

**DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE HIDRÓGENO EN TiO₂ FORMADO
SOBRE Ti6Al4V A PARTIR DEL CONCEPTO DE IMPEDANCIA DE WARBURG**

JUAN CAMILO ARAQUE CASTRO

JULIAN ANDRÉS VILLABONA CASTILLO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2011

**DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE HIDRÓGENO EN TiO₂ FORMADO
SOBRE Ti6Al4V A PARTIR DEL CONCEPTO DE IMPEDANCIA DE WARBURG**

JUAN CAMILO ARAQUE CASTRO

JULIAN ANDRÉS VILLABONA CASTILLO

Tesis de grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico

DIRECTOR:

DARÍO YESID PENA BALLESTEROS

Ingeniero Metalúrgico, PhD

CO-DIRECTOR:

HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN, UNAL-Medellín

Ingeniero Metalúrgico, Dr. en Ing. Qca

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN

BUCARAMANGA

2011

*A Dios y la Virgen Santísima por darme la salud, el valor y todo lo
que me rodea para afrontar este desafío.*

*A mis padres por darme la vida, por creer en mí y ante todo, por
darme su amor y apoyo incondicional durante este camino y así
alcanzar mi meta.*

A mis hermanos que estuvieron siempre a mi lado.

*A mis amigos y colegas, que además de brindarme su apoyo, también
me dieron alegrías y tristezas.*

A mí, porque sin mi esfuerzo nada de esto sería posible.

Juan Camilo Araque Castro

*A Dios por ser el motor de mi vida
y quien me inspira a ser mejor cada día.*

*A Mis Padres que con su esfuerzo y dedicación lograron formar la
persona que soy.*

*A todas aquellas personas que han aportado un granito de arena
para que mi vida sea mejor.*

Julián Andrés Villabona Castillo

Agradecimientos

Mis agradecimientos a

La Universidad Industrial de Santander, a la escuela de Ingeniería Metalúrgica por permitirme formarme como ingeniero y desarrollarme como persona íntegra e investigativa.

Mis directores, profesor Darío, profesor Hugo y profesor Custodio, quienes además de orientarme durante la investigación, me ofrecieron su conocimiento, confianza, amistad y apoyo en todo momento para enfrentar los desafíos venideros.

Al grupo de investigaciones en corrosión, por prestarme sus instalaciones tanto para el desarrollo del proyecto como mi desarrollo humano y social.

A mis compañeras magister del grupo de investigación, gracias por su orientación y guía, su calidez y paciencia, gracias por los buenos momentos.

A mis compañeros de la universidad con los que me forme y ahora son colegas, con los que compartimos muchos momentos memorables y que siempre serán recordados.

Juan Camilo Araque Castro

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, por darme la oportunidad de realizar mi trabajo de grado bajo su dirección.

Al profesor Custodio Vásquez Quintero, por ser un apoyo académico.

A Hugo Armando Estupiñán por su acertada codirección.

A Juan Camilo Araque Castro por su trabajo y apoyo durante este tiempo.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, y a todos los que hacen parte de este, por sus aportes y consejos.

Julián Andrés Villabona Castillo

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	20
1. ESTADO DEL ARTE	21
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	36
2.1 <i>ETAPA I: Revisión bibliográfica</i>	36
2.2 <i>ETAPA II:Adquisición de materiales y reactivos.....</i>	36
2.3 <i>ETAPA III:Anodizado bajo condiciones galvanostáticas</i>	39
2.4 <i>ETAPA IV: Permeación de hidrógeno.....</i>	42
2.5 <i>ETAPA V:Evaluación a partir del concepto de impedancia de Warburg.....</i>	44
2.6 <i>ETAPA VI:Análisis de resultados y conclusiones.....</i>	44
3. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	45
3.1 <i>ETAPA II – Actividad 2.3 Caracterización de la aleación Ti6Al4V.....</i>	45
3.2 <i>ETAPA III – Actividad 3.2 Anodizado galvanostático.....</i>	46
3.3 <i>ETAPA III - Actividad 3.3 Mediciones de AFM y SEM.....</i>	49
3.4 <i>ETAPA IV - Actividad 4.1 Polarización Catódica.....</i>	54
3.5 <i>ETAPA IV - Actividad 4.2. Ensayos de permeación de hidrógeno.....</i>	56
3.6 <i>ETAPA V - Actividad 5.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE</i>	58
CONCLUSIONES.....	65
BIBLIOGRAFIA.....	66
ANEXOS.....	74

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Espesores y porcentajes de fósforo obtenidos en los recubrimientos. Fuente: Autores.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 2. Valores de Rugosidad RMS y Rugosidad Promedio Ra. Fuente: Autores.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 3. Coeficientes de difusión para el hidrógeno en TiO₂ formado en solución 0.3 M H₃PO₄. Fuente: Autores.</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 4. Valores de solubilidad y permeabilidad para el hidrógeno en TiO₂ formado en solución 0.3 M H₃PO₄. Fuente: Autores.</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 5. Relación de parámetros de permeación para el hidrógeno en láminas de Ti6Al4V anodizadas con TiO₂ en solución 0.3 M H₃PO₄. Fuente: Autores.</i>	<i>63</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 Organigrama para la Metodología Experimental. Fuente: Autores.</i>	37
<i>Figura 2. (a) Dimensiones para corte de la probeta y (b) barra de Ti6Al4V (derecha) y probeta de Ti6Al4V, pulida hasta superficie tipo espejo. Fuente: Autores.</i>	38
<i>Figura 3. Equipo Baño Ultrasónico. Fuente: Autores.</i>	39
<i>Figura 4. Montaje celda para anodizado. Fuente: Autores.</i>	40
<i>Figura 5. Montaje para anodizado galvanostático. Fuente: Autores.</i>	41
<i>Figura 6. Equipo Veeco di CP-II del GOTS, UIS, utilizado para mediciones de AFM. Fuente: Autores.</i>	41
<i>Figura 7. (a) Montaje para polarización catódica. (b) Bi-potenciostato ACM Gill AC BI-STAT. Fuente: Autores.</i>	42
<i>Figura 8. Montaje para ensayos de permeación de hidrógeno. Fuente: Autores.</i>	43
<i>Figura 9. Micrografías de la aleación Ti6Al4V, 1000x. (a) Micrografía de textura. (b) Micrografía de contraste de fases. Fuente: Autores. Tomadas en el GOTS, UIS.</i>	45
<i>Figura 10. Probeta anodizada a 10 mA/cm². Fuente: Autores.</i>	46
<i>Figura 11. Generación de burbujas de oxígeno durante el proceso de anodizado galvanostático. Fuente: Autores.</i>	47
<i>Figura 12. Curva Voltaje vs Tiempo de anodizado para las diferentes densidades de corriente. Fuente: Autores.</i>	48
<i>Figura 13. Relación de los picos de voltaje alcanzados con los espesores obtenidos para cada valor de densidad de corriente de anodizado. Fuente: Autores.</i>	49
<i>Figura 14. Micrografía SEM de la sección transversal para la probeta anodizada a 10 mA/cm² en solución 0.3 M H₃PO₄. Fuente: Autores.</i>	50
<i>Figura 15. Micrografías AFM para las probetas anodizadas a las diferentes densidades de corriente. (a) 10 mA/cm², (b) 20 mA/cm² y (c) 35 mA/cm². Fuente: Autores.</i>	52
<i>Figura 16. Micrografías SEM y análisis EDS para las probetas anodizadas en solución 0.3 M H₃PO₄: (a) 10 mA/cm², (b) 20 mA/cm² y (c) 35 mA/cm². Fuente: Autores.</i>	53
<i>Figura 17. Curva de polarización potenciodinámica para la probeta sin anodizar de Ti6Al4V. Fuente: Autores.</i>	55

<i>Figura 18. Curvas de permeación de hidrógeno obtenidas para las diferentes densidades de corriente de anodizado. Fuente: Autores.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 19. Representación esquemática para el proceso de permeación de hidrógeno en TiO₂ sobre Ti6Al4V. Fuente: Autores.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 20. Diagramas de (a) Nyquist, (b) y (c) Bode obtenidos para las probetas anodizadas a 10,20 y 35 mA/cm², experimentales (punteada) y simulados (continúa). Fuente: Autores.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 21. Modelo del Circuito equivalente eléctrico propuesto para la representación del comportamiento de la difusión del hidrógeno en láminas de Ti6Al4V anodizadas con TiO₂ en solución 0.3 M H₃PO₄.</i>	<i>60</i>

LISTA DE ANEXOS

<i>ANEXO A</i>	<i>74</i>
----------------------	-----------

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE HIDRÓGENO EN TiO_2 FORMADO SOBRE Ti6Al4V A PARTIR DEL CONCEPTO DE IMPEDANCIA DE WARBURG*.

AUTORES: ARAQUE C. Juan Camilo**, VILLABONA C. Julián Andrés**

PALABRAS CLAVE: Ti6Al4V , Crecimiento galvanostático, TiO_2 , Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Solubilidad de hidrógeno.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se obtuvieron películas anódicas porosas de TiO_2 sobre una aleación Ti6Al4V mediante crecimiento galvanostático para valores de densidades de corriente de 10, 20 y 35 mA/cm^2 en una solución 0.3 M H_3PO_4 . La morfología superficial de las películas fue analizada mediante SEM y AFM. Un aumento en la densidad de corriente genera superficies más homogéneas y poros más redondeados y de menor tamaño.

La caracterización composicional fue realizada mediante EDS, donde se observó especies fosfatadas incorporadas a la película porosa, además de la influencia de la cantidad de fósforo sobre el voltaje de rompimiento dieléctrico y su efecto como inhibidor en la disolución del óxido.

Para determinar la solubilidad del hidrógeno se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE, en una solución 0.5 M NaOH, de las cuales se modelaron los circuitos eléctricos equivalentes que representan la fenomenología del proceso. Luego, se calculó el coeficiente de difusión de hidrógeno para cada valor de densidad de corriente a partir de la impedancia de Warburg simulada. Los valores encontrados están dentro del rango de 10^{-21} y 10^{-20} .

Los resultados mostraron que un mayor espesor de película depositada conlleva a una mayor solubilidad de hidrógeno y menor permeabilidad. Esto indica que hay atrapamiento de hidrógeno en el recubrimiento, incluso, si no hay suficiente hidrógeno para la formación de hidruros, estas cantidades pueden causar deterioro del recubrimiento y una posterior falla del material.

* Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: PhD.Darío Y. Peña Ballesteros. Co-director:Dr. en Ingeniería Química. Hugo Armando Estupiñan, UNAL-Medellín.

SUMMARY

TITLE: DETERMINATION OF THE SOLUBILITY OF HYDROGEN IN TiO₂ FORMED ON Ti6Al4V FROM WARBURG IMPEDANCE CONCEPT*.

AUTHORS: ARAQUE C. Juan Camilo**, VILLABONA C. Julián Andrés**

KEYWORDS: Ti6Al4V, Galvanostatic Growth, TiO₂, EIS, Hydrogen solubility.

DESCRIPTION:

In this work, anodic porous films of TiO₂ were obtained on a Ti6Al4V alloy by galvanostatic growth for values of current densities of 10, 20 and 35 mA/cm² in a solution 0.3 M H₃PO₄. The surface morphology of the films was analyzed by SEM and AFM. An increase in current density generates more homogeneous surfaces and more rounded and smaller pores.

The compositional characterization was performed by EDS, where phosphate species was observed incorporated into the porous film, as well as the influence of phosphorus on the dielectric breakdown voltage and its effect in inhibiting the dissolution of the oxide.

To determine the solubility of hydrogen, electrochemical impedance spectroscopy, EIS, were tested in 0.5 M NaOH solution, which was simulate an equivalent electrical circuits representing the phenomenology of the process. Then, the hydrogen diffusion coefficient was calculated for each value of current density. The values are within the range of 10⁻²¹ and 10⁻²⁰.

The results showed that a thicker deposited film leads to higher solubility of hydrogen and lower permeability. This indicates that trapping of hydrogen is present in the coating, even if there is not enough hydrogen to form hydrides, these amounts can cause deterioration of the coating and subsequent material failure.

*Graduation Project

** Faculty of Physical and Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering. Project Director: PhD. Dario Y. Peña Ballesteros. Project Co-director: PhD in Chemical Engineering. Hugo Armando Estupiñan, UNAL-Medellín.

INTRODUCCIÓN

Debido a la excelente combinación de una alta resistencia/peso y el comportamiento a la corrosión, las aleaciones de titanio han demostrado ser materiales técnicamente rentables y superiores para una amplia variedad de aplicaciones aeroespaciales, marinas, biomédicas, comerciales, entre otras [1].

Las industrias de procesamiento de metales, productos químicos y petroquímicos han experimentado nuevos e inesperados problemas de fragilización por hidrógeno durante muchos años [2]. En el ámbito de los biomateriales el titanio comercialmente puro y sus aleaciones son conocidos por su uso en aplicaciones médicas debido a su buena resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y bioactividad en el cuerpo humano. La corrosión puede deberse a la presencia de un número de especies corrosivas como iones de hidrógeno (H^+), compuestos de sulfuro (S^{2-}), oxígeno disuelto, radicales libres (O_2 , O^-), y el ión cloruro (Cl^-), que resultan en el rompimiento de la superficie y por consiguiente reacciones adversas [3].

En muchas de estas aplicaciones tecnológicas, esta aleación es expuesta a ambientes generadores de hidrógeno, que causan graves daños debido a la susceptibilidad de las aleaciones de titanio a la fragilización por hidrógeno [4-10].

La degradación del material puede ser causada por hidruros, que requieren menos energía para la fractura en comparación con el metal. Sin embargo, aunque los estudios de microscopía electrónica sugieren una deformación plástica de los hidruros, su presencia lleva a la completa pérdida de ductilidad al alcanzar una concentración crítica de hidrógeno. Entonces, un agrietamiento retardado por hidruro, mecanismo de crecimiento sub-crítico de grietas, puede ocurrir propagando la grieta de manera discontinua. Un ciclo de crecimiento de grieta completa incluye esfuerzos directos de difusión del hidrógeno hacia la punta de la

grieta, formación del hidruro y fractura [11]. En el caso de fragilización por hidrógeno cuando no se forman hidruros [12], se han propuesto varios mecanismos como lo son la descohesión mejorada por hidrógeno, plasticidad localizada mejorada por hidrógeno, deslizamiento localizado inducido por adsorción y presurización de hidrógeno. En el primer caso el hidrógeno reduce la resistencia cohesiva de la red y promueve clivaje, en el segundo, altera el comportamiento de deformación plástica del material al aumentar la movilidad de las dislocaciones, el tercer mecanismo es una combinación de los dos anteriores debido a que el hidrógeno debilita los enlaces interatómicos pero el crecimiento de la grieta ocurre por plasticidad localizada, el hidrógeno adsorbido en la primera y segunda capa atómica en la punta de la grieta debilita los enlaces interatómicos y de esta manera facilita el movimiento de la dislocación desde la punta, para el último caso, el desarrollo de una presión de hidrógeno local en la interface de la partícula puede reducir los esfuerzos requeridos para formar vacíos o aumentar su velocidad de crecimiento [11].

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 la formación de hidruros de titanio, dando como resultado la degradación de las propiedades mecánicas [13]. Por lo general una pequeña cantidad de hidrógeno es suficiente para causar fallos debido a su capacidad de magnificar el efecto mediante la migración a regiones de altos esfuerzos triaxiales [14].

Este trabajo de investigación centra su objetivo en la búsqueda de una relación entre el coeficiente de difusión, la solubilidad y la permeación de hidrógeno en películas de TiO_2 crecidas anódicamente sobre $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ y su posible efecto en el deterioro de las propiedades de la película depositada.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar la solubilidad de hidrógeno en TiO_2 formado sobre $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ a partir del concepto de impedancia de Warburg.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar el coeficiente de difusión del Hidrógeno en la capa de TiO_2 crecida anódicamente sobre $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$.

Calcular la solubilidad del Hidrógeno en la capa de TiO_2 crecida anódicamente sobre $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, a partir del concepto de impedancia de Warburg.

1. ESTADO DEL ARTE

1995, J. Pan, D. Thierry y C. Leygraf, estudiaron el comportamiento de la película de óxido pasivo formada sobre titanio, en una solución buffer de fosfato con y sin la adición de H_2O_2 , mediante EIE durante varias semanas. La respuesta de la impedancia, en ausencia de H_2O_2 , indicó una película delgada estable sobre el titanio. Sin embargo, esto cambió con la adición de H_2O_2 a la solución, lo cual se vio reflejado en un cambio significativo en el espectro de la impedancia, que además varió con el tiempo de exposición. La interpretación de los resultados se basa en un modelo de dos capas para la película de óxido, que consiste en una fina capa interior uniforme y homogénea, y una capa exterior porosa. La adición de H_2O_2 en la solución llevó a una disminución significativa en la resistencia a la corrosión del titanio y también a un engrosamiento de la capa exterior porosa. Las observaciones pueden dar una explicación de lo inesperado en el crecimiento de óxido de titanio *in vivo* y la incorporación de iones en la superficie del óxido de titanio del implante [15].

En 1996, J. H. W. deWit and H. J. W. Lenderink, estudiaron el comportamiento pasivo del aluminio mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) con el objetivo de mostrar la importancia y eficacia de esta herramienta al momento de obtener información acerca de los procesos que ocurren en las interfaces y películas [16].

Más tarde, en ese mismo año, J.S. Chen, J. P. Diard, R. Durand, C. Montella, aplicaron la técnica EIE a la absorción y difusión de hidrógeno en películas metálicas delgadas bajo condiciones restringidas de difusión cuando se usa un potencial o una perturbación de voltaje sinusoidal como señal de entrada, esto se desarrolló en dos geometrías distintas de electrodos donde asumen la

noformación de hidruros durante la reacción de inserción, un espesor de película constante y además que la reacción de evolución de hidrógeno es despreciable. Con esto demostraron que los resultados obtenidos para pequeños pasos de potencial pueden ser generalizados para grandes pasos de potencial cuando se asume una isoterma de inserción de Langmuir y un coeficiente de difusión constante [17].

Tiempo después, Tae-Hyun Yang and Su-IL Pyun, estudiaron la influencia de las fases de hidruros formados en el electrodo de Pd sobre la reacción de absorción de hidrógeno (HAR) y la difusión dentro y a través del electrodo en solución NaOH 0.1M utilizando las técnicas de impedancia, potencial a circuito abierto y corrientes transitorias. Para determinar los elementos del circuito, los parámetros de HAR y difusión están en función del sobre-potencial, los espectros de Impedancia se analizaron con el método CNLS [18].

En 1996, estos mismos autores, realizaron un estudio de la HAR y la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en electrodos porosos de LaNi_5H_x , fases α y β , en solución KOH 6M mediante el análisis de los espectros ac-impedancia junto con las curvas de polarización cíclica como función del potencial aplicado utilizando la técnica EIE en relación a los hidruros formados en la superficie del electrodo, allí se discutió la transición de la fase $\alpha \rightarrow \beta$ en términos de la dependencia del potencial aplicado de la Resistencia de Transferencia de Carga, R_{ct} , para la HAR [19].

Tae-Hyun Yang, Su-IL Pyun, 1996, investigaron la reacción de absorción de hidrógeno (HAR) en, y la reacción de evolución de hidrógeno (HER) desde, electrodos laminares de paladio en solución 0.1 M de NaOH mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. La admitancia farádica generalizada para la HAR indirecta en, y la HER desde electrodos metálicos laminares, bajo condiciones impermeables de frontera, fue derivada con base en la aproximación cinética de Lim y Pyun para la HAR y la HER. El espectro

de impedancia fue analizado utilizando el método de mínimos cuadrados complejos no lineales (CNLS) aplicado a la admitancia farádica derivada. También calcularon el espectro de impedancia teórico con diferentes parámetros cinéticos para la HAR y la HER, con el fin de caracterizar la influencia de cada parámetro cinético sobre el cambio en el espectro de impedancia en el electrodo laminar de Pd [20].

T. Casanova y J. Crousier, en 1996, estudiaron el efecto de la permeación de hidrógeno a través de una capa de óxido de Pd en el lado de salida para una membrana de hierro, usando la celda Devanathan para permeación. La capa pasiva formada sobre el lado de salida, solución desaireada de NaOH, fue perfectamente estable incluso para largos periodos de permeación de hidrógeno. Estos resultados mostraron que la transferencia de carga toma lugar en la interface hierro/óxido de hierro. El trabajo preliminar sobre el hierro sin capa de óxido mostró la formación electroquímica y la reducción de una capa pasiva en el hierro. Durante la evolución del hidrógeno, la capa de óxido de hierro en el lado de entrada se redujo rápidamente en dos fases, según el estudio anterior. La reducción de dos pasos fue mostrada por modificaciones de las corrientes de permeación que dependen de la eficacia del efecto barrera de los óxidos [21].

En 1997, Andrzej Lasia, presentó un modelo general para electrodos porosos en presencia de un gradiente de concentración. Válido para reacciones cuasi-reversibles en condiciones de longitud finita de poro. Presentó las soluciones numéricas para corriente directa en condiciones de estado estacionario, y para el comportamiento de impedancia de corriente alterna. Además aplicó el método a la reacción de evolución de hidrógeno (HER) sobre electrodos porosos, y encontró que las bajas pendientes de Tafel, predichas teóricamente para valores grandes del módulo de Thiele, no se pueden obtener en la práctica, debido a que la formación de burbujas no permite la realización de las presiones de hidrógeno lo suficientemente grande en los poros. [22].

Más tarde, Lasia desarrolló ciertas ecuaciones que describen la distribución de hidrógeno en poros y observó el efecto de su acumulación en la corriente. Los resultados indicaron, que al asumir poros muy estrechos y electrodos extremadamente activos, se puede obtener una baja pendiente de Tafel de aprox. 47 mV dec^{-1} . Sin embargo, tal efecto se observó en materiales de electrodos muy activos y solamente a muy bajos sobrepotenciales, antes de que las burbujas fueran formadas. Encontró que el potencial y los gradientes de concentración en poros dependen de un parámetro que los relaciona. La concentración del hidrógeno disuelto se incrementa en los poros y, a mayores potenciales negativos y/o en electrodos activos, puede exceder la solubilidad del hidrógeno, causando la formación de burbujas [23].

D.S. dos Santos, P.E.V. de Miranda, 1998, sometieron aleaciones amorfas, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ y $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, a pruebas electroquímicas de permeación de hidrógeno, bajo condiciones de carga catódica, que resultaron en una elevada fugacidad del hidrógeno. Usaron dos técnicas: doble-potenciostática y paso potenciostático. La principal diferencia entre estas técnicas es la forma resultante del perfil de concentración de hidrógeno a través del espesor de la muestra. Las curvas de permeación de hidrógeno para las muestras de $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, para ambas técnicas, fueron idénticas a las curvas teóricas. En cambio, las curvas para las muestras de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$, se desviaron de las teóricas. Estas desviaciones son atribuidas a la formación de una fase hidruro debido a la alta fugacidad del hidrógeno impuesta durante la carga catódica. Calcularon también la difusividad del hidrógeno en el hidruro formado en la aleación metálica amorfa $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$, se obtuvo un valor de $5.7 \pm 0.3 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, además el espesor de la capa de hidruro, formada durante la prueba doble-potenciostática, para un nivel de carga catódica de -2000 mV/SCE , fue de $18.9 \pm 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ [24].

Yongjun Leng, Jianqing Zhang, Shaoan Cheng, Chu'nian Cao and Zishuang Ye, 1998, propusieron un modelo matemático para la interpretación de la técnica EIE para un sistema de electrodo de hidruro metálico en donde solamente se consideró

la impedancia de la difusión del hidrógeno atómico desde el centro del hidrógeno almacenado en la aleación a la interface electrodo/electrolito [25].

C. Montella, 1999, realiza una revisión en la cual propone completar y unificar las formulaciones matemáticas que figuran en documentos enfocados en la inserción de hidrógeno en metales y aleaciones que utilizan los métodos de corriente alterna y voltaje alterno, teniendo en cuenta las membranas en celdas de permeación y electrodos con condiciones de frontera impermeables. Además discute la posible dependencia del coeficiente de difusión de la concentración de hidrógeno tomando en cuenta la influencia del tipo de condición de frontera (permeable o impermeable) en la difusión [26].

Meilun Shi, Zhiyuan Chen, Jian Sun, 1999, determinaron el coeficiente de difusividad del cloruro en hormigón mediante EIE. En este estudio se resaltó la importancia de la técnica de impedancia como una poderosa herramienta a la hora de obtener resultados acordes a los reportados en la literatura, en este caso el hormigón, la ventaja del método reside en su sencillez y reproducibilidad. A partir de la Impedancia de Warburg, Z_w , se calcula el coeficiente de difusión para el cloruro tomando como condición especial una reacción electroquímica ideal no-polarizable [27].

En 1999, P. Bruzzoni, R.M. Carranza, J.R. Collet Lacoste, E.A. Crespo, desarrollaron una nueva función de transferencia para la permeación electroquímica de hidrógeno a través de membranas metálicas, además, obtuvieron su expresión analítica mediante un modelo que incluye procesos de superficie y difusión. Mediante la combinación de la técnica EIE con la permeación electroquímica de hidrógeno, midieron esta función de transferencia experimentalmente para membranas de hierro, cubiertas con una capa delgada de Pd electrodepositado, en el lado de salida, inmersos tanto en medio ácido como medio alcalino en la celda de entrada. Mediante el ajuste del modelo a los resultados experimentales obtuvieron un valor de coeficiente de difusión

dehidrógeno en el hierro de $9.6 \pm 0.6 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, independiente tanto del espesor de la membrana como del pH de la solución en el lado de entrada, valores acordes a los obtenidos por otros autores mediante diferentes técnicas. Demostraron que la película de óxido formada sobre el hierro en el lado de salida de la membrana, retrasa el transporte de hidrógeno y que la delgada capa de Pd evita la formación de esta película sin retrasos significativos. La determinación de la función de transferencia permitió obtener información relevante acerca de los mecanismos electroquímicos de descarga de hidrógeno sobre superficies metálicas [28].

C. Azevedo, P.S.A. Bezerra, F. Esteves, C.J.B.M. Joia, O.R. Mattos, 1999, caracterizaron el proceso de corrosión del H_2S sobre acero, mediante medidas de impedancia, pérdida de peso y pruebas de permeación de hidrógeno. Usaron la celda clásica, en la cual la membrana de acero separa dos soluciones electrolíticas, observaron que el hidrógeno que difunde a través del acero es totalmente controlado por reacciones anódicas que ocurren en la interfaz acero/ H_2S . Utilizaron soluciones con diferentes grados de agresividad, esto para definir la corriente máxima de permeación aceptable para evitar la nucleación y propagación de grietas. A partir de estas pruebas, desarrollaron un modelo para monitorear la fractura inducida por hidrógeno (HIC) en plantas industriales [29].

En 2001, C. Montella, obtuvo una expresión teórica de la impedancia del electrodo relacionado con el mecanismo de inserción de reacción indirecta (en dos etapas), una etapa intermedia de electroadsorción en la superficie del metal seguido de una etapa de absorción química (disolución) en la sub-superficie del metal, la cual es comparada con el mecanismo de inserción directa (una etapa) basado en parámetros adimensionales, condiciones para la determinación de la concentración de hidrógeno, coeficiente de difusión y parámetros cinéticos [30].

En el año 2001, Xianxia Yuan y Naixin Xu, determinaron el coeficiente de difusión en un electrodo de hidruro metálico, $\text{Mn}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$, a varias

profundidades de descarga (DOD) a temperatura ambiente y con un 50% DOD avarias temperaturas, esto ha sido evaluado mediante la Impedancia de Warburg Modificada [31], en la cual, debido a los efectos de porosidad o efectos de geometría fractal, utiliza una fórmula modificada de la Impedancia de Warburg propuesta por R. Cabanel y colaboradores [32].

D. F. Teter, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum, 2001, estudiaron los efectos del hidrógeno sobre la deformación y fractura de aleación β -titanio. Ensayos de propiedades mecánicas mostraron que el hidrógeno soluto reduce la resistencia a la fluencia de los especímenes dúctiles y disminuye el esfuerzo de fractura de los frágiles. Para identificar el mecanismo operativo, llevaron a cabo una serie de experimentos para probar la aplicabilidad del mecanismo de esfuerzo inducido por hidruros (stress-induced hydride mechanism), el mecanismo de plasticidad mejorada por hidrógeno (hydrogen-enhanced plasticity mechanism), y el mecanismo de descohesión de fragilización por hidrógeno (decohesion mechanism of hydrogen embrittlement). Los resultados mostraron que los hidruros no estaban asociados con el proceso de fractura, lo que indicó que el mecanismo de esfuerzo inducido por hidruros no fue responsable de la transición dúctil-frágil. Experimentos *in situ*, mostraron que el hidrógeno mejoró la movilidad de las dislocaciones, tanto en aleaciones cargadas como descargadas de hidrógeno, por esta razón, el mecanismo plasticidad localizada mejorada por hidrógeno no cuenta en el comportamiento observado. Sin embargo, los resultados experimentales son consistentes con el mecanismo de descohesión de fragilización por hidrógeno [33].

C. Hitz, A. Lasia, 2002, aplicaron la técnica de pulso galvanostático para estudiar la cinética de la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Desarrollaron un modelo matemático y un procedimiento numérico que permite la aproximación de las curvas potencial-tiempo y la determinación de las constantes de velocidad para las reacciones Volmer y Heyrovsky. Luego el modelo fue aplicado para evaluar la HER, en electrodos de Ni policristalinos y porosos, en solución alcalina. Los resultados obtenidos están en concordancia con aquellos determinados

mediante potencial a circuito abierto y espectroscopia de impedancia combinada con curvas Tafel [34].

C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, 2002, midieron las funciones de transferencias entre las corrientes de entrada y salida y el potencial, en una membrana de Pd permeable a hidrógeno, en los modos potencioestático y galvanostático en el lado de salida. La función de transferencia de la densidad de corriente, en modo de entrada potencioestática y, probablemente, la función de transferencia del potencial, en modo de salida galvanostática, son insensibles a los procesos de superficie y solamente la impedancia entrante es influenciada por la transferencia de carga en la interface de entrada. Medidas simultáneas de impedancia y funciones de transferencia en el lado de entrada, inserción de hidrógeno (proceso superficial) y difusión, pueden ser caracterizadas mediante técnicas de funciones de transferencia de permeación. Los parámetros obtenidos mediante la técnica de función de transferencia de permeación, están acordes a los determinados a través de medidas de impedancia electroquímica clásicas [35].

J. Navarro-Laboulais, J.J. García-Jareño, F. Vicente, 2002, aplicaron una expresión más general de la impedancia para un disco electrodo incrustado en una superficie aislada, desarrollado por Fleischmann and Pons [36], para así deducir la impedancia de Warburg y poder aplicar las transformaciones de Kramers-Kronig. También dedujeron una expresión para la resistencia a la transferencia de masa y la frecuencia a la cual Warburg no representa de manera adecuada la impedancia para un disco [37].

En 2003, Yan-hui Xu, Guo-rong He, Xiao-lin Wang, investigaron la cinética de la reacción de evolución de hidrógeno (HER), en un electrodo AB_5 en solución KOH 7M usando las técnicas de Polarización Lineal, Voltametría Cíclica y EIE. De la polarización encontraron que la reacción electroquímica es la etapa limitante para el proceso de absorción-desorción de hidrógeno en la aleación [38].

M.A.S. Oliveira, A.K. Vieira, M. Massi, 2003, depositaron películas de carbono en una aleación Ti6Al4V, con el fin de evaluar su comportamiento en una solución acuosa NaCl 0.5 M mediante pruebas potenciodinámicas de corrosión y EIE. Los resultados de las pruebas mostraron que las películas depositadas en una atmosfera con mezcla argón/metano (DLC) brindan una mayor protección contra la corrosión que las depositadas en una atmosfera Argón/Hidrógeno (a-C:H), ya que la rugosidad de las superficies cubiertas con la mezcla DLC es menor y su impedancia es mayor [39].

En 2005, B.E. Castro, R.H. Milocco, presentaron una prueba para determinar si un modelo complejo, que incluye procesos de adsorción e intercalación de especies electroactivas, es teóricamente identificable y diferenciable. Además, propusieron un algoritmo para la identificación práctica de los parámetros del modelo en términos de datos experimentales afectados por incertidumbres. Todo el procedimiento se aplica al análisis de la identificación teórica y práctica de la evolución de hidrógeno y la absorción en electrodos de acero [40].

En 2006, F. Vigier, R. Jurczakowski, A. Lasia, determinaron la isoterma de absorción y compararon el coeficiente de difusión de hidrógeno en una aleación Pd₈₁Pt₁₉, obtenido mediante técnicas de permeación con impedancia en el modo transmisivo, reflectivo y corriente directa bajo condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. Los resultados de la determinación del coeficiente de difusión de hidrógeno utilizando técnicas de permeación indicaron que se debe realizar un análisis de toda la curva de permeación, porque a veces aparecen desviaciones de la forma teórica y el uso de los métodos Time-Lag puede conducir a graves errores [41].

En 2006, Andrzej Lasia, realiza un estudio de los efectos, hasta el momento no considerados en la literatura, tales como la influencia en paralelo del hidrógeno UPD (UnderpotentialDeposition), la influencia de la formación de hidrógeno en solución a sobrepotenciales positivos, las consecuencias de elegir

ciertos parámetros, etc., sobre la reacción de absorción de hidrógeno, más específicamente, en los espectros de impedancia, tomando como referencia el sistema Pd-H, y considerando los dos mecanismos para la reacción de absorción de hidrógeno (directo e indirecto) [42].

Liangshun Luo, Yanqing Su, Jingjie Guo, Hengzhi Fu, 2006, investigaron el uso de hidrógeno como un elemento temporal en las aleaciones de titanio, debido a su atractivo para mejorar la capacidad de procesamiento, y también para la modificación de la microestructura, y por lo tanto la mejora en las propiedades mecánicas finales. Mediante el uso de microscopía óptica, DRX y TEM, analizaron las microestructuras, fases y transformaciones de fase en las muestras de la aleación Ti6Al4V, con 0.1, 0.3 y 0.5 wt. % de hidrógeno. Se mostró que hay placas de hidruro de titanio- δ FCC, precipitado en las muestras que contienen hidrógeno 0.302 y 0.490 wt. %. Simultáneamente, se encontró masa ortorrómbica de martensita α'' en las muestras, al igual que el hidruro- δ . Presentaron también, un mecanismo de transformación eutectoide desde β_H a hidruro- δ y α , basado en la teoría de transformación por difusión [43].

L. Yan, S. Ramamurthy, J.J. Noel, D.W. Shoesmith, 2006, estudiaron la absorción de hidrógeno en titanio- α comercialmente puro (grado 2), sobre superficies libres de óxido ($\text{pH} \leq 3$) a 25°C , bajo condiciones tanto potenciostáticas como galvanostáticas. Se encontró, que la velocidad de absorción de hidrógeno fue extremadamente rápida en las superficies libres de óxido, además la formación de hidruros catalizó el proceso de reducción del protón. Una completa cobertura del hidruro sobre la superficie, redujo significativamente la velocidad de absorción de hidrógeno, lo cual es consistente con la disminución conocida en la difusividad del hidrógeno en la fase hidruro. Imágenes SIMS mostraron, que la absorción ocurrió preferencialmente en partículas intermetálicas que contienen hierro, localizadas a lo largo de los límites de grano, dando lugar a la coexistencia de sitios hidrurados catódicamente activos y sitios α -titanio anódicamente activos [44].

S. Skale, V. Dolecek, M. Slemnik, propusieron un modelo alternativo para ajustar el espectro de impedancia electroquímica para recubrimientos de protección. En él se describe la ampliación del semicírculo en el plano complejo, en ausencia de reacciones de corrosión. Además, el elemento infinito de la impedancia de Warburg es representado como aquel que une los elementos existentes en paralelo del capacitor y el resistor de un circuito equivalente eléctrico clásico. El elemento de impedancia de Warburg es el resultado de la segunda ley de Fick en la solución de la ecuación diferencial parcial. El modelo propuesto, y por comparación, el modelo con el elemento de fase constante (CPE), son usados para describir las medidas de EIE del sistema protector de epoxi. El modelo propuesto mostró mejor calidad de ajuste para los datos de EIE en comparación con el modelo con CPE [45].

Más tarde, en 2008, este mismo autor junto con Hugues Duncan, estudiaron la Adsorción/Absorción de hidrógeno en multicapas Pd/Pt(1 1 1) en solución H_2SO_4 y HClO_4 0.1 M mediante voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia, esto lo compararon con el comportamiento electroquímico del Au(1 1 1). Los estudios indicaron que el proceso de adsorción/absorción de hidrógeno es más reversible para Pd/Pt(1 1 1) que para el Au(1 1 1) pero el proceso se desplaza hacia potenciales más negativos en el primer caso [46].

M.H. Martin, A. Lasia, 2008, estudiaron la adsorción y absorción de hidrógeno en depósitos delgados de Pd sobre electrodos de Au, en solución 0.1 M NaOH. Las contribuciones de adsorción y absorción a la carga total de hidrógeno fueron separadas de las isothermas totales para los diferentes espesores depositados. La carga de hidrógeno absorbido creció hasta un valor estable de aprox. $73.5 \mu\text{Ccm}^{-2}$, el cual corresponde a un radio de superficie cubierta por hidrógeno absorbido de 0.36. La carga de hidrógeno absorbido está en concordancia con el valor obtenido de los experimentos de permeación para láminas de 50 μm de Pd, entre potenciales de +100 y +300 mV vs. Electrodo de referencia de hidrógeno (RHE). Los resultados mostraron que la cinética de la sorción de hidrógeno es más

lenta en soluciones alcalinas que en soluciones ácidas, además las isoterms son desplazadas hacia potenciales más negativos [47].

En 2009, R. Vedalakshmi, V. Saraswathy, Ha-Won Song, N. Palaniswamy, desarrollaron una metodología para determinar el coeficiente de difusión del cloruro (D) en estructuras de concreto mediante la técnica EIE a partir del coeficiente de difusión de Warburg (D_{WI}). Además compararon el coeficiente de difusión obtenido mediante EIE con el calculado convencionalmente, llegando a la conclusión de que este último es una “difusividad efectiva aparente” y el primero es una “difusividad efectiva intrínseca”, capaz de medirse de manera no destructiva e incluso incrementan la tortuosidad que al aumentar reducen el D_{WI} retrasa el tiempo de iniciación de la corrosión T_i [48].

V. Madina, I. Azkarate, 2009, realizaron un estudio del efecto del hidrógeno sobre los materiales. Aspectos generales de la interacción entre hidrógeno y materiales, fragilización por hidrógeno, efectos de baja temperatura, idoneidad del material para servicio en hidrógeno y ensayos de materiales, fueron los principales temas considerados por los autores. Como caso particular del efecto del hidrógeno en materiales, consideraron la formación de hidruros sobre aleaciones de titanio. La absorción de hidrógeno y los posibles problemas asociados, deben tenerse en cuenta al considerar el titanio como material candidato para aplicaciones de alta responsabilidad. La sensibilidad de tres diferentes aleaciones de titanio al fenómeno de agrietamiento por esfuerzo asistido por hidrógeno (HydrogenAssisted Stress Cracking phenomena) fue estudiado mediante la técnica de deformación lenta (SlowStrainRateTechnique SSRT). Usaron como medio de prueba agua de mar, el hidrógeno fue producido sobre la superficie de la muestra mediante polarización catódica durante el ensayo. Caracterizaron las muestras metalográficamente y mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados mostraron que la microestructura del material, particularmente el contenido de fase- β , jugó un papel importante sobre las aleaciones estudiadas en el fenómeno de agrietamiento por esfuerzo asistido por hidrógeno [49].

M.H. Martin, A. Lasia, 2009, estudiaron la adsorción y absorción de hidrógeno en monocapas de Pd, depositadas sobre Au (111), en ausencia y presencia de benzotriazole (BTA). Los resultados mostraron que la adsorción de hidrógeno en las monocapas de Pd/Au (111) comenzó en potenciales más positivos, además la adsorción y absorción fue más reversible que en películas nanométricas Pd/Au (policristalinas). Observaron una fuerte influencia por parte del sustrato, debido a efectos electrónicos y geométricos. El BTA, bloqueó parcialmente la adsorción y promovió cinéticamente la absorción. Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, estacionaria y dinámica, se determinaron la capacitancia de la doble capa y la resistencia de la transferencia de carga [50].

En 2010, Y. Zeng, J.J. Noël, P.R. Norton, D.W. Shoesmith, estudiaron el transporte de hidrógeno a través de películas de óxido de titanio depositadas uniformemente en Pd usando un método de evaporación térmica en un sistema de alto vacío. Para los estudios de permeación se usó la celda Devanathan ya que se esperaba un transporte rápido de hidrógeno a través del Pd para luego determinar así la cinética del transporte en el óxido de titanio. Se encontró que la absorción de hidrógeno por las películas de óxido depositadas ocurre a un potencial $E = -0.3V$. Además, la permeación en TiO_2 es función de la corriente de carga del hidrógeno ya que se calculó una relación lineal entre la corriente de permeación en estado estacionario y la corriente de carga. Cuando la corriente de carga del hidrógeno fue superior a 40 nA cm^{-2} más del 70% del hidrógeno producido en la superficie del óxido permeó a través de éste. $E = -0.37 V_{SCE}$ representa un posible umbral para la absorción de hidrógeno [51].

Akira Nagaoka, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, 2010, investigaron el comportamiento de la absorción de hidrógeno, durante el ataque con ácido para la modificación de superficie, en titanio comercialmente puro (c.p.), Ti6Al4V y aleaciones superelásticas Ni-Ti, con base en la morfología, comportamiento electroquímico y análisis de desorción térmico de hidrógeno. Para simular el ataque con ácido convencional, que mejora la biocompatibilidad de las

aleaciones de Ti, las muestras fueron inmersas en soluciones acuosas 1 M HCl, 1M H₂SO₄ o 0.5 M HCl + 0.5 M H₂SO₄, a 60°C. Luego de la inmersión, el Ti c. p., absorbió grandes cantidades de hidrógeno, independientemente del tipo de solución. En las soluciones de H₂SO₄ o HCl + H₂SO₄, la absorción de hidrógeno ocurrió por un corto tiempo (10 min). Para la aleación Ti6Al4V, no observaron absorción de hidrógeno en solución HCl, mientras que en las otras soluciones ocurrió lo contrario. Los resultados para las aleaciones superelásticas Ni-Ti, mostraron que la cantidad absorbida de hidrógeno fue grande, esto conllevó a una degradación de las propiedades mecánicas de la aleación, incluso para un tiempo de inmersión de 10 min, sin importar el tipo de solución. El comportamiento de absorción de hidrógeno no es necesariamente compatible con la morfología de la superficie sujeta a corrosión y cambios de potencial de corrosión. Los resultados presentados sugieren que es necesaria la evaluación de la absorción de hidrógeno para cada condición de ataque con ácido, además, el ataque convencional con ácido, a menudo conlleva a fragilización por hidrógeno [52].

C.P. Liang, H.R. Gong, 2010, mostraron que las interacciones Ti-H son energéticamente favorables con calores negativos de formación, y los átomos de H podrían ocupar, simultáneamente, sitios intersticiales octaédricos y tetraédricos de α -Ti, debido a sus pequeñas diferencias de energía. Además, la concentración de hidrógeno jugó un papel importante en la determinación del comportamiento frágil/dúctil de las fases Ti-H; las densidades de estado sugieren que, cuando la relación H/Ti alcanza un valor de 1/8, la transición del enlace covalente a enlace metálico aparece para las fases Ti-H [53].

B. Łosiewicz, M. Martin, C. Lebouin, A. Lasia, 2010, estudiaron la cinética de la reacción de deposición sobrepotencial de hidrógeno (H UPD) en rutenio policristalino en soluciones 0.1 M H₂SO₄ y HClO₄, usando voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. La superficie del electrodo fue preparada mediante: (i) pulido mecánico simple y (ii) pulido, seguido de limpieza en HNO₃ concentrado y reducción a -0.05 V. El área real del electrodo

fue determinado a partir de la carga de cobre UPD, y la capacitancia específica de la doble capa fue estimada a partir de la impedancia. La resistencia a la transferencia de carga, y las capacitancias de adsorción y doble capa, fueron determinadas en función del método de preparación del electrodo y el límite anódico del barrido de potencial en la voltametría cíclica. La cinética es más rápida en ácido sulfúrico que en ácido perclórico, pero el ciclo para potenciales positivos tiene menor efecto sobre la resistencia a la transferencia de carga. Encontraron que la cinética del H UPD en Ru es más lenta que la del Pt, incluso más lenta que en Pd [54].

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos en este estudio, el desarrollo experimental se dio en seis (6) etapas, como lo muestra el diagrama de flujo de la Figura 1 en la página siguiente, y sus respectivas actividades son descritas en detalle a continuación:

2.1 **ETAPA I: Revisión bibliográfica**

2.1.1 Actividad 1.1: Se revisaron diversas fuentes bibliográficas como libros especializados, artículos recientes publicados en revistas nacionales e internacionales, tesis de grados y bases de datos referentes a los temas de interés en esta investigación.

2.2 **ETAPA II: Adquisición de materiales y reactivos**

Las condiciones de trabajo para el desarrollo de la presente investigación, se obtuvieron a partir de la revisión bibliográfica y las pruebas preliminares.

2.2.1 Actividad 2.1. Selección del material de trabajo: Para el desarrollo experimental se escogió la aleación de titanio Ti6Al4V, debido a su amplia variedad de aplicaciones tecnológicas mencionadas anteriormente. La barra de Ti6Al4V, Figura 2a, fue cortada en discos de 12 mm de diámetro y 0.4 mm de espesor. El dimensionamiento de las probetas de trabajo se hizo teniendo en cuenta costos, tanto de la aleación como de los baños electrolíticos, y de las condiciones de energía, necesarias para el proceso de anodizado bajo condiciones galvanostáticas, y para las electroquímicas, Figura 2b.

Figura 1 Organigrama para la Metodología Experimental. Fuente: Autores.

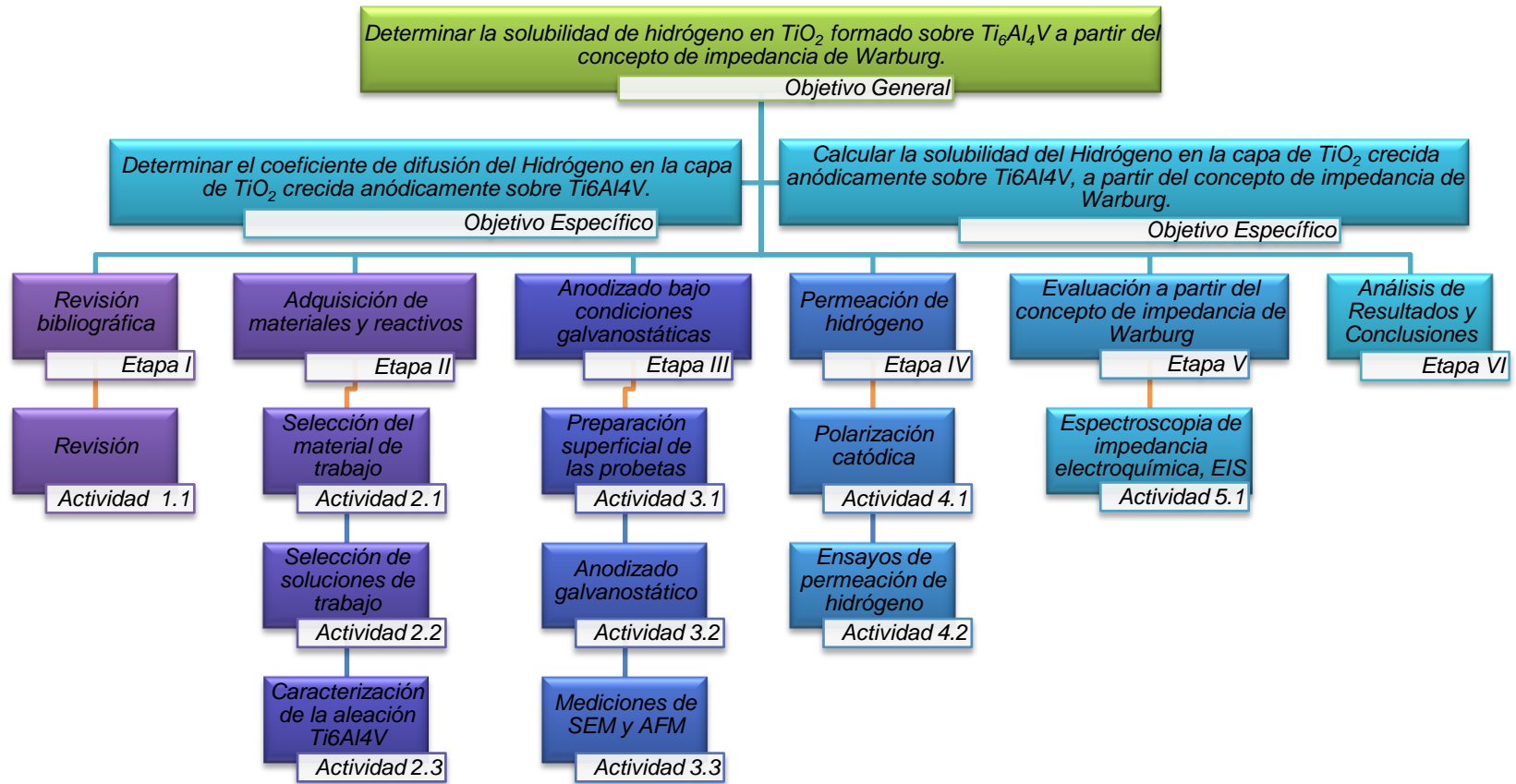
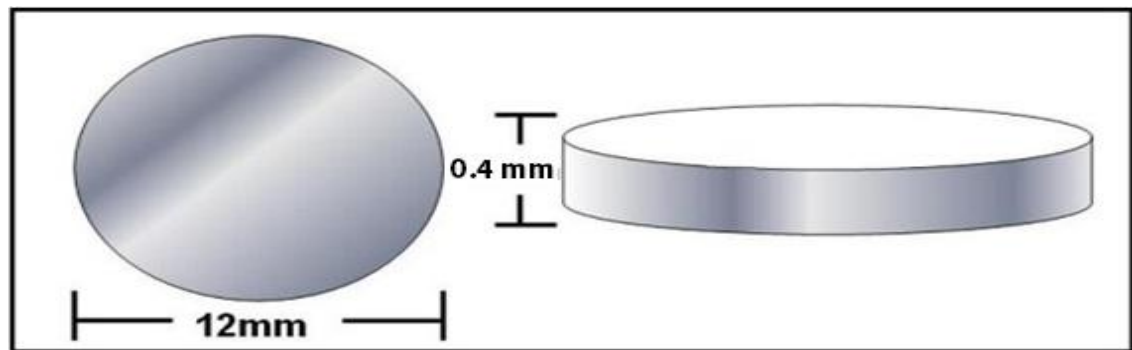
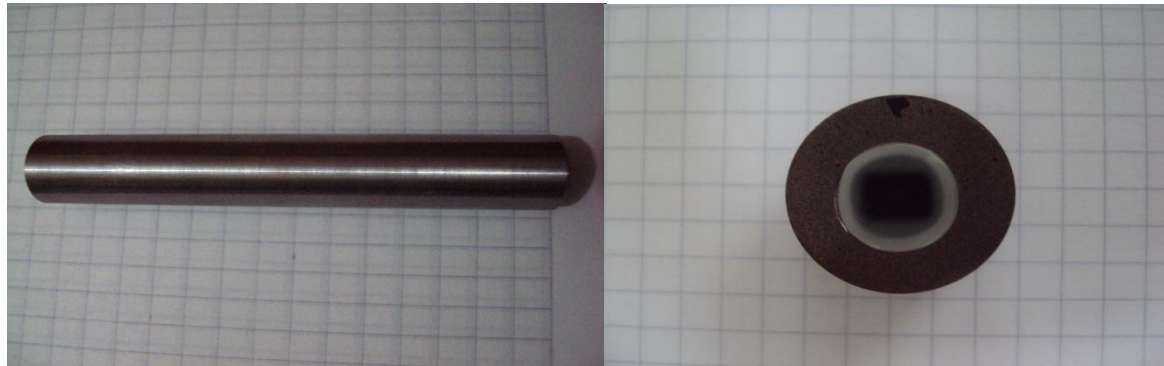


Figura 2. (a) Dimensiones para corte de la probeta y (b) barra de Ti6Al4V (derecha) y probeta de Ti6Al4V, pulida hasta superficie tipo espejo. Fuente: Autores.



(a)



(b)

2.2.2 *Actividad 2.2. Selección de soluciones de trabajo:* Se utilizó solución 0.3 M H_3PO_4 para el proceso de anodizado bajo condiciones galvanostáticas, debido a que, la película anódica de TiO_2 formada, tiene una morfología porosa, rugosa y homogénea además de una estructura compuesta de anatasa y rutilo. Por lo general se obtienen recubrimientos de gran espesor, dependiendo de las condiciones de anodizado, con presencia de poros autoregeneradores lo cuál es benéfico desde el punto de vista de la corrosión [55]. Posteriormente, para los ensayos de permeación de hidrógeno, se decidió trabajar con solución 0.5 M NaOH [56].

2.2.3 *Actividad 2.3. Caracterización de la aleación Ti6Al4V:* Las probetas fueron preparadas siguiendo la norma ASTM E3-11 [57], lijando con papel de

carburo de silicio desde 240 hasta 1500, esto con el fin de obtener una superficie homogénea, luego se pasa a paños, donde se realiza el pulido con alúmina 0.5 μm y 0.05 μm , hasta obtener una superficie tipo espejo, posteriormente, se ataca con reactivo Kroll, 80 ml H_2O , 10 ml HNO_3 y 6 ml HF, durante 10 min. Finalmente, se observa la microestructura en el microscopio.

2.3 ETAPA III: Anodizado bajo condiciones galvanostáticas

2.3.1 *Actividad 3.1. Preparación superficial de las probetas:* Para lograr que la capa de óxido se adhiera a la superficie de la muestra de manera uniforme, y evitar su posible desprendimiento durante los ensayos, es necesario adecuar la superficie para tal fin, esto incluye un pulido mecánico con papel SiC desde 240 hasta 1500, luego se pule en paños con suspensión de alúmina con un tamaño de partícula de 0.5 y 0.05 μm , hasta obtener una superficie tipo espejo, todo según norma ASTM E3-11 [57].

Finalmente, se realizó una limpieza de cualquier rastro de grasa y suciedad - norma ASTM G1-03 [58]- que pudiera existir en la superficie, como resultado del proceso de pulido, ya que estos impiden la adecuada formación y adherencia de la capa de óxido. El equipo usado para el desengrase de las probetas fue el baño ultrasónico Elma LC 30H (Figura 3), en el que se sumergieron las probetas en etanol, durante 15 minutos con calentamiento, luego las probetas se secaron a temperatura ambiente.

Figura 3. Equipo Baño Ultrasónico. Fuente: Autores.



2.3.2 *Actividad 3.2. Anodizado galvanostático:* Luego de prepararla superficialmente, la probeta se sostiene con un gancho del mismo material,

Ti6Al4V, y es sumergida en solución 0.3 M H₃PO₄, como cátodo se utiliza una lámina de acero inoxidable 316 –Figura 4.

Figura 4. Montaje celda para anodizado. Fuente: Autores.



Nueve probetas fueron anodizadas en grupos de tres para cada valor de densidad de corriente, estos valores fueron 10, 20 y 35 mA/cm² respectivamente, utilizando una fuente de poder, Termo EC-EC570-90 en modo galvanostático. Las probetas anodizadas fueron sumergidas en agua destilada y secadas con aire a temperatura ambiente. El montaje del proceso se muestra en la Figura 5. El espesor de la capa de óxido se obtuvo a partir de la expresión para la capacitancia a media frecuencia [59]:

$$e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{óx}} A_{\text{ex}}}{C_{m\text{áx}}} \quad (1)$$

De donde e , es el espesor de la capa de óxido en cm, ϵ_0 , es la permisividad en el vacío igual a 8.85E-14 F/cm; $\epsilon_{\text{óx}}$, es la permisividad del óxido igual a 56 [60]; A_{ex} , área expuesta de trabajo en cm² y $C_{m\text{áx}}$, es la capacitancia a media frecuencia en F.

}

Figura 5. Montaje para anodizado galvanostático. Fuente: Autores.



2.3.3 Actividad 3.3. Mediciones de SEM y AFM: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) fueron usadas para caracterizar la morfología de las películas de óxido depositadas. El microscopio electrónico usado para SEM es marca JEOL modelo 6490LV, las imágenes se tomaron a 20kV en electrones retrodispersados para identificar mejor el recubrimiento y el óxido. Las mediciones de AFM fueron realizadas en el Grupo de Óptica y Tratamientos de Señales, GOTS, utilizando el equipo Veeco di CP-II, Figura 6, esto con el fin de determinar la topografía de las películas depositadas sobre los discos de Ti6Al4V. Las imágenes fueron tomadas en modo de contacto con un voladizo en forma rectangular de fósforo (n) dopado con Si que posee una constante elástica nominal de 0.9 Nm^{-1} .

Figura 6. Equipo Veeco di CP-II del GOTS, UIS, utilizado para mediciones de AFM. Fuente: Autores.



2.4 ETAPA IV: Permeación de hidrógeno

2.4.1 *Actividad 4.1. Polarización catódica:* La polarización catódica fue llevada a cabo en el bi-potenciostato ACM Gill AC BI-STAT –Figura 7b-, en el rango de -2500 mV a 250 mV, con una velocidad de barrido de 60 mV/min. Estos potenciales se midieron contra un electrodo de referencia Ag/AgCl. La solución de trabajo empleada para esta prueba fue solución 0.5 M NaOH a temperatura ambiente y constantemente desaireada con N₂. Esta prueba se realizó con el objetivo de determinar las condiciones de generación de hidrógeno que luego serán usadas en el ensayo de permeación, por esta razón, el electrolito (0.5 M NaOH) y las condiciones de la prueba (T ambiente y sistema desaireado con N₂) deben ser las mismas. De la curva de polarización catódica, se escoge el potencial de generación de hidrógeno que será aplicado en la celda de generación del montaje. La Figura 7a detalla el montaje implementado para la polarización catódica.

Figura 7. (a) Montaje para polarización catódica. (b) Bi-potenciostato ACM Gill AC BI-STAT. Fuente: Autores.



(a)

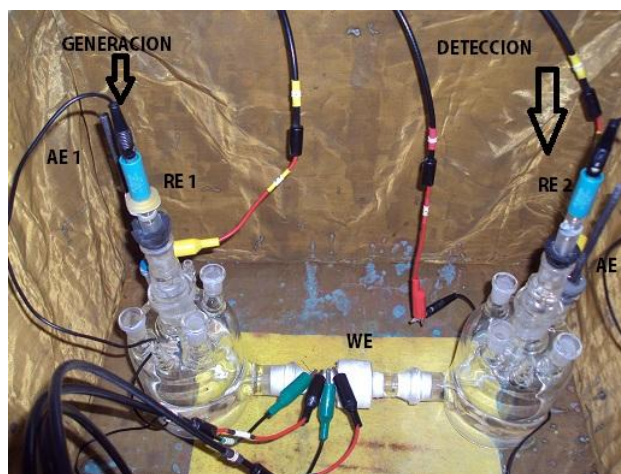
(b)

2.4.2 *Actividad 4.2. Ensayos de permeación de hidrógeno:* Luego de determinar el potencial de generación de hidrógeno, a partir de la curva de

polarización catódica, se procede a realizar los ensayos de permeación. Estos ensayos fueron llevados a cabo en la celda de permeación Devanathan-Stachurski [61]. La celda está compuesta por dos compartimientos, uno de generación y otro de detección de hidrógeno, en donde la muestra de interés, electrodo de trabajo (probetas Ti6Al4V anodizadas), actúa como una membrana de permeación de hidrógeno que une los dos compartimientos. Ambos contienen solución 0.5 M NaOH.

En el primer compartimiento, la solución fue desaireada antes y durante el ensayo, el hidrógeno fue generado sobre la superficie del electrodo Ti6Al4V/TiO₂ mediante reducción del agua usando polarización catódica potencioestática. En el segundo compartimiento, el hidrógeno permeado a través del electrodo Ti6Al4V/TiO₂ fue re-oxidado en la interface TiO₂/NaOH a potencial constante. En cada compartimiento, un electrodo de Ag/AgCl y un electrodo de grafito fueron usados como electrodo de referencia y contra-electrodo, respectivamente. En ambos compartimientos se utilizó el bi-potenciostato ACM Gill, ver Figura 7b, tanto para generar hidrógeno bajo condiciones potencioestáticas como para controlar el potencial y obtener las curvas de permeación. El montaje de permeación es mostrado en la Figura 8.

Figura 8. Montaje para ensayos de permeación de hidrógeno. Fuente: Autores.



2.5 ETAPA V: Evaluación a partir del concepto de impedancia de Warburg

2.5.1 Actividad 5.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE: Las mediciones de impedancia fueron realizadas en la celda de detección de hidrógeno mediante el bi-potenciostato ACM Gill. Para las mediciones de EIE, todos los ensayos fueron realizados con una amplitud de señal de 30mV superpuesta sobre un potencial constante aplicado de fondo. Cada espectro de EIE se registró en el rango de frecuencias de 1×10^{-2} a 3×10^4 Hz. Los modelos de circuito equivalente fueron ajustados a los espectros de EIE usando la rutina de mínimos cuadrados (ZView, ScribnerAssociates Inc.).

2.6 ETAPA VI: Análisis de resultados y conclusiones

Los resultados obtenidos para la presente investigación serán reportados y analizados en informe escrito para su posterior sustentación.

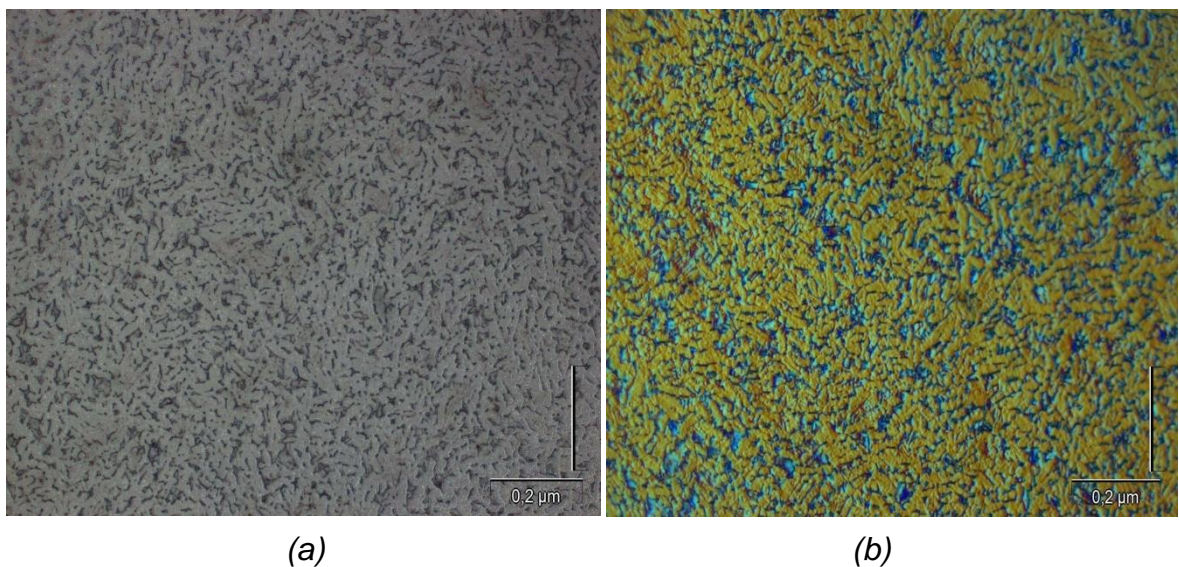
3. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados serán mostrados indicando su etapa y actividad correspondiente. En ese orden de ideas los resultados obtenidos fueron los siguientes:

3.1 ETAPA II – Actividad 2.3 Caracterización de la aleación Ti6Al4V

La Figura 9 muestra las micrografías de la probeta antes de realizar los diferentes ensayos. Se observa una microestructura de tipo equiaxial compuesta de fase α (color claro) en mayor proporción y una fase β (color oscuro) en menor proporción. Esta microestructura presenta una buena combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga [62].

Figura 9. Micrografías de la aleación Ti6Al4V, 1000x. (a) Micrografía de textura. (b) Micrografía de contraste de fases. Fuente: Autores. Tomadas en el GOTS, UIS.



3.2 ETAPA III – Actividad 3.2 Anodizado galvanostático

Cada grupo de probetas fue anodizado a diferentes valores de densidad de corriente, 10, 20 y 35 mA/cm² respectivamente. La Figura 10 muestra el recubrimiento obtenido para una de las probetas anodizadas. El recubrimiento fue homogéneo para todas las probetas, con un color característico gris mate.

Figura 10. Probeta anodizada a 10 mA/cm². Fuente: Autores.



Los espesores obtenidos para las diferentes densidades de corriente de anodizado junto con el contenido de fósforo en los recubrimientos son mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Espesores y porcentajes de fósforo obtenidos en los recubrimientos. Fuente: Autores.

Densidad de Corriente (mA/cm ²)	Espesor, d* (μm)	Espesor, d** (μm)	***% P (en peso)
10	2.27	2.20	1.89
20	2.71	2.6	2.49
35	1.75	1.88	4.80

*Teórico calculado a partir de la expresión para la capacitancia media.

**Experimental tomados a partir de las micrografías SEM Figura 14.

***Tomados a partir de los análisis EDS, Figura 16.

Durante el proceso de anodizado se observó la generación de burbujas de oxígeno gaseoso dentro de la película, ver Figura 11, estas burbujas, además de la

pérdida de carga durante la generación de oxígeno, disminuyen la eficiencia en el crecimiento de la película a medida que estas explotan y la región afectada sana. Estas burbujas indican el voltaje de rompimiento eléctrico más allá del cual la película se descompone [63].

*Figura 11. Generación de burbujas de oxígeno durante el proceso de anodizado galvanostático.
Fuente: Autores.*

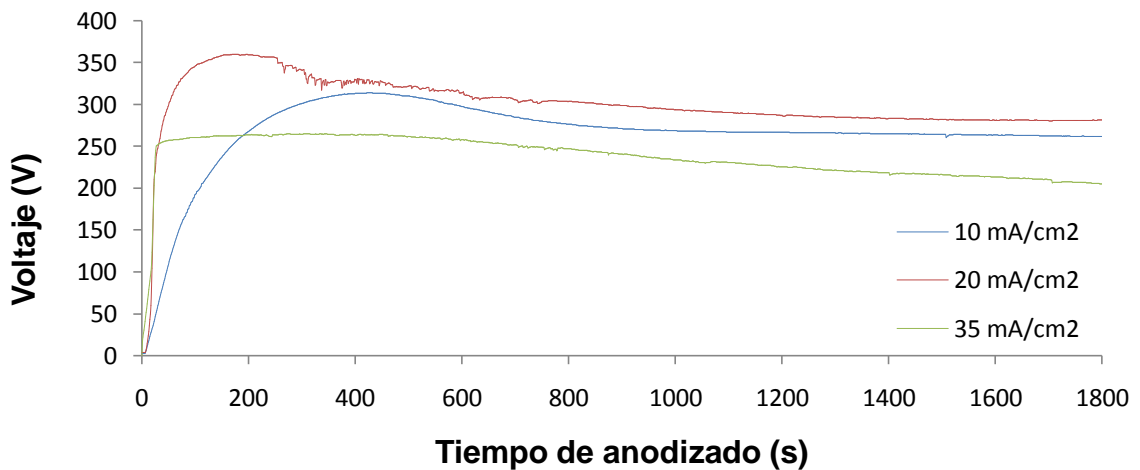


De la Tabla 1 se observa la influencia del contenido de fósforo como agente inhibidor de la disolución del óxido debido a que los aniones provenientes del electrolito se depositan en el recubrimiento, en este caso fósforo, en forma de fosfatos de aluminio, vanadio o incluso titanio [55], además, el voltaje de rompimiento eléctrico disminuye con el aumento de la densidad de corriente, estos dos factores combinados explican el porqué de los resultados obtenidos en el proceso de anodizado.

A medida que aumentan las densidades de corriente se puede observar un aumento en el contenido de fósforo, esto conlleva a un incremento del efecto inhibidor en la disolución y re-deposición de la capa de óxido limitando así el espesor de los recubrimientos. Sin embargo, la probeta anodizada a 10 mA/cm^2 debería tener el mayor espesor de óxido depositado sobre su superficie debido a que el contenido de fósforo es menor y su voltaje de rompimiento es el más alto, pero debido a que su valor de densidad es el más bajo esto implica una menor velocidad de formación de óxido anódico y un menor voltaje de formación, los cuales son menores en comparación con la probeta anodizada a 20 mA/cm^2 , por

lo tanto tiene un menor espesor. Por otra parte, la probeta anodizada a 35 mA/cm^2 tiene un voltaje de rompimiento eléctrico mucho menor que las otras densidades de corriente, que junto con el mayor porcentaje de fósforo, hacen que tenga el menor valor de espesor de óxido depositado de las densidades de corriente usadas para esta investigación, ver Figuras 12 y 13. La posterior disminución en el espesor se debe a una rápida disolución de la película pero una muy lenta regeneración de la misma ya que la eficacia de un electrolito para la oxidación anódica del titanio es en gran medida una función de la capacidad del electrolito de disolver el producto anódico. Es decir, al aumentar la densidad de corriente de anodizado a 35 mA/cm^2 , la película de óxido no se disuelve ni se redeposita fácilmente por lo que alcanza un valor de espesor el cual bloquea el flujo de corriente. Esto también puede deberse al cambio de conductividad iónica a conductividad electrónica la cual retarda el crecimiento del producto anódico hasta que lo detiene [64].

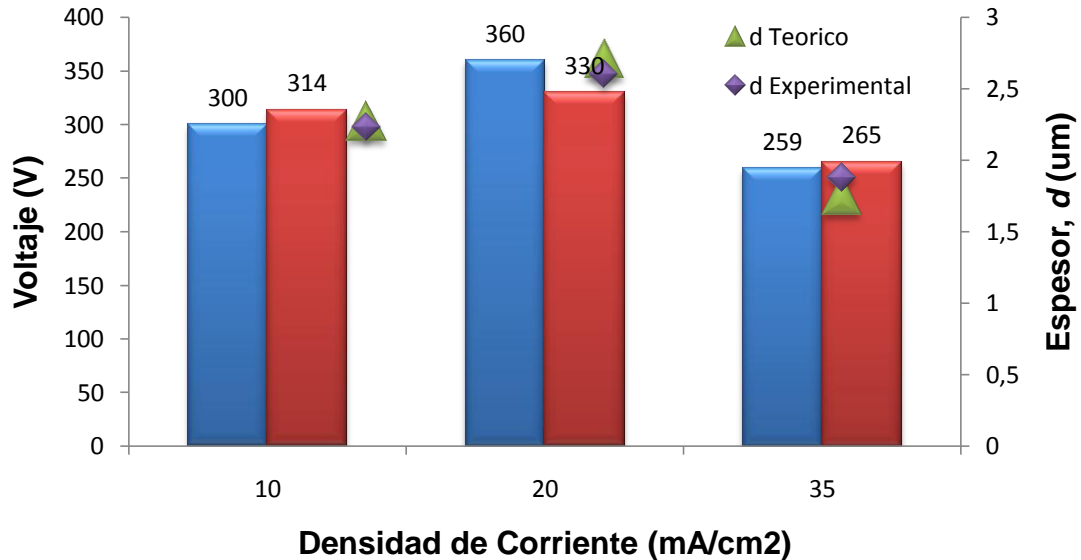
Figura 12. Curva Voltaje vs Tiempo de anodizado para las diferentes densidades de corriente.
Fuente: Autores.



Estudios realizados indican que un aumento de la densidad de corriente en H_3PO_4 aumenta la velocidad de formación del óxido anódico [65]. La Figura 13 muestra los picos máximos de voltaje alcanzados durante el anodizado para cada una de

las densidades de corriente y su relación con los espesores tanto teóricos como experimentales.

Figura 13. Relación de los picos de voltaje alcanzados con los espesores obtenidos para cada valor de densidad de corriente de anodizado. Fuente: Autores.

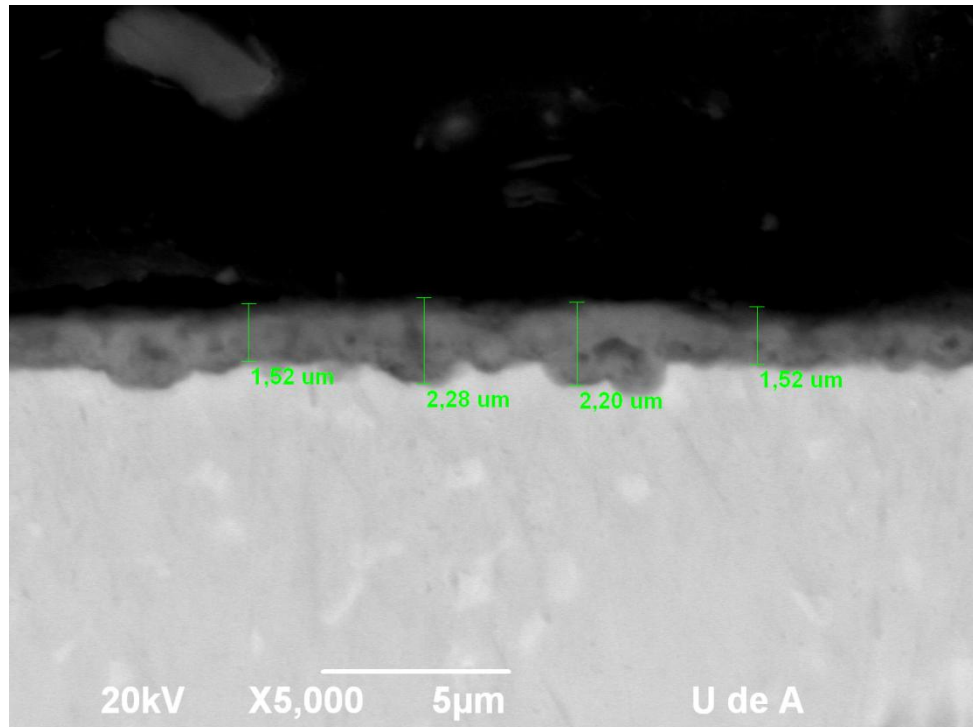


El hecho de que la probeta anodizada a 10 mA/cm² tenga mayor espesor que la de 35 mA/cm², ver Figura 13, se debe a que no se observan fluctuaciones en el voltaje de la Figura 12 que indiquen rompimiento eléctrico de la capa [66] por lo que la corriente iónica en la interface óxido/electrolito no es obstruida, de esta manera la película crece hasta que ocurre el cambio de conductividad iónica a electrónica.

3.3 ETAPA III - Actividad 3.3 Mediciones de AFM y SEM

La Figura 14 muestra el espesor tomado mediante microscopía electrónica de barrido de la sección transversal para la probeta anodizada a 10 mA/cm².

Figura 14. Micrografía SEM de la sección transversal para la probeta anodizada a 10 mA/cm^2 en solución $0.3 \text{ M H}_3\text{PO}_4$. Fuente: Autores.



Las micrografías de AFM y SEM-EDS superficiales, ver Figuras 15 y 16 respectivamente, muestran la influencia de la densidad de corriente aplicada en el proceso de anodizado sobre la morfología del recubrimiento depositado. El objetivo del anodizado era obtener películas de óxido lo más homogéneas posible y de diferente espesor para evaluar su influencia en el proceso de difusión del hidrógeno.

Los análisis de AFM revelan que a medida que aumenta la densidad de corriente de anodizado, la rugosidad superficial disminuye, ver Tabla 2, haciéndose más homogénea, ver Figuras 15a-15c. Las micrografías del SEM corroboran lo anterior, ver figuras 16a-16c-, además muestran como la porosidad cambia

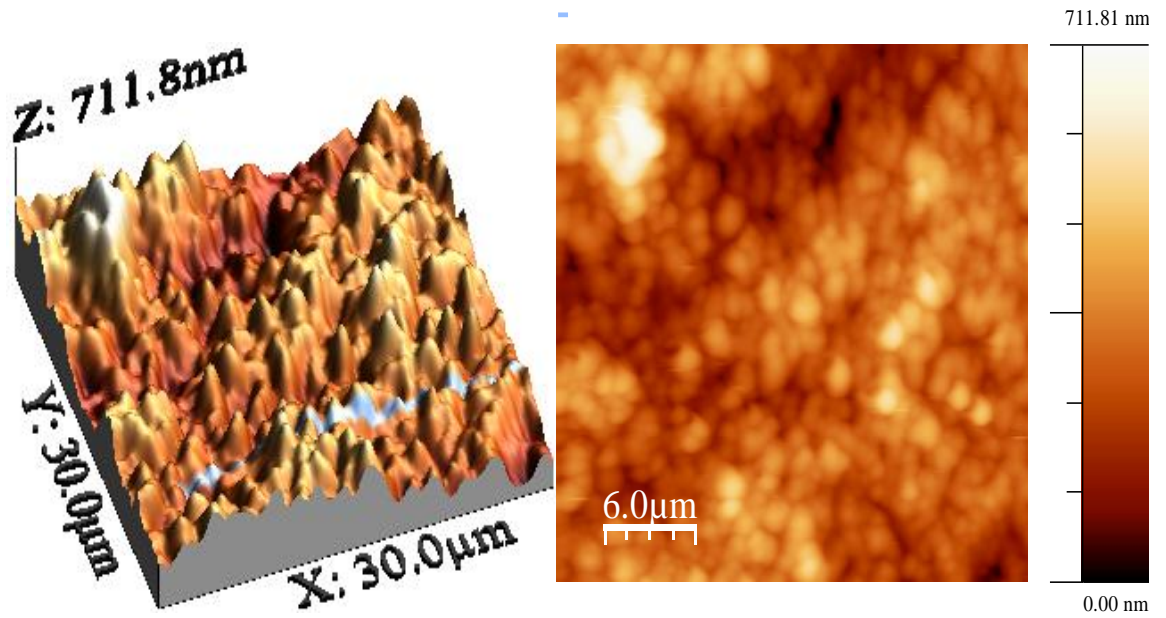
amedida que aumenta la densidad de corriente de anodizado. En la Figura 16a se observa una superficie irregular, rugosa, con una porosidad no muy bien definida en cuanto a forma y profundidad de los poros, esto se puede atribuir a la ausencia de la evolución de oxígeno, lo cual es responsable de la oxidación química en los poros. Al no existir un flujo violento o rápido en la base de los poros, la disolución posterior no se ve reforzada en la base y si en las paredes del poro [55], predominando así el mecanismo de deposición. Contrario a lo que ocurre en la Figura 16a, las Figuras 16b y 16c, la forma y tamaño de los poros varían significativamente. La formación de O_2 en la interface electrolito/película es responsable por la forma redondeada de los poros. Poros de mayor tamaño e incluso unión de poros localizado se observan en la Figura 16b, en comparación con la Figura 16c, que muestra poros de menor tamaño pero distribuidos igualmente sobre la superficie.

Además de tener regiones más uniformes, es de notar que el decremento en los valores de rugosidad son resultado del engrosamiento y densificación de las películas de óxido al aumentar la densidad de corriente aplicada [66]. En la Tabla 2 se muestran los valores de rugosidad RMS y rugosidad promedio (Ra) para las diferentes densidades de corriente de anodizado tomados mediante AFM en modo de contacto.

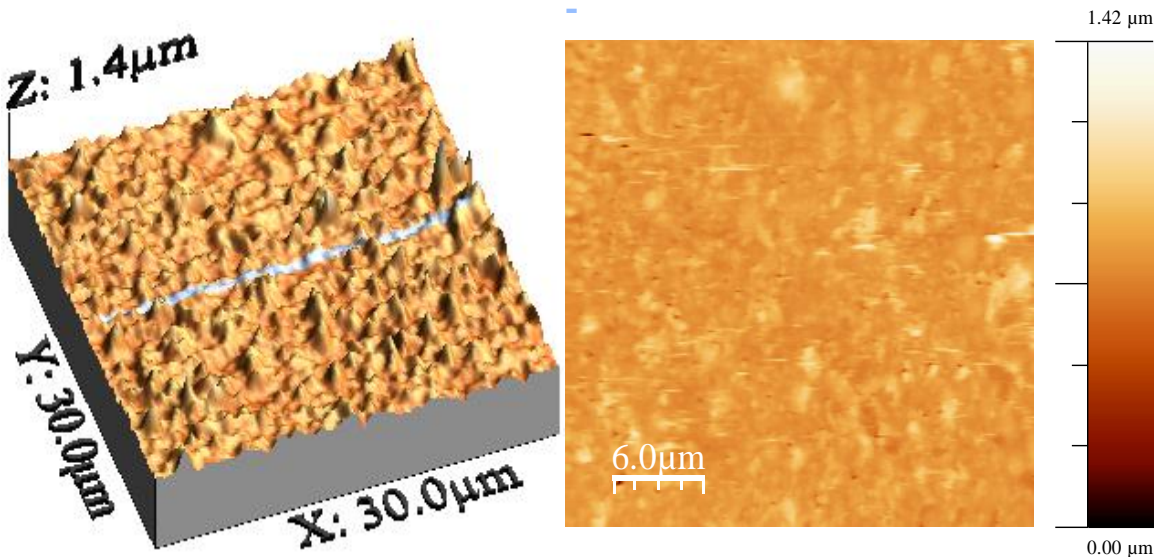
Tabla 2. Valores de Rugosidad RMS y Rugosidad Promedio Ra. Fuente: Autores.

Densidad de Corriente (mA/cm²)	Rugosidad RMS (nm)	Rugosidad Promedio Ra (nm)
10	96.53	85.00
20	62.36	46.31
35	47.98	38.63

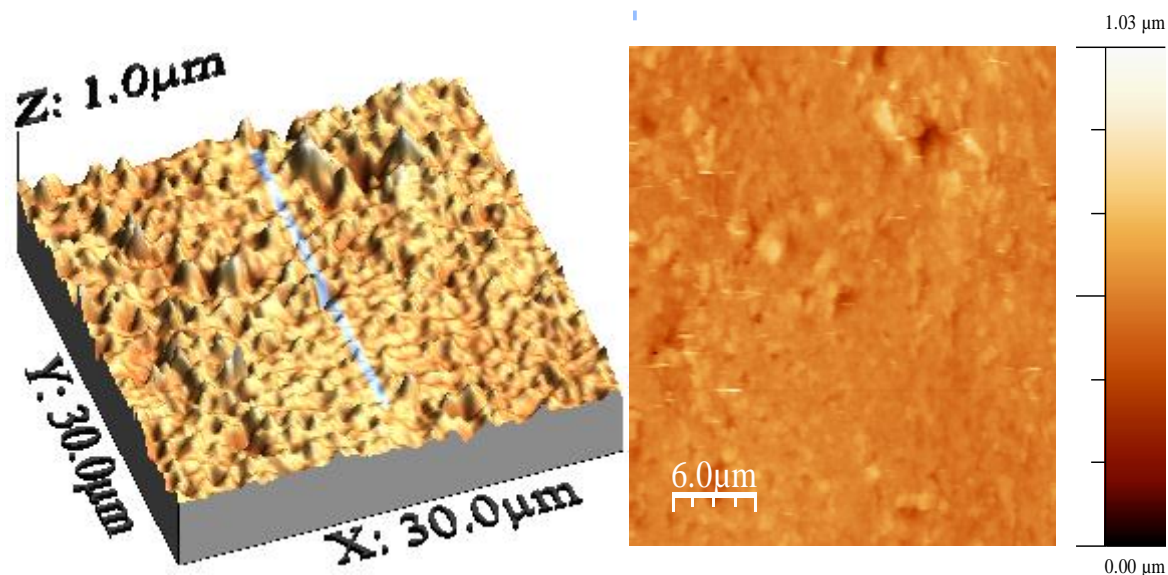
Figura 15. Micrografías AFM para las probetas anodizadas a las diferentes densidades de corriente. (a) 10 mA/cm^2 , (b) 20 mA/cm^2 y (c) 35 mA/cm^2 . Fuente: Autores.



(a) Probeta anodiza a 10 mA/cm^2

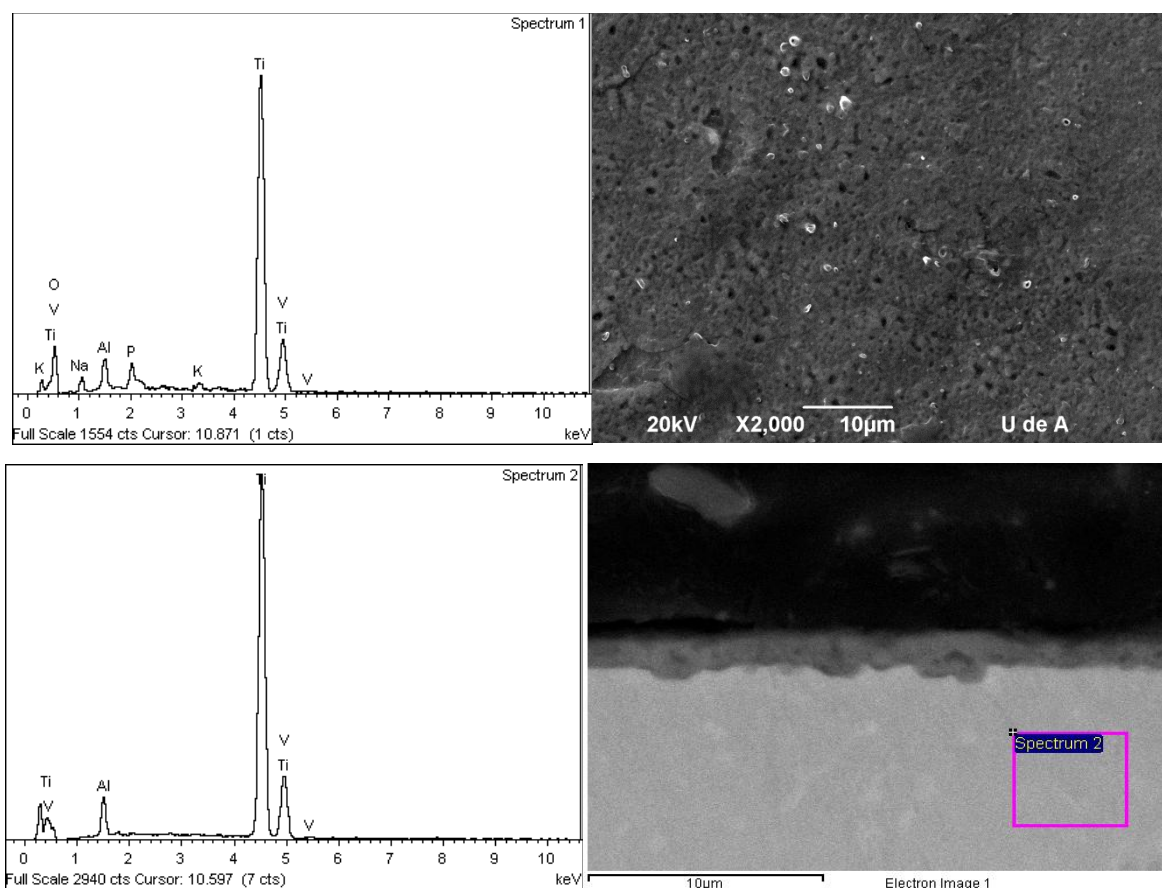


(b) Probeta anodizada a 20 mA/cm^2

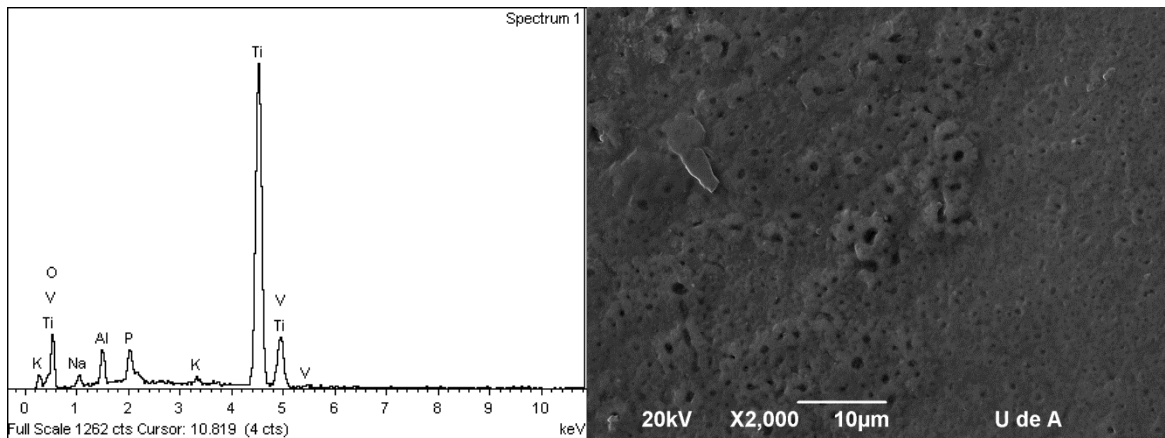


(c) *Probeta anodizada a 35 mA/cm²*

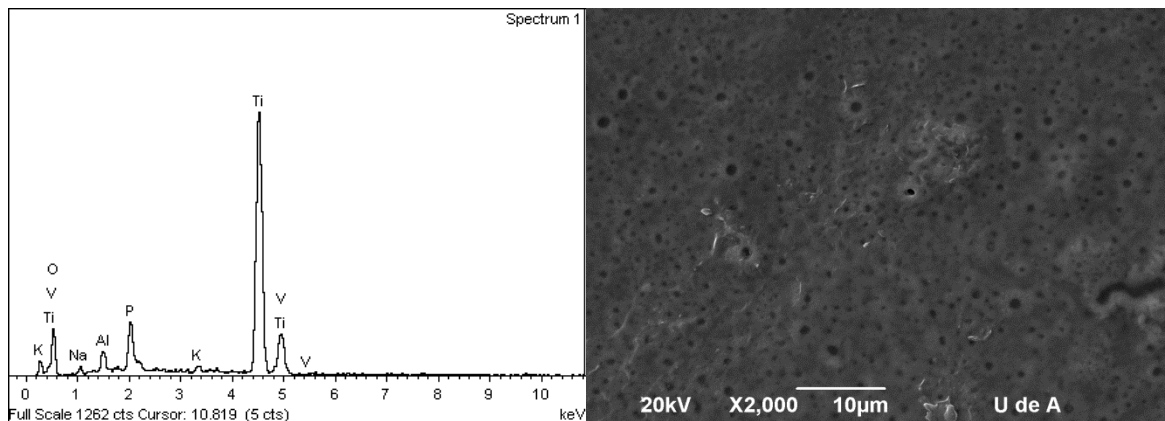
Figura 16. Micrografías SEM y análisis EDS para las probetas anodizadas en solución 0.3 M H₃PO₄: (a) 10 mA/cm², (b) 20 mA/cm² y (c) 35 mA/cm². Fuente: Autores.



(a) *Probeta anodizada a 10 mA/cm². Arriba: Recubrimiento, Abajo: Sustrato Ti6Al4V.*



(b) *Probeta anodizada a 20 mA/cm².*



(c) *Probeta anodizada a 35 mA/cm².*

3.4 ETAPA IV - Actividad 4.1 Polarización Catódica

La curva de polarización catódica potenciodinámica para el disco de Ti6Al4V, se observa en la Figura 17.

El potencial escogido para generar hidrógeno fue de -2200 mV. Potencial suficiente para asegurar que el hidrógeno presente en la solución, H⁺, sea reducido (2), parcialmente adsorbido en la superficie hasta que se difunde a través del espesor de la probeta para que finalmente su llegada sea registrada como una

evolución de corriente anódica en función del tiempo hasta lograr el equilibrio electroquímico.

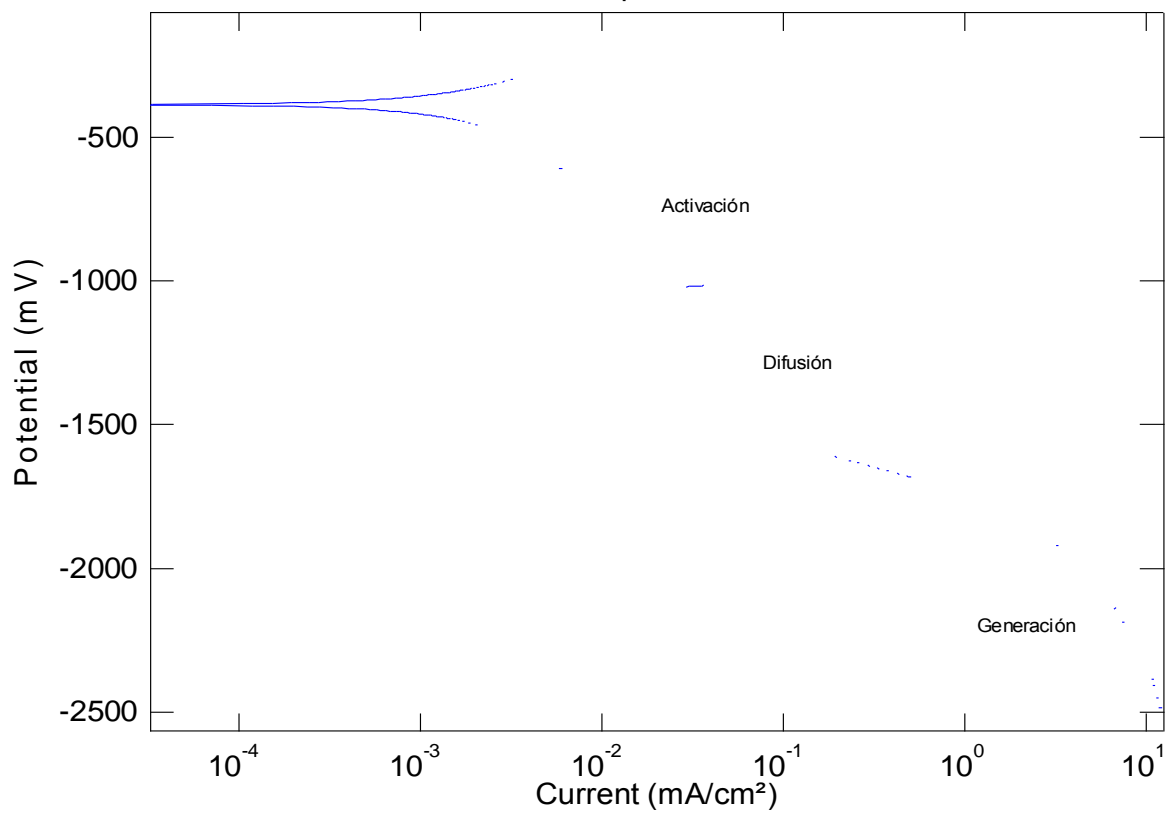
Reacción Catódica, lado donde ingresa hidrógeno mediante reducción del H₂O



Reacción anódica, lado de salida de hidrógeno



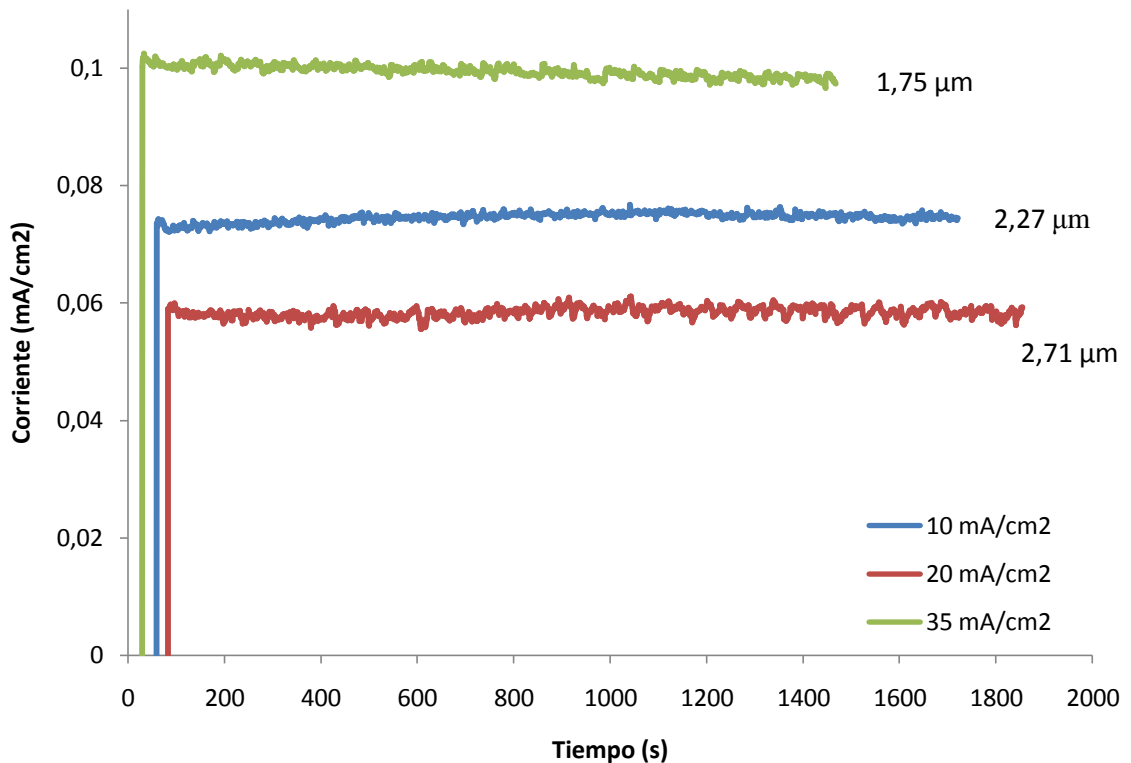
Figura 17. Curva de polarización potenciodinámica para la probeta sin anodizar de Ti6Al4V.
Fuente: Autores.



3.5 ETAPA IV - Actividad 4.2. Ensayos de permeación de hidrógeno

Las curvas de permeación de hidrógeno, para un potencial de generación de -2200 mV, se observan en la Figura 18. De la Figura se puede observar que a medida que aumenta el espesor de óxido depositado sobre el sustrato de Ti6Al4V, se requiere un mayor tiempo para alcanzar un valor de corriente anódica estacionario debido al efecto barrera que causa el óxido [67], la detección en la evolución de la corriente anódica es retrasada entre más espesor de capa sea depositado.

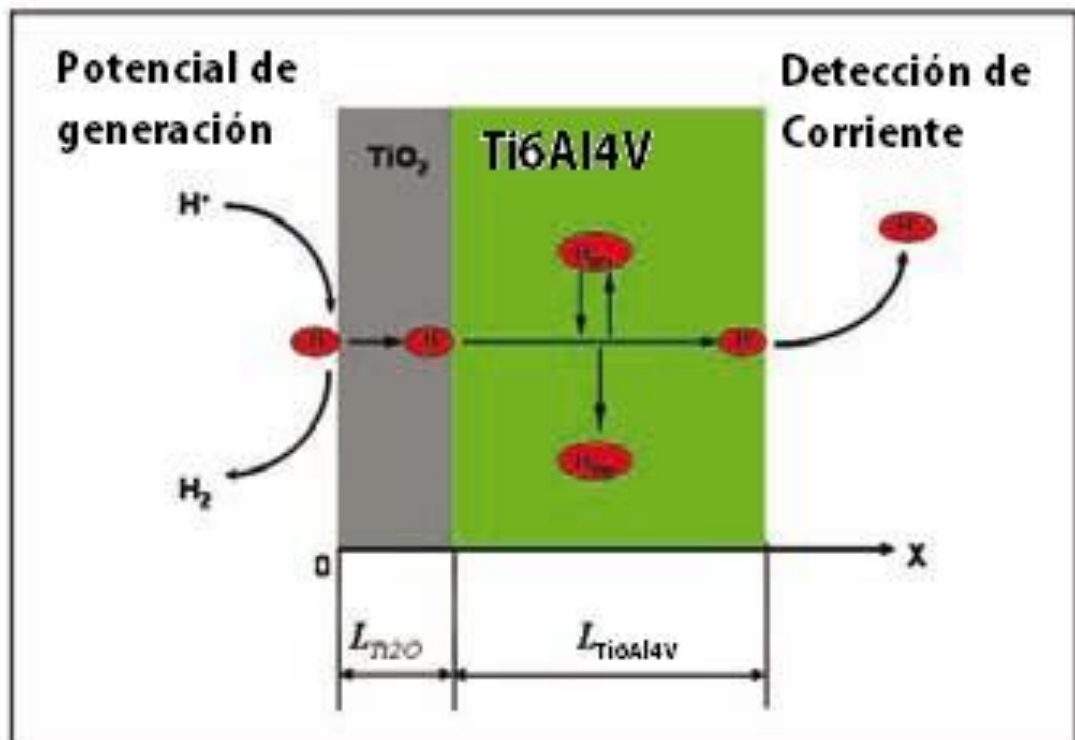
Figura 18. Curvas de permeación de hidrógeno obtenidas para las diferentes densidades de corriente de anodizado. Fuente: Autores.



La permeación a través de películas de TiO_2 es un proceso complejo que envuelve transferencia de carga interfacial, adsorción, absorción, atrapamiento y transporte, además de estar inherentemente influenciado por las propiedades del óxido, tales

como la composición química y la estructura, la presencia de Ti^{n+} intersticial y/o vacancias de oxígeno, el tipo y concentración de impurezas, solubilidad de hidrógeno, características de adsorción de la superficie y el espesor del óxido, porosidad y uniformidad [68]. En general la permeación de hidrógeno en metales consiste de tres procesos: disociación de moléculas de hidrógeno en átomos sobre la superficie, difusión de hidrógeno a través del metal y recombinación de los átomos en el lado opuesto. Entonces, el hidrógeno es generado en la interface electrolito/Ti6Al4V mediante la reducción del agua (2) con una fracción de átomos de hidrógenosiendo absorbidos en la aleación.Luego permean a través de la membrana de Ti6Al4V/TiO₂debido un gradiente de concentración de hidrógeno y mediante migración debida al campo eléctrico a través del óxido, para ser reoxidados en la interface TiO₂/solución, ver Figura 19.

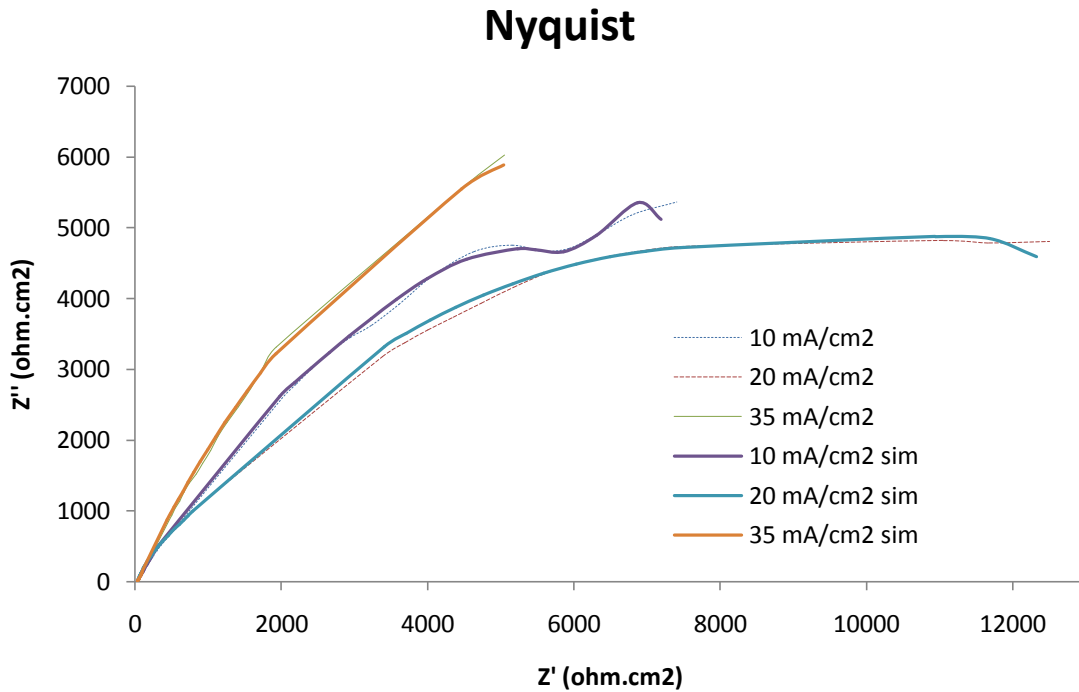
Figura 19. Representación esquemática para el proceso de permeación de hidrógeno en TiO₂ sobre Ti6Al4V. Fuente: Autores.



3.6 ETAPA V - Actividad 5.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE

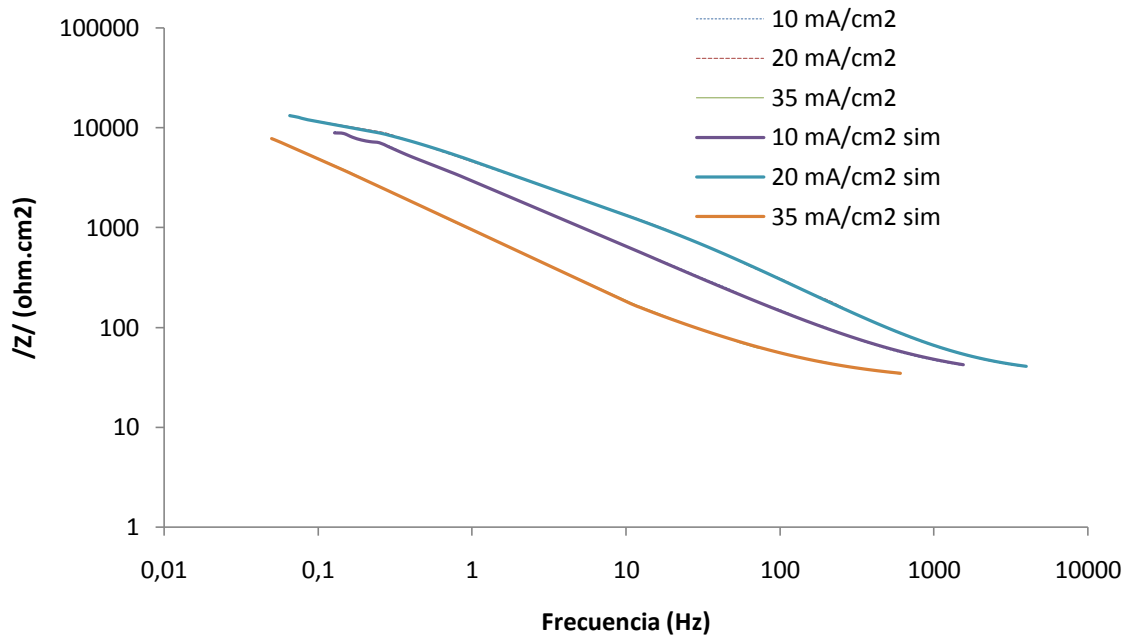
Los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIE, permitieron obtener información de las características eléctricas del recubrimiento sometido a permeación de hidrógeno. A partir de los resultados se propone un modelo de circuito equivalente, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico de dicho fenómeno. Los espectros de Nyquist y Bode, para los diferentes espesores depositados, se presentan en la Figura 20.

Figura 20. Diagramas de (a) Nyquist, (b) y (c) Bode obtenidos para las probetas anodizadas a 10, 20 y 35 mA/cm², experimentales (punteada) y simulados (continúa). Fuente: Autores.



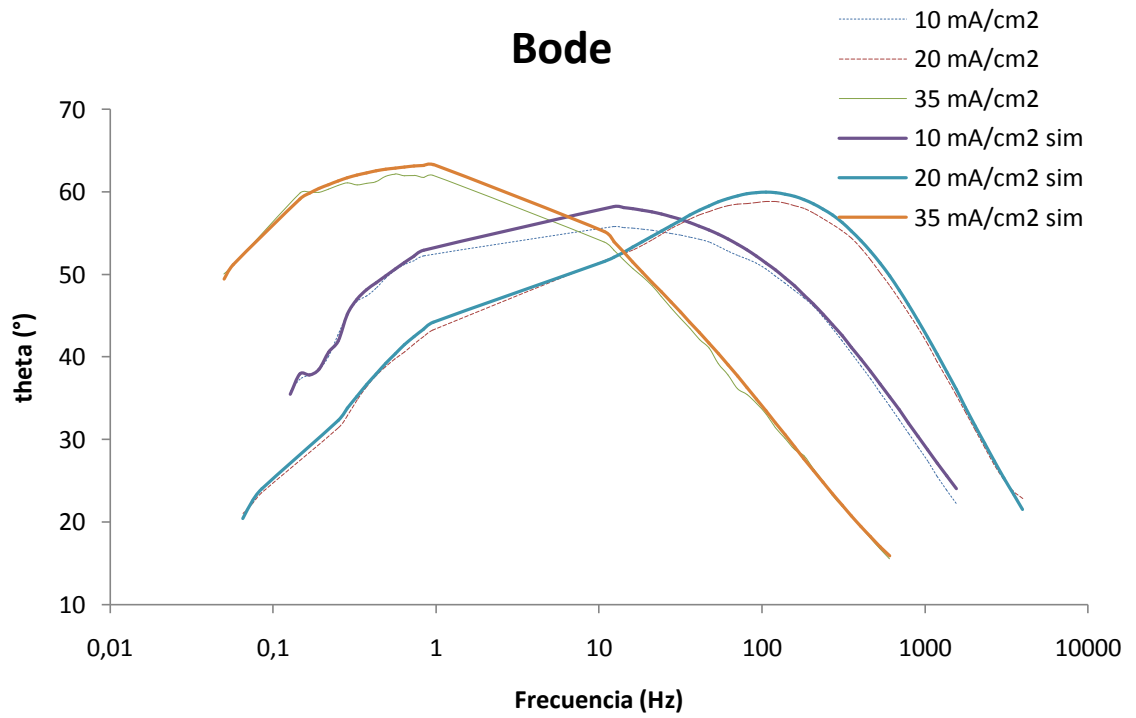
(a)

Bode



(b)

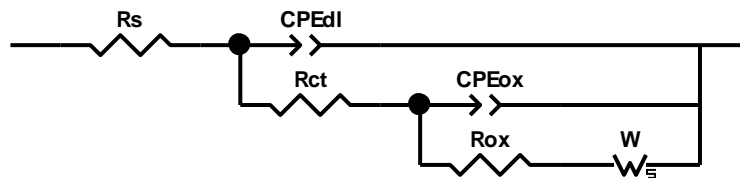
Bode



(c)

La Figura 20c muestra el espectro de impedancia, representado en el Bode, para la película de TiO_2 (2.27, 2.71 y 1.75 μm de espesor) sobre Ti6Al4V , para el potencial de -2.5V, el espectro puede ser ajustado de manera precisa con un circuito equivalente compuesto de una resistencia de la solución en serie con una combinación en paralelo del elemento de fase constante para el óxido y la resistencia del óxido junto a la impedancia de Warburg en serie, ver Figura 20.

Figura 21. Modelo del Circuito equivalente eléctrico propuesto para la representación del comportamiento de la difusión del hidrógeno en láminas de Ti6Al4V anodizadas con TiO_2 en solución 0.3 M H_3PO_4 .



Las dos primeras constantes de tiempo a altas frecuencias son debidas a reacciones de transferencia de carga en la interface TiO_2 /electrolito. El CPEdl representa la capacitancia de la doble capa en la interface solución/ TiO_2 a altas frecuencias, que se utiliza comúnmente para reemplazar la capacitancia pura en vista de la naturaleza rugosa/porosa del recubrimiento. Rct corresponde a la resistencia a la transferencia de carga de los procesos que ocurren dentro de los poros de la capa de óxido y sobre la superficie. La constante de tiempo originada en la región de bajas frecuencias se atribuye a los fenómenos de difusión en la película de óxido, esto se puede corroborar si se observa la disminución de la parte capacitiva en la respuesta de la impedancia para las probetas anodizadas a 10 y 20 mA/cm^2 , ver Figura 20a. De la Figura 20a también se puede observar que en la región de altas frecuencias la curva experimental trata de ser un semicírculo, esto corresponde a un proceso de transferencia de carga como resultado de alguna reacción en la superficie. El semicírculo esta aplanado esto se puede asociar con superficies no homogéneas, las cuales pueden dar lugar a dispersión en la constante de tiempo. Se observa un comportamiento capacitivo, dibujando un semicírculo poco definido de gran diámetro, el cual representa un proceso de

transferencia de carga como etapa controlante a frecuencias elevadas y un proceso de difusión enmascarado a bajas frecuencias. La presencia de la impedancia de Warburg se observa cada vez que una reacción está bajo control de transporte de masa total o parcial por difusión y nos está indicando la difusión de vacantes en la capa pasiva. Por otro lado, el Nyquist para la probeta anodizada a 35 mA/cm², ver Figura 20a, no deja muy claro la presencia de procesos difusionales, sin embargo, como la respuesta de impedancia depende del espesor de la película, probablemente debido a que el espesor depositado sobre la aleación es muy delgado, la impedancia difusional ocurre a altas frecuencias por lo que el espectro reflejado sólo muestra un semicírculo [69].

A partir del circuito equivalente se determina el Coeficiente de Warburg, σ_w , mediante la ecuación (4)

$$Z_w = 2\sigma_w^2 C_{dl} \quad (4)$$

Teniendo el coeficiente de Warburg se procede a determinar el coeficiente de difusión del hidrógeno, D , en el óxido utilizando la ecuación (5) [31]:

$$D = \left[\frac{RT}{\sigma_w \sqrt{2n^2 F^2 C_o}} \right]^2 \quad (5)$$

De donde D es el coeficiente de difusión del hidrógeno, m²s⁻¹; σ_w es el coeficiente de Warburg, $\Omega\text{m}^2\text{s}^{-1/2}$; n es el número de e⁻ transferidos; R es la constante ideal de los gases, 8.314 J K⁻¹mol⁻¹; T es la temperatura absoluta, 298 K; F es la constante de Faraday, 96485.339 Cmol⁻¹; C_o es la concentración del H⁺, mol H⁺m⁻³.

Tabla 3. Coeficientes de difusión para el hidrógeno en TiO₂ formado en solución 0.3 M H₃PO₄. Fuente: Autores.

Densidad de Corriente, mA/cm ²	d, μm	Zw, Ωm ²	Cdl, Fm ⁻²	σ _w , Ωm ² /s ^{-1/2}	D, m ² s ⁻¹
10	2.27	3401	8.755x10 ⁻⁵	4407.17	7.29x10 ⁻²¹
20	2.71	1082	1.803x10 ⁻⁵	5476.82	4.72x10 ⁻²¹
35	1.75	2681	3.887x10 ⁻⁴	1856.86	4.10x10 ⁻²⁰

Mediante las ecuaciones (6) y (7) [70] se calculan los valores de solubilidad y permeabilidad del hidrógeno respectivamente

$$S = \frac{d \cdot i_{\infty}}{D \cdot A \cdot F} \quad (6)$$

En donde d es el espesor, m; i_{∞} es la corriente en estado estacionario, A; D es el coeficiente de difusión, m²s⁻¹; A es el área de hidrogenación, 10⁻⁴m² y F es la constante de Faraday, 96485.339 Cmol⁻¹.

$$P_{\infty} = S \cdot D \quad (7)$$

S es la solubilidad, mol m⁻³ y D es el coeficiente de difusión, m²s⁻¹.

Tabla 4. Valores de solubilidad y permeabilidad para el hidrógeno en TiO₂ formado en solución 0.3 M H₃PO₄. Fuente: Autores.

Densidad de corriente, mA/cm ²	d, μm	i_{∞} , A	D, m ² s ⁻¹	A, m ²	F, Cmol ⁻¹	S, mol m ⁻³	P, mol m ⁻¹ s ⁻¹
10	2.27	7.5x10 ⁻⁵	7.29x10 ⁻²¹			2.42x10 ⁹	1.76x10 ⁻¹¹
20	2.71	5.9x10 ⁻⁵	4.72x10 ⁻²¹	10 ⁻⁴	96485.339	3.5x10 ⁹	1.65x10 ⁻¹¹
35	1.75	1.01x10 ⁻⁴	4.10x10 ⁻²⁰			0.44x10 ⁹	1.80x10 ⁻¹¹

En la Tabla 5 se relacionan los parámetros permeación obtenidos en esta investigación.

Tabla 5. Relación de parámetros de permeación para el hidrógeno en láminas de Ti6Al4V anodizadas con TiO₂ en solución 0.3 M H₃PO₄. Fuente: Autores.

Densidad de Corriente mA/cm ²	D m ² s ⁻¹	S mol m ⁻³	P mol m ⁻¹ s ⁻¹
10	7.29x10 ⁻²¹	2.42x10 ⁹	1.76x10 ¹¹
20	4.72x10 ⁻²¹	3.5x10 ⁹	1.65x10 ¹¹
35	4.10x10 ⁻²⁰	0.44x10 ⁹	1.80x10 ¹¹

De la Tabla 5 se concluye que la probeta anodizada a 20 mA/cm² tiene el menor coeficiente de difusión de hidrógeno, debido a que tiene el mayor espesor de película depositado. Esto conlleva un mayor tiempo para que el hidrógeno difunda a través del electrodo de trabajo por esta razón la solubilidad de hidrógeno es más alta.

Los valores determinados para los coeficientes de difusión están acordes con los reportados en la literatura [51,68], esto demuestra que la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica es una herramienta fundamental en el estudio de los fenómenos de corrosión. Varios estudios han mostrado que la difusión de hidrógeno en TiO₂ es mucho más lenta que en el titanio metálico [68]. Este retraso de la permeación de hidrógeno a través de las películas de TiO₂ puede ser debida a una combinación de una baja absorción de hidrógeno en la superficie del óxido y/o un lento transporte de hidrógeno en el óxido. La porosidad de la película influye también en la determinación del coeficiente de difusión. Una película más porosa ayuda a que el hidrógeno atómico difunda más rápidamente sin encontrar barreras que obstaculicen su camino, como es el caso de la probeta anodizada a 35 mA/cm², ver Figura 16c, en donde se observa una superficie homogénea y con poros claramente definidos.

En la Figura 18 se puede apreciar la influencia del coeficiente de difusión sobre las curvas de permeación. Un menor valor en la difusión del hidrógeno requiere de un mayor tiempo para que la corriente de permeación alcance el estado estacionario. Esto sugiere que el transporte de hidrógeno a través del óxido, en lugar de la evolución de hidrógeno en la superficie, es responsable por el fuerte retraso sobre la permeación de hidrógeno en la película de TiO_2 .

CONCLUSIONES

Se logró determinar el coeficiente de difusión y a partir de estos valores se calculó la solubilidad del hidrógeno en la capa de TiO_2 crecida anódicamente sobre Ti6Al4V en solución $0.3 \text{ M H}_3\text{PO}_4$. Los resultados mostraron que un mayor espesor de película depositada conlleva a una mayor solubilidad de hidrógeno y menor permeabilidad. Esto indica que hay atrapamiento de hidrógeno en el recubrimiento, incluso, si no hay suficiente hidrógeno para la formación de hidruros, estas cantidades pueden causar deterioro del recubrimiento y una posterior falla del material.

A partir de los resultados obtenidos de solubilidad se corrobora el efecto protector de la película sobre la aleación, ya que los átomos de hidrógeno quedan atrapados en dicha barrera e impiden su paso al sustrato metálico reduciendo así la formación de hidruros en la aleación. Por esta razón el coeficiente de difusión es uno de los más importantes parámetros en la predicción de los posibles mecanismos de daño por hidrógeno.

Los coeficientes de difusión determinados para las diferentes densidades de anodizado demuestran que la permeación de hidrógeno es muy sensible a la difusión de hidrógeno en el óxido. Entre más lenta es la difusión a través del TiO_2 mayor será el tiempo que transcurre antes de que comience la permeación y mayor será el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario.

La posibilidad de la existencia de huecos o defectos en la capa película de TiO_2 puede causar una protección imperfecta del sustrato. Estos defectos pueden reducir la resistencia a la transferencia de carga en los poros mediante la formación de puntos activos sobre la película.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher, C.E. Cross, Th. Boellinghaus. Hydrogen absorption and desorption in a duplex-annealed Ti-6Al-4V alloy during exposure to different hydrogen-containing environments. En:Mat. Sci. Eng. June, 2006, A 433, p. 298-304.
- [2] Gray R. Hugh, Hydrogen Environment Embrittlement, Nasa Technical Memorandum, 1972. X-68088 (2-3).
- [3] Rahul Bholra, Shaily M. Bholra, Brajendra Mishra and David L. Olson. Corrosion in Titanium Dental Implants/Prostheses - A Review. En:Trends Biomater. Artif. Organs. March, 2011, 25(1), p. 34-46.
- [4] R.I. Jaffee, I.E. Campbell. The Effect of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen on Iodide Refined Titanium. En:Trans. AIME. 1949, 185, p. 646-655.
- [5] R.D. Daniel, R.J. Quigg, A.R. Troiano. Hydrogen Embrittlement and delayed failure in titanium alloys. En:Trans. ASM. 1959, 51, p. 843.
- [6] D.A. Meyn. Cleavage in Ti-8Al-1Mo-1V caused by hydrogen gas. En:Met. Trans. 1972, A 3, p. 2302.
- [7] H.G. Nelson, D.P. Williams. Gaseous Hydrogen-Induced Cracking of Ti-5Al-2.5Sn. En:Met. Trans. 1972, A 3, p. 2107-2113.
- [8] R.R. Boyer, W.F. Spurr. Characterization of sustained load cracking and hydrogen effects in Ti-6Al-4V. En:Met. Trans. 1978, A 9, p. 23.
- [9] N.R. Moody and J.E. Costa. Microstructure/Property Relationship in Titanium Alloys and Titanium Aluminides. Ed. Y.W. Kim and R.R. Boyer. 1991. pp. 587-604. Warrendale, PA: TMS.

- [10] E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer. Hydrogen-assisted degradation of titanium based alloys. En: Mater. Trans. JIM. 2004, 45, pp. 1594-1600.
- [11] Weckering J., Varias G. A., Doquet V. Numerical Investigation of Sub-Critical Crack Growth In α -Titanium due to Hydride Formation and Fracture. En: European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering ECCOMAS 2004.
- [12] D.F. Teter, I.M. Robertson and H.K. Birnbaum. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β -titanium. En: Acta Materialia 2001, 49, pp. 4313-4323.
- [13] Tair-I Wu, Jiann-Kuo Wu, Effects of electrolytic hydrogenating parameters on structure and composition of surface hydrides of CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy, En: Materials Chemistry and Physics. 2005, 74, pp. 5-12.
- [14] R K Dayal and N Parvathavarthini, Hydrogen embrittlement in power plant steels, En: Sadhana. 2003, 28, pp. 431-451.
- [15] J. PAN, D. THIERRY and C. LEYGRAF, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, En: Electrochim. Acta. 1996, 41, pp. 1143-1153.
- [16] J. H. W. deWit and H. J. W., Lenderink, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium. En: Electrochim. Acta. 1996, 41, pp. 1111-1119.
- [17] J.S. Chen, J. P. Diard, R. Durand, C. Montella, Hydrogen insertion reaction with restricted diffusion. Part 1. Potential step-EIS theory and review for the direct insertion mechanism, En: J. Electroanal. Chem. 1996, 406, pp. 1-13.
- [18] Tae-Hyun Yang and Su-IL Pyun, Hydrogen absorption and diffusion into and in palladium: ac-impedance analysis under impermeable boundary conditions, En: Electrochim. Acta. 1996, 41, 843-848.

- [19] Tae-Hyun Yang and Su-IL Pyun, A study of the hydrogen absorption reaction into (α - and β -LaNi₅H_x porous electrodes by using electrochemical impedance spectroscopy, En:J. Power Sources. 1996, 62, pp. 175-178.
- [20] Tae-Hyun Yang, Su-IL Pyun, An investigation of the hydrogen absorption reaction into, and the hydrogen evolution reaction from, a Pd foil electrode, En:J. Electroanal. Chem. 1996, 414, pp. 127-133.
- [21] T. Casanova and J. Crousier, The influence of an oxide layer on hydrogen permeation through steel, En:Corr. Sci. 1996, 38, pp. 1535-1544.
- [22] AndrzejLasia, Porous electrodes in the presence of a concentration gradient, En:J. Electroanal. Chem. 1997, 428, pp. 155-164.
- [23] AndrzejLasia, Hydrogen evolution:oxidation reactions on porous electrodes, En:J. Electroanal. Chem. 1998, 454, pp. 115-121.
- [24] 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, En:J. Non-Cryst. Solids. 1998, 232-234, pp. 133-139.
- [25] YongjunLeng, Jianqing Zhang, Shaoan Cheng, Chu'nan Cao and Zishuang Ye, A mathematical model for electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of metal hydride electrodes, En:Electrochim. Acta. 1998, 43, pp. 1945-1949.
- [26] C. Montella, Review and theoretical analysis of ac–av methods for the investigation of hydrogen insertion I. Diffusion formalism, En:J. Electroanal. Chem. 1999, 462, pp. 73-87.
- [27] Meilun Shi, Zhiyuan Chen, Jian Sun, Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy, En:Cem. Concr. Res. 1999, 29, pp. 1111-1115.

- [28] P. Bruzzoni, R.M. Carranza, J.R. Collet Lacoste, E.A. Crespo, Hydrogen diffusion in α -iron studied using an electrochemical permeation transfer function, En:Electrochim. Acta. 1999, 44,pp. 2693-2704.
- [29] C. Azevedo, P.S.A. Bezerra, F. Esteves, C.J.B.M. Joia, O.R. Mattos, Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques, En:Electrochim.Acta. 1999, 44, pp. 4431-4442.
- [30] C. Montella, EIS study of hydrogen insertion under restricted diffusion conditions I. Two-step insertion reaction, En:J. Electroanal. Chem. 2001, 497, pp. 3-17.
- [31] Xianxia Yuan y NaixinXu, Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by modified Warburg impedance, En:J. Alloys. Comp. 2001, 329,pp. 115-120.
- [32] R. Cabanel, G. Barral, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Determination of the diffusion coefficient of an inserted species by impedance spectroscopy application to the H/H_xNb₂O₅ system, En:J. Appl. Electrochem. 1993, 23,pp. 93.
- [33] D. F. TETER, I. M. ROBERTSON and H. K. BIRNBAUM, The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β -titanium, En:Acta mater. 2001, 49, pp. 4313-4323.
- [34] C. Hitz, A. Lasia, J. Determination of the kinetics of the hydrogen evolution reaction by the galvanostatic step technique, En:Electroanal. Chem. 2002, 532,pp. 133-140.
- [35] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Investigation of hydrogen insertion in palladium using permeation transfer function techniques, En:J. Electroanal. Chem. 2002, 532,pp. 121-131.
- [36] Fleischmann and Pons, En: J. Electroanal. Chem. 1988, 250,pp. 277.

- [37] J. Navarro-Laboulais, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Kramers_/Kronig transformation, dc behaviour and steady state response of the Warburg impedance for a disk electrode inlaid in an insulating surface, En:J. Electroanal. Chem. 2002, 536,pp. 11-18.
- [38] Yan-huiXu, Guo-rong He, Xiao-lin Wang, Hydrogen evolution reaction on the AB₅ metal hydride Electrode, En:Int J Hydrogen Energy. 2003, 28, pp. 961-965.
- [39] M.A.S. Oliveira, A.K. Vieira, M. Massi, Electrochemical behavior of the Ti–6Al–4V alloy coated with a-C:H films, En:Diamond Relat. Mater. 2003, 12, pp. 2136-2146.
- [40] B.E. Castro, R.H. Milocco, Identifiability of sorption and diffusion processes using EIS: Application to the hydrogen reaction, En:J. Electroanal. Chem. 2005, 579, pp. 113-123.
- [41] F. Vigier, R. Jurczakowski, A. Lasia, Determination of hydrogen absorption isotherm and diffusion coefficient in Pd₈₁Pt₁₉ alloy, En:J. Electroanal. Chem. 2006, 588,pp. 32-43.
- [42] AndrzejLasia, On the mechanism of the hydrogen absorption reaction, En:J. Electroanal. Chem. 2006, 593,pp. 159-166.
- [43] LiangshunLuo, Yanqing Su, JingjieGuo, Hengzhi Fu, Formation of titanium hydride in Ti–6Al–4V alloy, En:J. Alloys Compd. 2006, 425, pp. 140–144.
- [44] L. Yan, S. Ramamurthy, J.J. Noel, D.W. Shoesmith, Formation of titanium hydride in Ti–6Al–4V alloy, En:Electrochim. Acta. 2006, 52, pp. 1169-1181.
- [45] S. Skale, V. Dolecek, M. Slemnik, Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings, En:Corr. Sci. 2007, 49,pp. 1045-1055.
- [46] AndrzejLasia, Hugues Duncan, Hydrogen adsorption/absorption on Pd/Pt(111) multilayers, En:J. Electroanal. Chem. 2008, 621,pp. 62-68.

- [47] M.H. Martin, A. Lasia, Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 2008, 53,pp. 6317-6322.
- [48] R. Vedalakshmi, V. Saraswathy, Ha-Won Song, N. Palaniswamy, Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient, *En:Corrosion Science.* 2009, 51,pp. 1299-1307.
- [49] V. Madina, I. Azkarate, Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys, *En:Int J Hydrogen Energy.* 2009, 34, pp. 5976-5980.
- [50] M.H. Martin, A. Lasia, Hydrogen sorption in Pd monolayers in alkaline solution, *En:Electrochim. Acta.* 2009, 54,pp. 5292-5299.
- [51] Y. Zeng, J.J. Noël, P.R. Norton, D.W. Shoesmith, Hydrogen transport through thin titanium oxides, *En:J. Electroanal. Chem.* 2010, 649,pp. 277–285.
- [52] Akira Nagaoka, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Evaluation of hydrogen absorption behaviour during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti–6Al–4V and Ni–Ti superelastic alloys, *En:Corr. Sci.* 2010, 52,pp. 1130-1138.
- [53] C.P. Liang, H.R. Gong, Fundamental influence of hydrogen on various properties of α -titanium, *En: J Hydrogen Energy.* 2010, 35,pp. 3812-3816.
- [54] B. Łosiewicz, M. Martin, C. Lebouin, A. Lasia, Kinetics of hydrogen underpotential deposition at ruthenium in acidic solutions, *En:J Electroanal. Chem.* 2010, 649,pp. 198-205.
- [55] R. Narayanan, S.K. Seshadri, Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V – Structural and corrosion aspects, *En:Corr. Sci.* 2007, 49,pp. 542–558.
- [56] ASTM G 148-97 Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique.

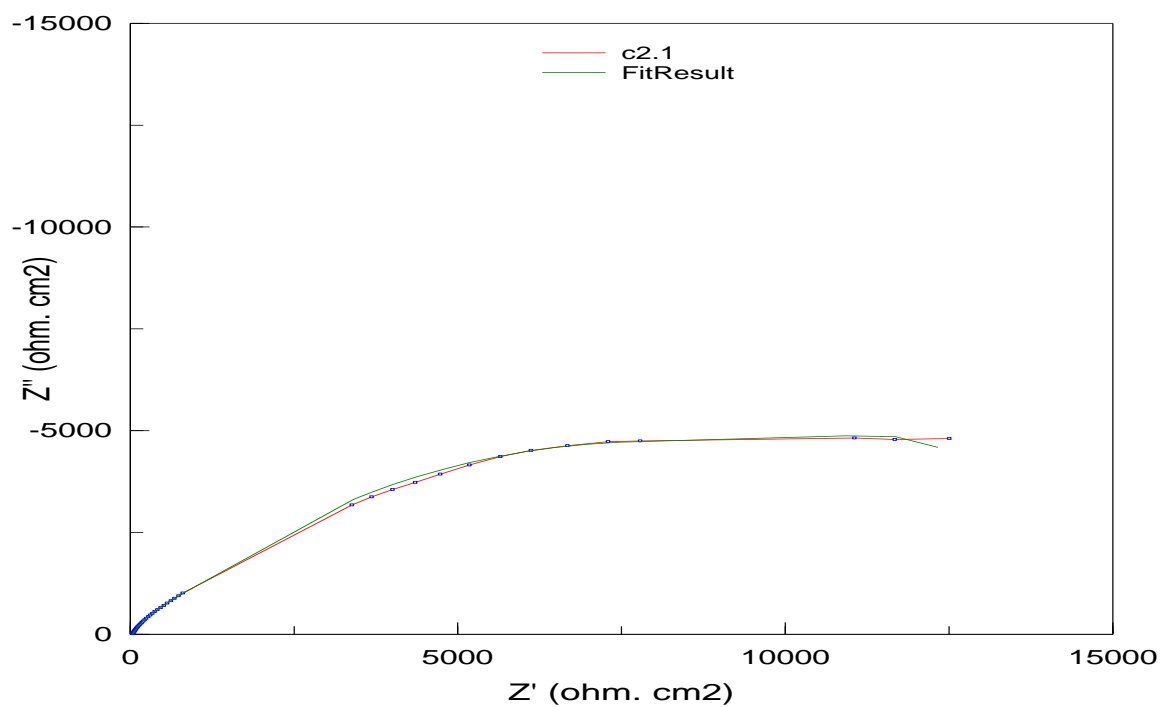
- [57] ASTM E 3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.
- [58] ASTM G 1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [59] Olsson, D. Landolt. Anodization of aNb-Zr alloy, En:Electrochemical Acta, 2003.
- [60] APHESTEGUY, J y DUFFO, G.S. Películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseointegrables. En:Coloquio Latinoamericano de fractura y fatiga, 2000.
- [61] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, En:Proc. Roy. Soc. London, Ser. 1962, A 270, pp. 90.
- [62] Rodríguez Rius D., Obtención de capa de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en Titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas, Tesis Doctoral, Universidad Politecnica de Cataluña, España,1999.
- [63] A. Afshar, M.R. Vaezi,Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium inphosphate-base solutions,En:Surf. & Coat. Tech. 2004, 186, pp. 398–404.
- [64] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol–gel coating techniques and their characterization, En:J. Biomed. Mater. Res. 2002, 59, pp. 18–28.
- [65] Young-TaegSul, Carina B. Johansson, YongsooJeong, Tomas Albrektsson, The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, En:Med. Eng. Phys. 2001, 23, pp. 329–346.

- [66] Yeong-Joon Park, Kyung-Ha Shin, Ho-Jun Song, Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate, En:App. Surf. Sci. 2007, 253,pp. 6013-6018.
- [67] Y. Hirohata, T. Nakamura, Y. Aihara, T. Hino, Dependence of surface oxidation on hydrogen absorption and desorption behaviors of Ti-6Al-4V alloy, En:J. Nuc. Mat.1999, 266-269,pp. 831-836.
- [68] Z. Qin, Y. Zeng, P.R. Norton and D.W. Shoesmith, Modeling Hydrogen Permeation through a Thin TiO_2 Film Deposited on Pd Using COMSOL Multiphysics, En:Proceedings of the COMSOL Conference, Boston, 2009.
- [69] I. Ramirez and A.C. Guastaldi, Electrochemical study of the corrosion of Ti-Pd and Ti-6Al-4V electrodes in sodium chloride solutions, En:Biomecánica, 2001, 9(1), pp. 61-65.
- [70] Mantilla Barba J., Evaluación de los parámetros cinéticos de permeación de hidrógeno sobre la aleación de Ti6Al4V, utilizando métodos electroquímicos, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2006.

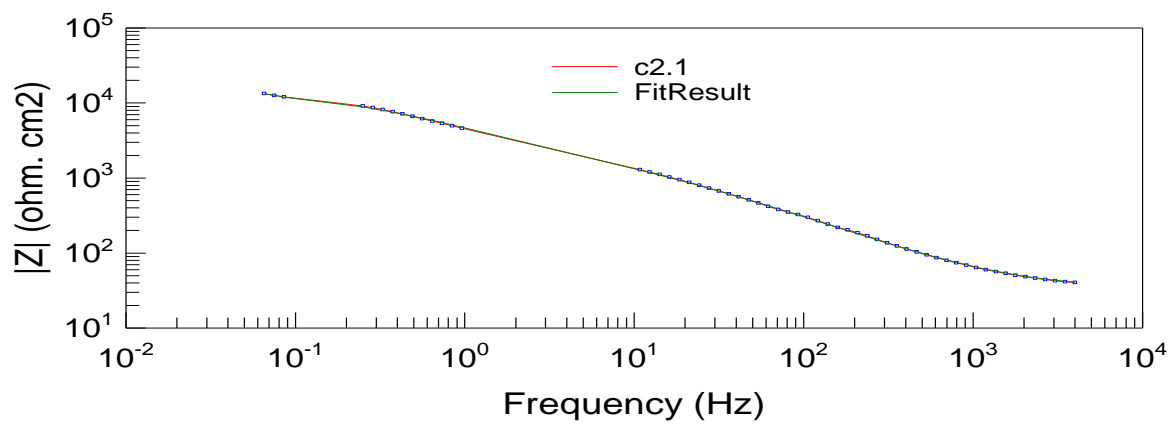
ANEXOS

ANEXO A

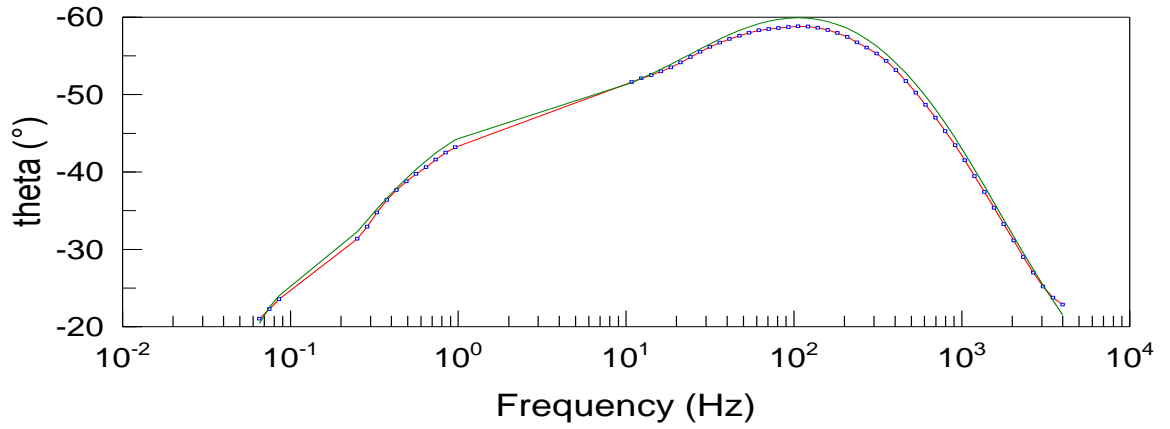
Espectros de impedancia para las probetas anodizadas a 20 y 35 mA/cm² respectivamente.



(a)

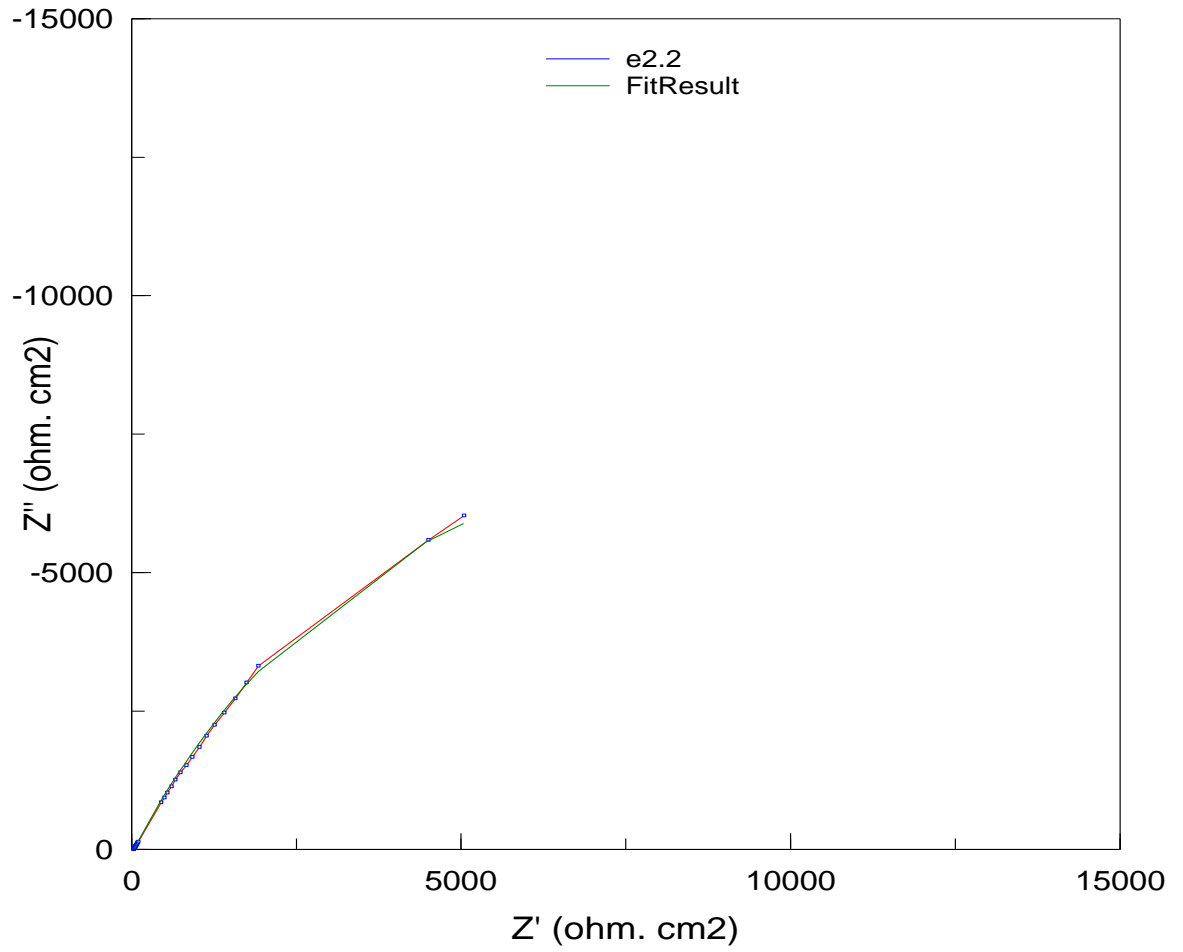


(b)

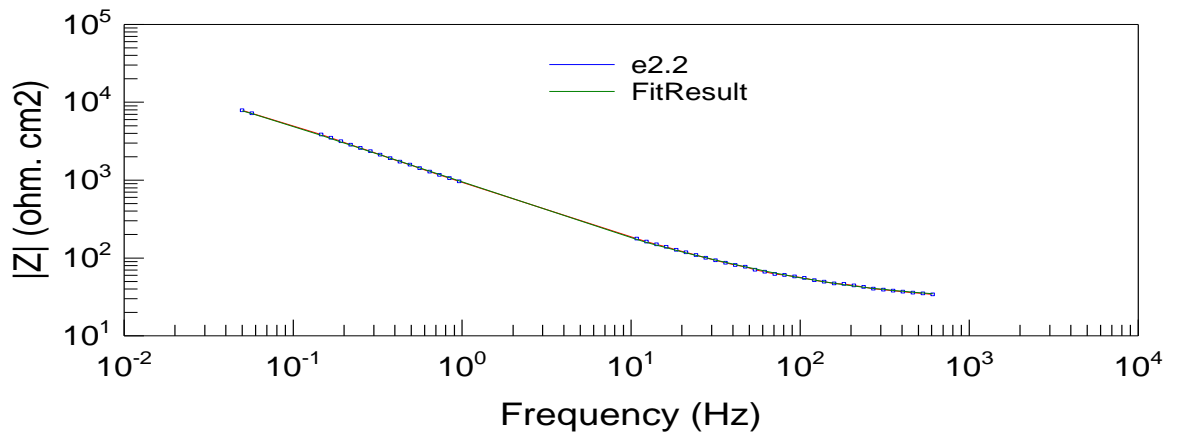


(c)

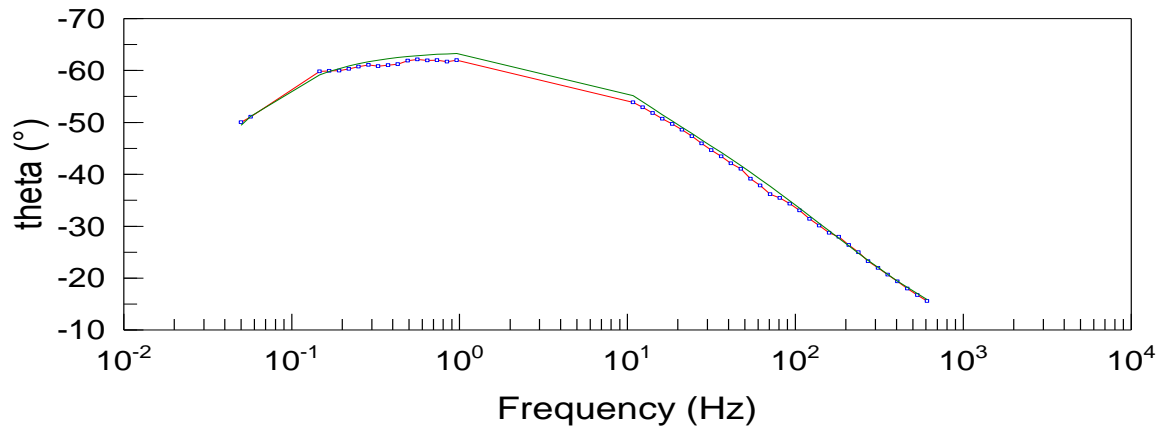
A.1. Diagramas de (a) Nyquist, (b) y (c) Bode para la probeta anodizada a 20 mA/cm^2 . Fuente: Autores.



(a)



(b)



(c)

A.2. Diagramas de (a) Nyquist, (b) y (c) Bode para la probeta anodizada a 35 mA/cm^2 . Fuente: Autores.