

Determinación de 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

Determination of the solubility of hydrogen in TiO_2 formed on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ from warburg impedance concept

Juan Camilo Araque Castro¹, Custodio Vásquez Quintero², Hugo Armando Estupiñan Duran³, Darío Yesid Peña Ballesteros⁴

¹Ing. Metalúrgico, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Físicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, GIC.

²Msc. En Ingeniería Metalúrgica, Profesor Titular, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Físicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, GIC.

³PhD en Ingeniería Química, Profesor Asistente en Dedicación Exclusiva, Departamento de Materiales y Minerales, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia.

⁴PhD en Corrosión, Profesor Asociado, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Físicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, GIC, dypena@uis.edu.co

Recibido 08/11/12, Aceptado 05/05/2013

RESUMEN

Se obtuvieron películas anódicas porosas de TiO_2 sobre una aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ mediante crecimiento galvanostático para densidades de corriente de 10, 20 y 35 mA/cm^2 en una solución de 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 realizada mediante EDS, mostró especies fosfatadas incorporadas a la película porosa, influencia por la cantidad de fósforo sobre el voltaje de rompimiento dieléctrico y su efecto como inhibidor en la disolución del óxido.

La solubilidad del hidrógeno se determinó mediante EIS, en una solución de NaOH, obteniendo modelos de circuitos eléctricos equivalentes que representan la fenomenología del proceso. El coeficiente de difusión de hidrógeno, se calculó para cada densidad de corriente a partir de la impedancia de Warburg simulada, encontrando valores entre 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; indicando que hay atrapamiento de hidrógeno en el recubrimiento, incluso, si no hay suficiente hidrógeno para formar hidruros, estas cantidades pueden causar deterioro del recubrimiento y una posterior falla del material.

Palabras Clave: $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, Crecimiento galvanostático, TiO_2 , Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), Impedancia de Warburg, Solubilidad de hidrógeno, Coeficiente de difusión.

ABSTRACT

Anodic porous films of TiO_2 were obtained on a $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy by galvanostatic growth for values of current densities of 10, 20 and 35 mA/cm^2 in a solution 0.3 M H_3PO_4 . The surface morphology of the films was analyzed by SEM and AFM. An increase in current density generates more homogeneous surface 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 0.5M 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.

Keywords: $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, Galvanostatic Growth, TiO_2 , Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Warburg impedance, Hydrogen solubility, Diffusion coefficient.

1. INTRODUCCIÓN

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 e incluso la formación de hidruros de titanio, dando como resultado la degradación de las propiedades mecánicas [1]. 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 [2].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación superficial

Para el desarrollo de esta investigación, se cortaron discos de Ti₆Al₄V de 0.4 mm de espesor y 12 mm de diámetro. Posteriormente se realizó pulido mecánico con papel SiC desde 240 hasta 1500 pasando por paños y baño ultrasónico. El anodizado fue hecho en solución 0.3M H₃PO₄ utilizando como cátodo una lámina de 316 SS. Las densidades de corriente fueron 10, 20 y 35 mA/cm² para obtener así 3 espesores diferentes de TiO₂.

2.2 Mediciones de SEM y AFM

La película formada fue caracterizada mediante SEM, EDS y AFM. 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, determinando así 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.

2.3 Mediciones de Polarización Catódica y EIS

La polarización catódica fue llevada a cabo en el bi-potenciostato ACM Gill AC BI-STAT, 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 en solución 0.5 M NaOH a temperatura ambiente y constantemente desaireada con N₂. Para las mediciones de EIS, todos los ensayos fueron realizados con una amplitud de señal de 30mV

superpuesta sobre un potencial constante aplicado de fondo. Cada espectro de EIS se registró en el rango de frecuencias de 0.01 a 30000 Hz. Finalmente se determinan los modelos de circuito equivalente que mejor se ajustan a los datos experimentales (ZView, Scribner Associates Inc.).

2.4 Mediciones de Permeación de hidrógeno

Estos ensayos fueron llevados a cabo en la celda de permeación Devanathan-Stachurski. 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, el potencial de generación de hidrógeno fue -2200 mV, ambos compartimientos contenían solución 0,5M NaOH, un electrodo de referencia Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Anodizado

Los espesores obtenidos para las diferentes densidades de corriente de anodizado junto con el contenido de fósforo en las películas anódicas son mostrados en la tabla 1.

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

Table 1. Phosphorus coatings obtained.

i (mA/cm ²)	e ^a (μm)	e ^b (μm)	% P ^c wt.
10	2.27	2.20	1.89
20	2.71	2.6	2.49
35	1.75	1.88	4.80

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

^b Experimental tomados a partir de las micrografías SEM.

^c Tomados a partir de los análisis EDS.

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 inhibitor en la disolución y re-deposición de la capa de óxido limitando así el espesor de las mismas. Por esta razón el espesor en la probeta anodizada a 35 mA/cm² es menor que la probeta a 10 y 20 mA/cm².

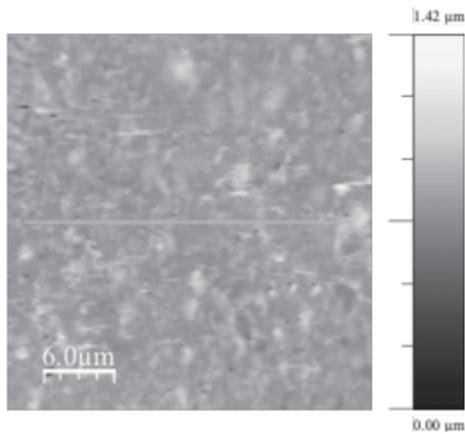
3.2 Morfología de la película anódica

Las imágenes de SEM muestran que la película anódica creció uniformemente en para todas la densidades de corriente de anodizado. Esto se confirma con los análisis de AFM (figura 1), además revelan que a medida que aumenta la densidad de corriente de anodizado, la rugosidad superficial disminuye, haciéndose más homogénea (ver tabla 2).

Tabla 2. Valores de Rugosidad RMS y Rugosidad Promedio Ra.
Table 2. Roughness values.

i (mA/cm ²)	RMS (nm)	Ra (nm)
10	96.53	85.00
20	62.36	46.31
35	47.98	38.63

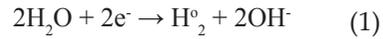
Figura 1. Topografía AFM, probeta anodizada a 20 mA/cm², TiO₂ (2.71 μm)/Ti₆Al₄V.
Figure 1. Topography by AFM, contact method.



3.3 Mediciones de polarización catódica

La curva de polarización catódica potenciodinámica para el disco de Ti₆Al₄V, se observa en la figura 2. El potencial escogido para generar hidrógeno fue de -2200 mV. Potencial suficiente para asegurar que el hidrógeno presente en la solución, H⁺, sea reducido (1), 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 (2), 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.

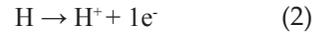
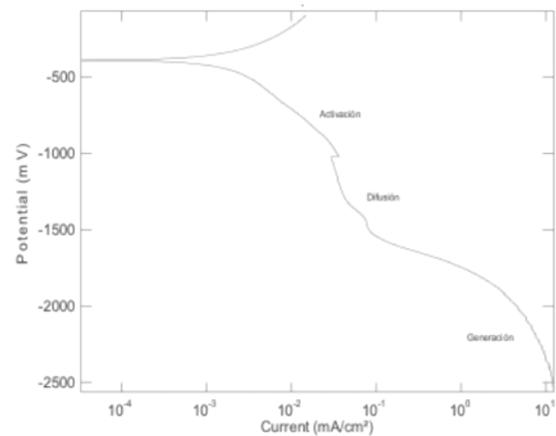


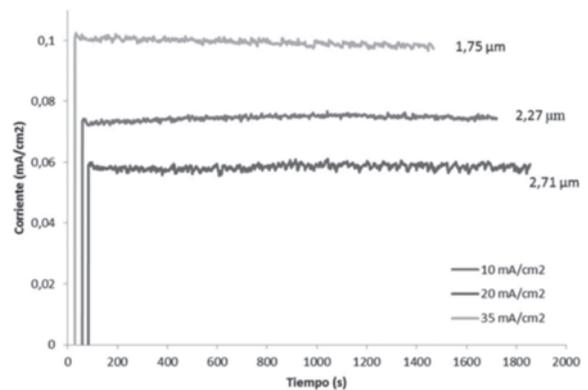
Figura 2. Curva de polarización potenciodinámica para la probeta sin anodizar de Ti₆Al₄V.
Figure 2. Potentiodynamic polarization curve for the specimen unanodized.



3.4 Ensayos de permeación de hidrógeno

Las curvas de permeación de hidrógeno, para un potencial de generación de -2200 mV, se observan en la figura 3. De la Figura se puede observar que a medida que aumenta el espesor de película anódica 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 [3], la detección en la evolución de la corriente anódica es retrasada entre más espesor de capa sea depositado.

Figura 3. Curvas de permeación de hidrógeno obtenidas para las diferentes densidades de corriente de anodizado.
Figure 3. Hydrogen permeation curves obtained for different current densities.

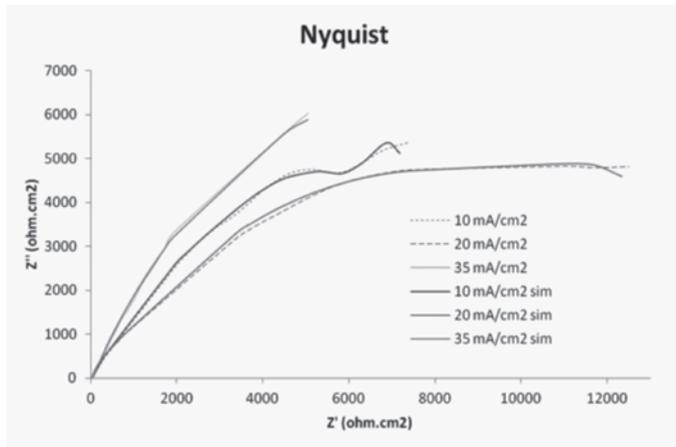


3.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS

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 para los diferentes espesores de película anódica, se presentan en la figura 4.

Figura 4. Espectro de impedancia, representado en el Nyquist, para la película anódica de TiO₂ (2.27, 2.71 y 1.75 μm de espesor) sobre Ti₆Al₄V, para el potencial de -2.5V de generación. Experimentales (punteada) y simulados (continua).

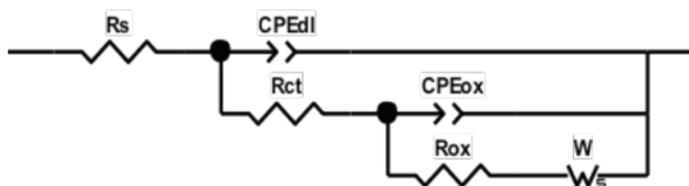
Figure 4. Impedance spectrum, represented in the Nyquist, for the film TiO₂.



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 (figura 5).

Figura 5. 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.

Figure 5. Electrical equivalent circuit model proposed for the representation of the behavior of the diffusion of hydrogen.



Las dos primeras constantes de tiempo a altas frecuencias son debidas a reacciones de transferencia de carga en la interface TiO₂/electrolito. El CPEdl representa la capacitancia de la doble capa en la interface solución/TiO₂ a altas frecuencias, que se utiliza comúnmente para reemplazar la capacitancia pura en vista de la naturaleza rugosa/porosa de la película anódica. 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/cm², ver figura 4. De la figura 4 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 4, 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 sobre la aleación es muy delgado, la impedancia difusional ocurre a altas frecuencias por lo que el espectro reflejado sólo muestra un semicírculo [4].

3.6 Determinación de la solubilidad de Hidrógeno en TiO₂ a partir del concepto de Impedancia de Warburg

A partir del circuito equivalente se determina el Coeficiente de Warburg, mediante la ecuación (3)

$$Z_w = 2\sigma_w^2 C_{dl} \quad (3)$$

Teniendo el coeficiente de Warburg se procede a determinar el coeficiente de difusión, la solubilidad y la permeabilidad del hidrógeno (tabla 3), D, en el óxido utilizando las ecuaciones (4), (5) y (6) [5, 6]:

$$D = \left[\frac{RT}{\sigma_w \sqrt{2n^2 F^2 C_o}} \right]^2 \quad (4)$$

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

$$S = \frac{e^*i_{\infty}}{D^*A^*F} \quad (5)$$

En donde m es el espesor, i_{∞} es la corriente en estado estacionario, A es el coeficiente de difusión, m^2s^{-1} ; A es el área de hidrogenación, $10^{-4} m^2$ y F es la constante de Faraday, $96485.339 Cmol^{-1}$.

$$P_{\infty} = S^*D \quad (6)$$

S es la solubilidad, $mol m^{-3}$ y D es el coeficiente de difusión, m^2s^{-1} .

Varios estudios han mostrado que la difusión de hidrógeno en TiO_2 es mucho más lenta que en el titanio metálico [7]. Este retraso de la permeación de hidrógeno a través de las películas de TiO_2 puede ser debida a la combinación de una baja absorción de hidrógeno en la superficie del óxido y/o un lento transporte de hidrógeno en el óxido.

Tabla 3. Relación de parámetros de permeación para el hidrógeno en láminas de Ti_6Al_4V anodizadas con TiO_2 en solución $0.3 M H_3PO_4$.

Table 3. Parameter value for hydrogen permeation in Ti_6Al_4V sheets.

i mA/cm^2	D m^2s^{-1}	S $mol m^{-3}$	P $mol m^{-1}s^{-1}$
10	7.29×10^{-21}	2.42×10^9	1.76×10^{-11}
20	4.72×10^{-21}	3.5×10^9	1.65×10^{-11}
35	4.10×10^{-20}	0.44×10^9	1.80×10^{-11}

4. CONCLUSIONES

- 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.

- Se pudo 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 .

REFERENCIAS

[1] Eliezer, D., Tal-Gutelmacher, E., Cross, C.E., Boellinghaus, Th. Hydrogen absorption and desorption in a duplex-annealed Ti-6Al-4V alloy during exposure to different hydrogen-containing environments, Mater. Sci. Eng. A 433, 298-304, 2006.

[2] Gray, R., Hydrogen Environment Embrittlement, Nasa Technical Memorandum X-68088, 2-3, 1972.

[3] Hirohata, Y., Nakamura, T., Aihara, Y., Hino, T., Dependence of surface oxidation on hydrogen absorption and desorption behaviors of Ti-6Al-4V alloy, J. Nuc. Mat., 266-269; 831-836, 1999.

[4] Ramiresand, I., Guastaldi, A., Electrochemical study of the corrosion of Ti-Pd and Ti-6Al-4V electrodes in sodium chloride solutions, Biomecánica, 9(1), 61-65, 2001.

[5] Xianxia, Y., Naixin, X., Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by modified Warburg impedance, J. Alloys. Comp., 329, 115-120, 2001.

[6] Mantilla, B., Evaluación de los parámetros cinéticos de permeación de hidrógeno sobre la aleación de Ti_6Al_4V , utilizando métodos electroquímicos. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2006.

[7] Proceedings of the COMSOL Conference. 2009. Boston. Modeling Hydrogen Permeation through a Thin TiO_2 Film Deposited on Pd Using COMSOL Multiphysics. Qin, Z., Zeng, Y., Norton, P., Shoosmith, D.