aproximadamente 1000 segundos, comienza una formación de la capa hidrurada o fase  $\beta$ , la cual crece a través del espesor de la muestra, todo esto en el transcurso normal de la prueba.

A medida que se fue avanzando en la profundidad de la muestra, la concentración de Hidrógeno fue decreciendo. Cuando dicha concentración fue insuficiente, para continuar con la formación de hidruros, se detuvo el crecimiento de la fase; analizando la curva, se obtiene una estabilización de la curva de permeación, con un valor de corriente de  $2.91 \times 10^{-6}$  amperios, y a partir de más o menos los 3000 segundos de prueba, en que la capa hidrurada dejó de crecer, la permeación continuó a partir de este valor de corriente, pero ahora a través de un material compuesto, representado por una nueva fase de  $\alpha + \beta$ , hasta llegar a la corriente de estabilización de la curva.

Haciendo un análisis de la velocidad con la que la corriente aumentó, se puede observar que la velocidad de permeación en el nuevo compuesto es mucho mayor que en el material original de fase simple, produciendo una clara variación en la pendiente de la curva superpuesta a la curva base.

Por ultimo, la prueba se corrió hasta que se alcanzo la estabilización total de la

curva, en lo que corresponde a la corriente, indicando la estabilización de la ecuación de oxidación de Hidrógeno terminando con el proceso de la permeación del Hidrógeno a través de la probeta de  $Ti_6Al_4V$ .

## 5. CONCLUSIONES

- ✚ Por medio del uso de la técnica duplo – potenciostática de carga catódica, y de la aleación de  $Ti_6Al_4V$ , de la cual se tenía previo conocimiento a ser formadora de hidruros, se llevaron a cabo pruebas de permeación, a varios potenciales de generación de hidrógeno, obteniendo diferentes resultados, en lo que corresponde a la forma de la curva, los tiempos empleados para desarrollar las curvas y los valores de la corriente máxima alcanzada, para cada uno de los potenciales aplicados, teniendo en cuenta que se utilizó siempre la misma aleación.
- ✚ Debido a la susceptibilidad que tiene el Titanio a pasivarse rápidamente en soluciones de NaOH, se determinó que el uso de una solución de NaCl, ayudaría a la prevención de la rápida formación de la capa de óxido,
- ✚ A medida que se utilizaron potenciales de generación de Hidrógeno más catódicos, se obtuvo un valor del coeficiente de difusión de Hidrógeno menor; y en lo que respecta a los valores de los coeficientes de solubilidad y permeación de Hidrógeno, se obtuvieron valores mayores para los potenciales de generación menos catódicos.
- ✚ Los valores obtenidos de difusión de Hidrógeno para los potenciales de generación de Hidrógeno de -1.2, -2.0 y -2.5 V, fueron de  $2.30 \times 10^{-8}$ ,  $2.42 \times 10^{-8}$  y  $2.61 \times 10^{-8}$   $cm^2/s$  respectivamente, lo cual está de acuerdo con valores encontrados en la literatura para las aleaciones de Ti.

- ✚ Al comparar las curvas de permeación de Hidrógeno, se observó una clara diferencia entre la forma doble – senoidal de la curva obtenida para un potencial de generación más catódico, con la forma típica de las curvas de permeación (senoidal simple), a más bajos potenciales de generación. La nueva forma es atribuida a la posible formación de hidruros de Titanio.
  
- ✚ La diferencia presentada entre los cálculos realizados para la probeta que fue sometida al potencial de generación más catódico, radica en dos características fundamentales; la primera, por el cambio que sufre dicha probeta por la formación de capas de hidruros del metal, y la segunda debido a la variación de volumen que presenta la muestra.
  
- ✚ Con este estudio, también se comprobó la gran importancia que tiene el uso de la técnica electroquímica del método duplo – potencioestático, ya que permite detectar de una manera fácil y efectiva la formación de hidruros metálicos y la posterior identificación de las fases presentes en el material estudiado.
  
- ✚ Con el desarrollo de este proyecto se pudo implementar una metodología que permite determinar los parámetros de permeación de Hidrógeno en materiales metálicos, utilizando métodos electroquímicos, en el Grupo de Investigación en Corrosión, por medio del uso de equipo GALVPOT GP201 – H, aportando un protocolo de manejo más claro y actualizado de los pasos a seguir para la obtención de estos parámetros.

## 6. RECOMENDACIONES

- ✦ Es importante observar que a pesar de las buenas propiedades que posee el Titanio, este material puede presentar hidruros, los cuales generan pérdidas de las propiedades mecánicas del material y degradación de su capa de óxido.
- ✦ Al ser sometida a potenciales de generación de Hidrógeno muy catódicos durante el proceso de carga catódica, se encontró que la presencia de los hidruros de Titanio en esta aleación, puede presentar efectos desfavorables, debido a la fragilización y a la pérdida de volumen en la muestra,
- ✦ Establecer bajo las mismas condiciones experimentales, si efectivamente la tendencia de la disminución del tiempo y de la corriente son una función proporcional al uso de potenciales de generación más catódicos, en cualquier tipo de muestra sometida al proceso de permeación.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] SHA W., MCKINVEN C.J., Experimental study of the effects of hydrogen penetration on gamma titanium aluminide and Beta 21S titanium alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 335 (2002) L16–L20.
  
- [2] Tair-I Wu a,b,, Jiann-Kuo Wu b., Effects of electrolytic hydrogenating parameters on structure and composition of surface hydrides of CP-Ti and Ti–6Al–4V alloy, *Materials Chemistry and Physics* 74 (2002) 5–12
  
- [3] Department of Industry and Resources of Australia, Opportunities in Western Australia, Georges Tce, 2003
  
- [4] SHARMA A. K., Anodizing titanium for space applications, *Thin Solid Films: Elsevier Sequoia*, 1992
  
- [5] TAYLOR B. and WEIDMANN E., Metallographic preparation of titanium, *Struers Copenhagen*, 2002
  
- [6] RODRÍGUEZ D., Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento térmico en titanio y Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis UPC y E.T.S.-E.I.B..
  
- [7] D.S. dos Santos, P.E.V. de Miranda., Hydrogen diffusivity in Fe<sub>40</sub>Ni<sub>38</sub>Mo<sub>4</sub>B<sub>18</sub> amorphous metallic alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 348 (2003) 241–246.

- [8] WELSH G., BOYER R. and COLLINS E. W., Material Properties Handbook: Titanium alloys. ASM, Ohio, EE.UU. 1994.
- [9] GONZALEZ E., almacenamiento y distribución de Hidrógeno, Sevilla, junio del 2004.
- [10] LYNN, A., BEST, S. and CLYNE, T., Evaluation of Porous Titanium as a Bone Substitute, Current Research projects, St. John's College. 2001.
- [11] SCHLAPBACH L. and ZÜTTEL A., Hydrogen-storage materials for mobile applications NATURE, VOL 414, 2001
- [12] CONTE M., PROSINI P.P., and PASSERINI S., Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials, Materials Science and Engineering, 2004.
- [13] DUARTE G, Construcción y puesta en marcha de una celda electrolítica para la permeación de Hidrógeno en aceros, Tesis UIS, 1998.
- [14] VIANNA C. S., OLIVEIRA S. P. e MIRANDA P. E. V., Influência de aprisionadores na difusão do hidrogênio em aço API P-110, *Coppe/UFRJ – PEMM – Laboratório de Hidrogênio*.
- [15] BOES N. and ZOCHNER H., Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals, Journal of the Less-Common Metals, 1976.

- [16] PICAS J., Caracterización y optimización de la aleación Ti0, 2-Pd para aplicaciones clínicas, Tesis UPC, 2000.
- [17] ZAKROCZYMSKI T., Electrochemical determination of hydrogen in metals, Journal of electroanalytical chemistry, Elsevier, 1999
- [18] E.L. Liening, Electrochemical corrosion testing techniques. En: Process industries Corrosion. Michigan. p. 85 - 121.
- [19] C.W. Wagner and W. Traud. Elektrochemie. Vo1.44, No. 7 (1938); p. 391. Citado por E. L. Liening. Electrochemical corrosion testing techniques. En: Procces industries corrosion. Michigan p. 92.
- [20] M.A.V. Devanathan, Z. Starchuski, Proc, R. Soc, London, A279 (1962).
- [21] D.S. dos Santos, P.E.V. de Miranda, The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys, Journal of Non-Crystalline Solids (1998).
- [22] T. Akamatsu, Y. Kume, K. Komiya, H. Yukawa, M. Morinaga, S. Yamaguchi, Electrochemical method for measuring hydrogen permeability through metals, Journal of Alloys and Compounds (2005).
- [23] S. Charca, study of hydrogen permeation and diffusion in steels: predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration, Tesis Universidad de Puerto Rico, 2005.

- [24] D.S. dos Santos, P. E. V. de Miranda, hydrogen solubility in amorphous and crystalline materials, COPPE: UFRJ\ Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998
- [25] H.V.C. Souza, J.S. Coutinho, V.R. Crispim, A. Mesquita, P.E.V. de Miranda, Hydrogen and hydride detection in metallic glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 345 – 346 (2004)
- [26] P.A. Sundaram, E. Wessel, P.J. Ennis, W.J. Quadackers and L. Singheiser, Diffusion Coefficient Of Hydrogen In A Cast Gamma Titanium Aluminide, PII S1359-6462(99).
- [27] A. Takasaki, Y. Furuya, Hydrogen evolution from cathodically charged  $Ti_3Al$  – based titanium aluminium alloy, Journal of Alloys and Compounds 292 (1999).
- [28] DUARTE G, Fisicoquímica de la interacción hidrógeno – compuesto intermetálico  $AB_2$  para aplicación en baterías secundarias alcalinas. Tesis UIS, 2002.
- [29] C. Delgado, A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in ringer's solution, 3.5 wt% NaCl and seawater, Tesis Universidad de Puerto Rico, 2005.
- [30] E.C. Herrera-Barros, P.A. Sundaram a, C. Fountzoulas, Process and properties of hydride formed on gamma titanium aluminide during cathodic charging, Journal of Alloys and Compounds 400 (2005).
- [31] SARKAR, BANERJEE, Net energy analysis of hydrogen storage options, International Journal of Hydrogen Energy, 2004.

## **ANEXOS**

## ANEXO A PROTOCOLO DE MANEJO DEL EQUIPO GALVPOT GP 201 – H

Para la realización de ensayos electroquímicos, el laboratorio cuenta con un bipotenciostato, el cual es operado mediante un software llamado PAC (Programa de Adquisición y Control), el cual cuenta con “eventos” que son “rutinas” que se deben programar en el PAC para realizar la tarea deseada.

### CONSIDERACIONES PRELIMINARES:

- ◆ Para la realización de cualquier prueba en este equipo primero se debe encender el equipo, posteriormente la CPU, y calentarlo al menos 40 minutos antes de su uso.
- ◆ Proceder a realizar las respectivas conexiones de la siguiente forma:

COLOR	ELECTRODO
ROJO - ROJO	CONTRAELECTRODO
NEGRO - NEGRO	TRABAJO
NEGRO - ROJO	REFERENCIA

- ◆ Una revisión muy importante es la verificación de continuidad entre las diferentes conexiones.
- ◆ El equipo cuenta con un sistema de alertas luminosas en la parte frontal, un led indicador verde y un led indicador rojo, el VERDE corresponde a cuando se ha programado un evento y éste está en curso, el ROJO, por el contrario es una señal de alerta que corresponde a la sobrecarga del sistema, éste se puede presentar por un sobrecalentamiento del equipo o por una conexión mal realizada en los cables del equipo.
- ◆ Al finalizar un ensayo y no se va a utilizar mas el equipo, se deben desconectar los cables del sistema, estos se deben dejar en corto –

circuito, para que se descarguen y evitar por la tanto las corrientes parásitas que causan mediciones erróneas en las pruebas posteriores.

- ◆ Ahora se procede a abrir el software PAC, desde el icono en el escritorio. En el escritorio de la CPU existen dos iconos, se debe entrar por el que dice PAC.exe, el otro corresponde, a la parte de manejo de datos, este NO debe ser usado para la realización de ensayos.
- ◆ Como el equipo trabaja con dos módulos independientes se debe tener mucho cuidado al momento de programar los eventos; es decir, en cual de estos módulos se van a aplicar y que tipo de proceso se va a desarrollar, por ejemplo: GALVANOSTATO o POTENCIOSTATO

## PROTOCOLO DE ENSAYOS

### 1. CIRCUITO ABIERTO

Para la realización de la etapa de determinación del **Potencial de Circuito Abierto**, o **Potencial de Reposo**, se puede usar cualquiera de los dos módulos y se programa de la siguiente forma:

#### PROGRAMACION DE EVENTOS

- ◆ Hacer clic en la ventana EVENTOS
- ◆ Verificar en cual de los dos módulos se va a trabajar, Modulo 1 o Modulo 2
- ◆ Se verifica que el equipo esté en modo potencióstático, es decir potenc
- ◆ Ahora se da clic sobre incluir
- ◆ Ahora en la parte inferior aparece una serie de eventos, los cuales se puede cambiar haciendo clic sobre ellos, hasta llegar a: circuito abierto, se confirma haciendo clic sobre la palabra confirma.
- ◆ Adicionalmente existe la opción para que el PAC, automáticamente deje de tomar datos, **pero no detenga la programación de eventos**. Después de confirmar el evento se da clic otra vez en incluir y se escoge

fin de grabación y se da clic sobre la parte del tiempo, aca se programa el tiempo deseado para la adquisición de datos.

- ◆ Por ultimo se da clic en confirma

## ADQUISICION DE DATOS

- ◆ Activando la ventana AQUISICAO, dar clic en Aplicar eventos Mod 1, según el modulo que se este empleando.
- ◆ Se puede dejar como nombre del archivo el que proporciona el software, que siempre es un número, o se puede asignarle el nombre que se quiera para una mejor ubicación del archivo en un futuro.

De esta forma comienza la adquisición de datos de potencial con respecto al tiempo, los cuales pueden ser vistos en tiempo real de adquisición de la siguiente manera:

## GRAFICOS

- ◆ Se da clic en GRAFICOS, y se ubica el tipo de grafico deseado, en esta ocasión se selecciona A\*t
- ◆ La escala elegida para la presentación de los datos debe ser Tipo escala Lineal
- ◆ Ahora se procede a escoger el archivo del cual se quiere observar la grafica, como el procedimiento que se esta realizando es la adquisición del circuito abierto, el archivo que interesa es el de extensión VR1, se escoge el correspondiente archivo asignado a esta extensión.
- ◆ Se da clic a limpiar textos
- ◆ Ahora se ajustan los límites, ajustar limites
- ◆ Por último la visualización de los gráficos se realiza dando clic a tracar grafico

Cuando se observa que el potencial del electrodo de trabajo se hace constante con respecto al tiempo, en ADQUISICAO se finalizan los eventos del modulo con finalizar eventos modulo 1

## **CURVAS DE POLARIZACION (TAFEL)**

Ahora para la realización de las curvas TAFEL, se sigue trabajando en el mismo modulo trabajado anteriormente y se programa de la siguiente manera:

- ◆ Hacer clic en EVENTOS
- ◆ Se verifica en que modulo se va a trabajar.
- ◆ Ahora en el modo potenc se incluye el potencial de corrosión o circuito abierto establecido en la prueba anterior y se confirma.
- ◆ Se da clic en incluir y se incluye una rampa barrido, este valor puede ser arbitrario o se puede aplicar el recomendado por la norma, se deber tener en cuenta las unidades con las cuales trabaja el equipo para evitar datos erróneos. Se da clic en confirma.
- ◆ Ahora se incluye el potencial hasta el cual se quiere que se haga el barrido.

Si se desea realizar una curva anódica el valor del potencial de barrido debe ser negativo, si al contrario se desea hacer una curva catódica el potencial incluido debe ser positivo.

La curva se puede realizar por aparte tanto catódica como anódico, o por el contrario una sola curva, para este caso después de aplicar el potencial de llegada de la curva, se aplica el mismo potencial, pero en el otro sentido de tal forma que la curva sea revertida.

Para la visualización de la grafica en tiempo real, se debe seguir los pasos mencionado anteriormente, pero en esta ocasión en el tipo de grafico se ubica A\*A y en la selección de de archivos sel. Archivos, se da clic en archivos de

extensión VR1 e IC1, los cuales corresponde al voltaje y la corriente leída en la prueba.

El resto del procedimiento es igual al anterior.

Cuando se haya llegado a los potenciales programados, se da clic en finalizar eventos

## MANEJO DE DATOS

El análisis de los datos, se desarrolla de la siguiente manera:

- ◆ Se sale del programa PAC
- ◆ Se hace clic en el otro icono de acceso directo que se encuentra en el escritorio
- ◆ Ahora se da clic en DISCO / ARQ
- ◆ Luego clic a carregar archivo y se escribe el nombre del archivo con el cual se desarrollo la prueba
- ◆ En una ventana nueva aparecerán los respectivos archivos con sus respectivas extensiones VR1, IC1 e VC1,
- ◆ Se cargan los archivos correspondientes a VR1 e IC1, que son los que interesan para este caso
- ◆ Ahora se da clic a calcular Log (I/A), y luego clic sobre el archivo con extensión IC1,
- ◆ Aparecerá una nueva ventana en la cual pide que se digite el valor del área usada para que el mismo PAC, haga el calculo de la densidad de corriente
- ◆ Por último se da clic sobre Transformar en ASCII, y se seleccionan los archivos previamente cargados, es decir el VR1 y el nuevo IC1 que generó el paso anterior, en este proceso aparecerá una nueva ventana en la cual a cada uno de los archivos pide que se le asignemos una

máscara para su posterior ubicación en la carpeta de la PC, con nombre PAC.

- ◆ Se sale nuevamente del PAC
- ◆ Se abre Excel
- ◆ Se busca la carpeta en la cual se guardan los archivos del PAC C://PAC
- ◆ Se cambia el tipo de archivo en la ventana de Excel, se seleccionan todos los archivos y de esta forma se encuentra el archivo que se guardo previamente convertido al formato ASCII
- ◆ Este manejo de datos se realiza para cualquier ensayo desarrollado en el equipo, es decir se cargan los archivos deseados, ya sea VR, IC o VC, y se le hace el mismo manejo que los mencionados anteriormente.

## **PRUEBAS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO**

Luego de obtener el resultado de la curva de polarización Potenciodinámica, se inician las pruebas de permeación de hidrógeno.

En esta parte se debe especificar cual de los dos compartimientos de la celda corresponde a la celda de **generación** y cual a la celda de **detección**, para su correspondiente proceso de permeación.

Esta prueba se realiza en las siguientes etapas:

### **ETAPA DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO**

Se determina como se especificó en las etapas anteriores, se determina el potencial de circuito abierto ( $E_o$ ), en el compartimiento de generación, que es el potencial medido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

### **ETAPA DE DESGASIFICACIÓN**

- ◆ Activando en la ventana EVENTOS al modulo 1 en el modo potenc (potenciostato).

- ◆ Se da clic en incluir y en potencial constante se da el valor obtenido como el potencial de **circuito abierto** o **de reposo** de la etapa anterior.
- ◆ Se confirman los eventos
- ◆ Ahora en la ventana AQUISICAO se aplican los eventos por medio de aplicar eventos modulo 1.

Tal como en la etapa de determinación del potencial de corrosión, se puede visualizar el comportamiento del ensayo en tiempo real, pero ahora con la diferencia que el archivo seleccionado será el de extensión IC1.

## ETAPA DE HIDROGENACIÓN

- ◆ Se aplica en la ventana EVENTOS al modulo 2 en modo potenc (potenciostato)
- ◆ Se da incluir y se selecciona potencial constante, donde se digita el valor del potencial de generación de Hidrógeno previamente hallado.
- ◆ Se confirma eventos
- ◆ Ahora en la ventana de AQUISIOCAO se da clic en aplicar eventos Mod 2 y se le asigna el nombre deseado, o se deja el asignado por el PAC.
- ◆ Para la visualización de los resultados en tiempo real, simplemente se da clic en la ventana GRAFICO y después en tracar grafico, no se requiere volver a seleccionar el archivo por que el software todavía está aplicando la etapa anterior entonces conserva el archivo.
- ◆ Para finalizar la adquisición de datos se da clic en AQUISICAO y finalizar eventos módulos activos.

## MODO GALVANOSTATICO

Si el proceso que se quiere aplicar es el del método Galvanostático, se verifica que el modo sea galvan (galvanostático), y en incluir, se incluye corrente constante el valor de la corriente de generación; el resto de procedimientos es igual al anterior.

Para verificar que el modo en el que este trabajando el equipo sea el correcto, se puede revisar siguiendo los siguientes pasos en la ventana del menú principal:

- ✓ AQUISICAO
  - MODO MODULO 1 / 2
  - POTENCIOSTÁTICO o GALVANOSTATICO

## ANEXO B DIAGRAMA DE POURBAIX DEL SISTEMA Ti – H<sub>2</sub>O

