



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESTUDIO DE LA ALEACIÓN Ti-Cr-V-Al PARA LA ABSORCIÓN DE
HIDRÓGENO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
FÍSICA**

**PRESENTA:
LAURA ALEJANDRA MONCAYO DÍAZ DE LEÓN**

**ASESOR:
DRA. ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ**



Ciudad Universitaria, CD. MX. 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría mostrar agradecimiento a mis padres: Gloria Díaz de León García y Alejandro Moncayo Barrientos, quienes me han brindado las oportunidades y el apoyo necesario para mi formación académica desde siempre, además de ser mi inspiración para estudiar una carrera científica.

A la Dra. Alejandra López Suárez, quien me brindó la oportunidad de participar en este proyecto de investigación y quien además de apoyarme y guiarme durante el proceso, siempre estuvo ahí para motivar y fomentar en mí la curiosidad y el interés por la física.

A los profesores de la Facultad de Ciencias UNAM, quienes me brindaron las herramientas necesarias para una formación académica integral y de gran nivel durante la licenciatura.

A mis amigos y compañeros con quienes compartí experiencias y conocimiento y contribuyeron con su apoyo incondicional a lo largo del tiempo en todos los aspectos.

Agradezco a mis sinodales, por la revisión y los valiosos comentarios de esta tesis.

Al M. C. Jesús Armando Lara Velázquez por su apoyo en la preparación de las muestras.

Al Dr. Carlos David Ramos Vilchis y al Dr. Guillermo Santana por su apoyo durante los tratamientos térmicos.

Al Fís. Juan Carlos Pineda y al M.I. Gerardo Rayo por su apoyo en el acelerador Van de Graaff de 5.5. MV.

Al. Sr. Antonio Morales por el apoyo recibido en el análisis de XRD.

Y de igual forma le agradezco al Dr. Carlos Magaña su apoyo en las sesiones de microscopía electrónica de barrido.

También agradezco al proyecto UNAM DGAPA-PAPIIT IN-101-219 por el apoyo otorgado para la realización de esta tesis. Y al proyecto PAPIIT IG101120 por los análisis ERDA en el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV.

Finalmente quiero expresar a todos ustedes y muchas personas más con las que he coincidido, el enorme agradecimiento, por su contribución a la realización de una meta y a mi formación personal y profesional durante estos años de mi vida.

2.2	Análisis de las muestras	34
2.3	Absorbedor para medidas ERDA	36
2.4	Difracción de rayos X (XRD)	37
2.5	Ley de Bragg	39
2.6	Microscopía SEM	41
2.7	EDS	44

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1	Preparación de las muestras	50
3.2	Modificación de la superficie usando PECVD	51
3.3	Hydrogenación	52
3.4	Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV	54
3.5	Cámara de análisis	58
3.6	Detectores de radiación	60
3.7	Experimento ERDA	68
3.8	Análisis de muestras usando XRD	71
3.9	Análisis de muestras usando EDS	72

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1	Identificación y caracterización de las muestras de la aleación Ti-Cr- Al-V	73
4.2	Resultados EDS	75
4.3	Resultados ERDA	78
4.4	Resultados XRD	92
CONCLUSIONES	99
APÉNDICE 1		
	Factor cinemático de dispersión	104
REFERENCIAS	107

RESUMEN

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo y debe considerarse su utilización para generar energía de manera eficiente de tal forma que se contribuya al beneficio del ambiente. La eficiencia de la energía y la sustentabilidad son dos factores importantes en la transición de las energías basadas en combustibles fósiles a aquellas que son renovables y sustentables, tales como el hidrógeno. Actualmente, el mundo experimenta el nacimiento de la energía del hidrógeno en todos los sectores, desde la producción, distribución y el almacenamiento, siendo este último el mayor reto tecnológico. En años anteriores, se ha propuesto el uso de algunos metales como almacenadores de hidrógeno, en forma de hidruros metálicos, los cuales poseen la ventaja de ser compactos y almacenar grandes cantidades de hidrógeno, comparados con otras técnicas de almacenamiento del portador de energía.

En este trabajo de investigación, se plantea la utilización de la aleación Ti-Cr-V-Al como un posible almacenador de hidrógeno. Dicha aleación se caracterizó mediante la técnica de análisis de origen nuclear ERDA (análisis de iones de retroceso) con el objetivo de conocer la capacidad de absorción de hidrógeno del material. Adicionalmente, se implementaron técnicas de análisis de materiales complementarias; tales como XRD (difracción de rayos X convencional) y EDS (análisis de

elementos) con el objetivo de estudiar los cambios presentados por el material cuando ocurre la absorción de hidrógeno.

La técnica XRD implementada en las muestras de Ti-Cr-V-Al mostró la presencia de un número mayor de picos de difracción en los espectros XRD, correspondientes a la formación de hidruros metálicos, conforme se presenta un incremento en la temperatura de hidrogenación de las mismas, por lo que se sugiere un cambio estructural en la aleación. Mientras que el análisis elemental EDS, proporcionó los componentes de la aleación en porcentaje atómico de manera precisa, asegurando que no existen impurezas en el material.

Respecto al estudio de absorción de hidrógeno, las muestras de Ti-Cr-V-Al fueron hidrogenadas a diversas temperaturas en un rango de entre los 150°C hasta los 450°C, y algunas fueron sometidas a un tratamiento por plasma de Ar, mientras que otras no. Los resultados suponen que la aleación Ti-Cr-V-Al podría ser una buena candidata para su uso como contenedor de hidrógeno, pues es estable, forma hidruros metálicos y su absorción de hidrógeno es comparable con otros materiales previamente estudiados.

INTRODUCCIÓN

“Todo el hidrógeno del mundo podría transformarse de una sola vez y el éxito del experimento propagarse con el Universo como una nueva estrella.” [1]

F. William Aston.

Premio Nobel de Química en 1922.

La energía en la actualidad es uno de los temas de mayor interés en lo relacionado a un desarrollo sustentable. A pesar de que se cuenta con una amplia gama de opciones tecnológicas y diversas fuentes de combustible, el mundo actual enfrenta con gran necesidad el desarrollo e implementación de fuentes alternativas de combustible, las cuales sean renovables y sustentables de tal forma que ofrezcan beneficios potenciales en términos de suministro y reducción de emisiones contaminantes y gases de efecto invernadero [2].

Con el objetivo de contribuir a tener un ambiente sustentable, debemos considerar a largo plazo el uso del hidrógeno como un combustible estratégico para la generación de energía de forma limpia. El hidrógeno es considerado el portador de energía ideal debido a que únicamente se obtiene agua como producto de su utilización en celdas de combustible.

Sin embargo, el desarrollo de formas efectivas de almacenamiento de hidrógeno sigue siendo un reto tecnológico. Las técnicas actuales de almacenamiento de hidrógeno, tales como gas comprimido, líquido criogénico y sólido absorbido, tienen sus ventajas y desventajas y ninguna parece ser satisfactoria para su uso en una economía del hidrógeno.

Algunas de las propiedades del hidrógeno requieren controles de ingeniería adicionales para garantizar su uso seguro. Específicamente, el hidrógeno tiene una amplia gama de concentraciones inflamables en el aire, y en consecuencia se requiere de una ventilación adecuada y detección de fugas para un diseño de sistema de almacenamiento de hidrógeno seguro, cuando se llevan a cabo estas medidas, se genera confianza en que el hidrógeno puede ser tan seguro como los combustibles de uso general.

Convencionalmente, el hidrógeno se almacena como gas comprimido a altas presiones o como líquido criogénico. Sin embargo, este tipo de almacenamiento requiere de una gran cantidad de espacio y en consecuencia de sistemas voluminosos. Por ejemplo, para aplicaciones móviles, los sistemas de almacenamiento de hidrógeno requieren ser ligeros y compactos por lo que, para alcanzar este objetivo, se ha enfocado la atención en el almacenamiento de hidrógeno por materiales en estado sólido [3].

El hidrógeno en forma gaseosa puede reaccionar con algunos metales y aleaciones para formar hidruros metálicos, los cuales permiten el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido. Se ha reportado en la literatura que un candidato interesante para este fin es la fase del hidrógeno en MgH_2 , principalmente por el bajo costo del magnesio y su alta capacidad gravimétrica (7.6wt%) siendo la mayor entre los hidruros metálicos reportados. Sin embargo, la estructura convencional microcristalina del hidruro de magnesio posee ciertas desventajas como es una baja cinética de absorción/desorción de hidrógeno incluso a altas temperaturas (por encima de los 400°C) [4].

Por otra parte, las aleaciones del tipo Ti-Cr-V fueron uno de los primeros sistemas estudiados para su aplicación en almacenamiento de hidrógeno. Esta aleación, posee una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y su máxima capacidad de absorción de hidrógeno reportada puede alcanzar aproximadamente los 3.7wt% a temperatura ambiente (con átomos de hidrógeno disueltos en la estructura bcc) [4].

En este trabajo se propone el estudio de la aleación Ti-Cr-V-Al, como un almacenador de hidrógeno y su caracterización mediante diversas técnicas, tales como: el análisis de iones de retroceso (ERDA), la difracción de rayos X (XRD) y el análisis elemental (EDS) con el objetivo de estudiar los cambios producidos a medida que el material absorbe hidrógeno.

Por otra parte, para las muestras analizadas en este trabajo de investigación, se emplea la técnica de origen nuclear ERDA, con el objetivo de determinar la cantidad de hidrógeno que absorben las muestras de la aleación Ti-Cr-V-Al previamente hidrogenadas. Dicha técnica, emplea núcleos de He como proyectiles, y en consecuencia se obtiene con gran precisión la cantidad de hidrógeno absorbido por las muestras, a diferencia de las técnicas utilizadas convencionalmente para la cuantificación de hidrógeno. Entre estas técnicas están: la medición de cambios de presión en el sistema, la utilización de la ley de gas ideal considerando la temperatura constante o la consideración de la diferencia en peso de la muestra antes y después de ser hidrogenada.

El presente trabajo de investigación se encuentra estructurado en seis capítulos y un apéndice.

En los capítulos 1 y 2 correspondientes al almacenamiento de hidrógeno en metales y técnicas de caracterización para cuantificar hidrógeno, se engloba el panorama de la utilización de diversas fuentes de combustible a lo largo de la historia de la humanidad hasta llegar al hidrógeno y se habla de las ventajas del uso del hidrógeno como combustible, así como de su almacenamiento, con enfoque en los hidruros metálicos. También se mencionan las características generales del Ti y de la aleación Ti-Cr-V-Al y las relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno analizadas en este trabajo.

En el capítulo 2, se mencionan las particularidades técnicas de los métodos utilizados para estudiar y cuantificar la cantidad de hidrógeno, así como aquellas que permiten conocer las propiedades y estructura en los materiales antes y después de ser sometidos a hidrogenación. En dicho capítulo se mencionan los aspectos teóricos de las técnicas de análisis ERDA, XRD y EDS.

El desarrollo experimental se presenta en el capítulo 3 de este trabajo de investigación donde se explican la preparación de las muestras de Ti-Cr-V-Al, los métodos implementados para su hidrogenación a diversas temperaturas y algunas características y parámetros de los equipos utilizados para dicho fin, así como su funcionamiento.

A continuación, en el capítulo 4, se presentan los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo del trabajo de investigación, así como su análisis y discusión que permiten obtener ciertas características e información sobre el comportamiento de las muestras durante la hidrogenación a diferentes temperaturas haciendo una comparación entre las mismas.

Finalmente, con base en los resultados obtenidos y su análisis, se exponen las conclusiones que se derivan del trabajo y se incluye un apéndice donde se

presenta la derivación del factor cinemático de dispersión mencionado en los aspectos teóricos del capítulo 2.

CAPÍTULO 1

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN METALES.

1.1 El hidrógeno como combustible.

Desde el comienzo de la revolución industrial en el siglo XVIII, los combustibles fósiles, en forma de carbón, petróleo y gas natural, han impulsado la tecnología y el transporte que utilizamos hoy en día.

Actualmente, la mayoría de los países desarrollados, dependen en gran medida del uso de dichas fuentes de energía, las cuales se basan en recursos naturales limitados. Eventualmente, dichos recursos disminuirán a través de los años y se volverán cada vez más caros o perjudiciales para el ambiente, debido a que representan una parte significativa de las emisiones que contribuyen a la contaminación atmosférica; a diferencia de algunos tipos de energía renovables como la energía solar, eólica o geotérmica, los cuales se regeneran constantemente y se consideran abundantes.

Se pronostica que la demanda mundial de energía se incrementará el doble hacia el año 2050 como respuesta al crecimiento de la población y a la industrialización de los mismos países. Sin embargo, un reemplazo de los combustibles fósiles no se dará de la noche a la mañana, se requiere que las fuentes alternativas de combustible puedan suministrar energía en cantidades y costos competitivos con los combustibles fósiles.

Además de las fuentes de energía renovables, como el viento o el Sol, el hidrógeno (H) es una fuente limpia y renovable de energía, además de ser un elemento abundantemente disponible en el Universo. Por lo que resulta ser una alternativa prometedora ante el uso de combustibles fósiles. El uso del hidrógeno para fines energéticos es un esfuerzo bastante nuevo, a pesar de que esta posibilidad ha sido discutida e investigada aproximadamente durante un siglo [5].

A pesar de que el hidrógeno es un reemplazo muy atractivo para los combustibles fósiles, no se encuentra en forma libre en la naturaleza. Más bien, aparece en forma de compuestos químicos como el agua o los hidrocarburos los cuales son transformados químicamente en H₂.

El hidrógeno es considerado un combustible alternativo desde 1992 [6]. El interés en el hidrógeno como combustible radica en que es un portador de energía, al igual que lo es la electricidad, el cual puede ser utilizado en motores de combustión interna o celdas de combustible sin producir alguna emisión de gas de efecto invernadero a través de su reacción con el oxígeno, ya que produce agua como único subproducto. De hecho, una celda de combustible acoplada con un motor eléctrico es de dos a tres veces más eficiente que un motor de combustión interna que utiliza gasolina.

La energía basada en hidrógeno tiene el potencial de convertirse en una fuente principal de energía en el futuro. Sin embargo, esto representaría un reto

en el balance tecnológico, económico y de infraestructura para implementar el hidrógeno como un nuevo combustible. A pesar de esto, no cabe duda de que las tecnologías de las energías renovables están creciendo por tipo y viabilidad en la industria de la energía limpia y el hidrógeno como combustible podría ayudar a abordar futuros desafíos ambientales y energéticos.

1.2 Hidruros metálicos.

El hidrógeno se considera como un candidato ideal de portador de energía, tanto para aplicaciones móviles como estacionarias, ya que evita efectos adversos en el ambiente y reduce la dependencia de combustibles fósiles.

El almacenamiento de hidrógeno hoy en día es todo un reto para la ciencia de materiales, debido a que se requiere de aquellos materiales que se caractericen por tener una fuerte interacción con el hidrógeno o sin alguna reacción al mismo.

El hidrógeno puede ser almacenado como [7]:

- 1)** Gas presurizado.
- 2)** Líquido criogénico.
- 3)** Combustible sólido: como la mezcla química o física de materiales, tales como hidruros metálicos, hidruros complejos y materiales de carbón o producidos a través de metanol modificado.

El comportamiento químico del hidrógeno puede ser como el de un halógeno o metal alcalino ya que cede o acepta un electrón durante la formación de enlaces químicos, de gran utilidad al momento de formar compuestos como lo son los hidruros metálicos.

Adicionalmente, el hidrógeno reacciona a altas temperaturas con algunos metales de transición y sus aleaciones para formar hidruros. Los elementos electropositivos son los más reactivos, como el Sc, Yt, los lantánidos, los actínidos y los miembros de los grupos (IVB) y (VB) del sistema periódico tales como el Ti y el V.

Los hidruros binarios formados por metales de transición poseen un comportamiento predominantemente metálico y se denominan hidruros metálicos. Se consideran buenos conductores y tienen una apariencia metálica o similar al grafito.

La mayoría de estos compuestos (MH_n) muestran una gran desviación de la estequiometría ideal; es decir, cuando $n=1,3$ y es posible que existan como sistemas multifase.

Su estructura de red cristalina es la típica de un metal, pero con átomos de hidrógeno en los sitios intersticiales, por lo que también son llamados hidruros intersticiales. Este tipo de estructura se limita a las composiciones MH , MH_2 y MH_3 con los átomos de hidrógeno situados dentro de los intersticios (huecos) octaédricos o tetraédricos en la red del metal.

El hidrógeno posee parcialmente una carga negativa dependiendo del metal. Hay una excepción con el $\text{PdH}_{0.7}$, Pt y Ru, los cuales pueden adsorber cantidades considerables de hidrógeno, las cuales los activan y estos dos elementos, en conjunto con Pd y Ni son excelentes catalizadores de hidrogenación a pesar de que no forman hidruros.

Proceso de absorción de hidrógeno.

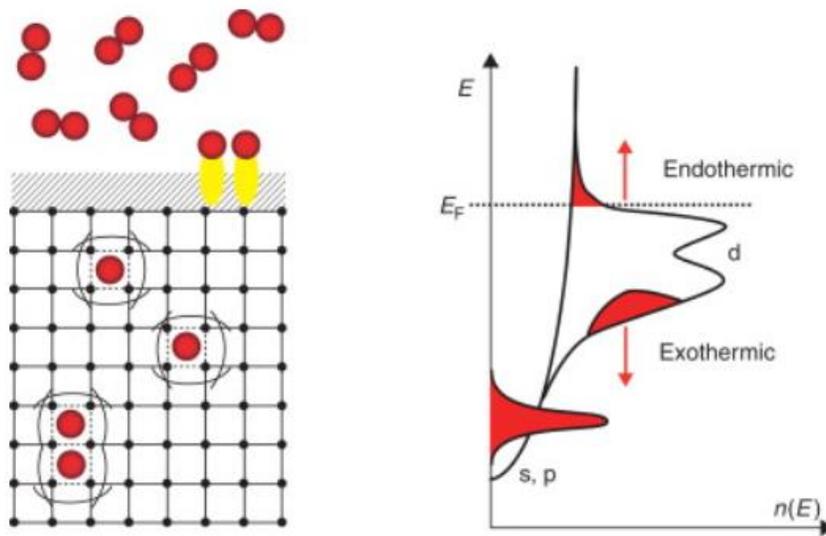


Figura 1.1. Representación esquemática del proceso de absorción de hidrógeno y su influencia en la estructura electrónica.

El proceso de absorción es la reacción de gas hidrógeno con un metal (figura 1.1) y se describe de la siguiente forma [8]:

Los átomos de hidrógeno contribuyen con su electrón a la banda de estructura del metal. Si tenemos una relación pequeña de hidrógeno a metal ($H/M < 0.1$) el hidrógeno se disuelve exotérmicamente en el metal (solución sólida,

fase α). La red del metal se expande proporcionalmente a la concentración de hidrógeno (aproximadamente de 2 a 3 Å por átomo de hidrógeno).

Cuando se tienen mayores concentraciones de hidrógeno en el metal receptor ($H/M > 0.1$), la fuerte interacción hidrógeno-hidrógeno adquiere mayor relevancia debido a la expansión de la red y la fase del hidruro (fase β) forma núcleos y crece. La concentración de hidrógeno en la fase del hidruro es usualmente igual a la unidad ($H/M = 1$).

El volumen de expansión entre las fases α y β , en algunos casos, corresponde del 10 al 20% de la red del metal. Por lo tanto, en la fase de frontera se acumula un esfuerzo muy grande y se conduce a un deterioro del metal receptor, como ocurre con los compuestos intermetálicos. Dichos compuestos son de especial interés ya que al formar hidruros de compuestos intermetálicos, en los que, debido a la variación de elementos (los de mayor afinidad al hidrógeno como las tierras raras o un metal alcalinoterreo que forman hidruros metálicos más estables y metales de transición, de menor afinidad al hidrógeno y que únicamente forman hidruros inestables) se permite que las propiedades de estos hidruros puedan ser adaptadas.

El hidruro final es un polvo con tamaño de partícula que va de los 10 a los 100 μm .

El proceso de absorción de hidrógeno también puede explicarse a través del siguiente esquema [8]:

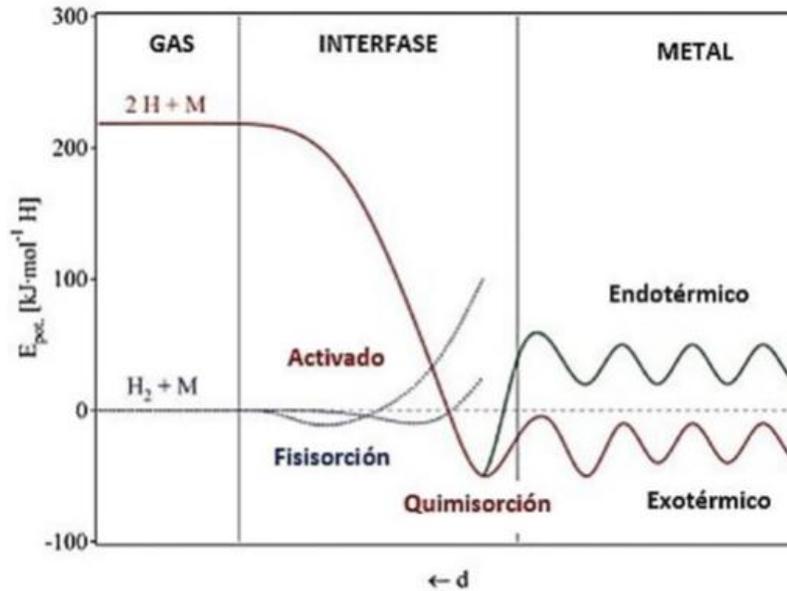


Figura 1.2. Proceso de absorción de hidrógeno en una curva de energía potencial unidimensional simplificada.

En la figura 1.2, se observan los estados de fisorción y quimisorción de las moléculas de hidrógeno, así como la barrera de activación para la disociación y formación de enlaces metal- hidrógeno, si nos situamos lejos de la superficie del metal, el potencial de una molécula de hidrógeno y de dos átomos de hidrógeno se encuentran separados, por una energía de disociación $H_2 \rightarrow 2H$, igual a $E_{\text{disociación}} = 435.99 \text{ kJ/mol}$.

La fuerza de Van der Waals, es la primera interacción atractiva entre la molécula de hidrógeno y la superficie del metal, conforme se acercan una a la otra, llegando al estado de fisorción para una molécula de hidrógeno de radio

aproximado a 0.2 nm y a una energía de aproximadamente $E_{\text{fisisorción}}=10$ kJ/mol desde la superficie del metal [8].

Más cerca de la superficie, el hidrógeno tiene que superar una barrera de activación para la disociación y la formación del enlace metal-hidrógeno. La altura de dicha barrera de activación dependerá de los elementos que se encuentran sobre la superficie en cuestión.

Los átomos de hidrógeno comparten su electrón con los átomos de los metales en la superficie; de esta forma se encuentran en el estado de quimisorción $E_{\text{quimisorción}}= 50$ KJ/mol. Los átomos de hidrógeno en la quimisorción podrían poseer una mayor movilidad sobre la superficie, presentan una cantidad mayor de interacciones entre ellos y forman fases sobre la superficie a una cobertura lo suficientemente alta.

Posteriormente, los átomos de hidrógeno en el estado de quimisorción pueden acceder a capas por debajo de la superficie y finalmente se difunden sobre los sitios intersticiales a través de la estructura de red del metal en cuestión.

Aspectos termodinámicos de la formación de hidruros.

Para explicar el proceso de formación de hidruros, desde el punto de vista termodinámico, podemos recurrir a un modelo de isothermas presión-composición, mostrado en la figura 1.3 y descrito de la siguiente manera [8]: en el lado izquierdo se presenta la fase "α" (solución sólida), la fase del hidruro (fase β) y la región de coexistencia entre ambas fases, la cual inicia en la parte plana

de la meseta y termina a la temperatura crítica T_c . A la derecha se observa la construcción de Van't Hoff, la pendiente de la recta es igual a la razón de la entalpía de formación dividida por la constante universal de gas ideal (R) y la intersección es igual a la entropía de formación dividida por la misma constante R .

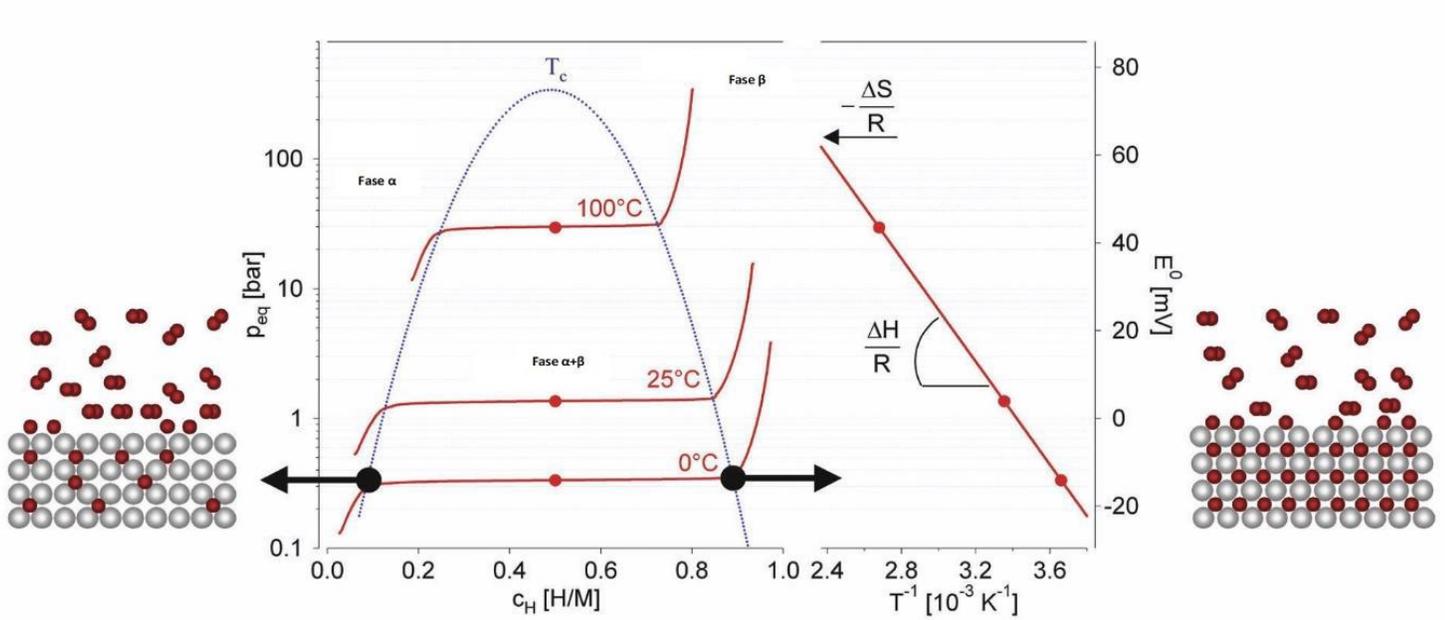


Figura 1.3. Isotermas de presión para la absorción de hidrógeno en un compuesto típico intermetálico.

Cuando coexisten las fases del hidruro y una solución sólida, existe una región de meseta en las isotermas, la longitud de estas determina la cantidad de hidrógeno almacenado. La presión del hidrógeno se incrementa abruptamente con la concentración en la fase β pura. La región de dos fases se termina en un punto crítico, sobre el cual, la transición de la fase α a la fase β es continua [8].

La presión de equilibrio está relacionada con los cambios de entalpía y entropía. Los cambios de entropía corresponden mayoritariamente del hidrogeno molecular en forma de gas al hidrógeno sólido disuelto (aproximadamente la entropía estándar del hidrógeno: $S_0=130 \text{ J/Kmol}$), por lo tanto, para todos los sistemas metal-hidrógeno tenemos: $\Delta S \approx -130 \text{ J/Kmol H}_2$.

Por otra parte, la estabilidad del enlace de metal-hidrógeno está caracterizada por la entalpía. Para alcanzar una presión de 1 bar a 300 K, ΔH debe ser de 39.2 kJ/mol H_2 .

También, durante la absorción de hidrógeno, el término de entropía de formación para hidruros metálicos representa una evolución significativa de calor (reacción exotérmica) [16]. Esa misma cantidad de calor debe suministrarse al hidruro metálico para desorber el hidrógeno (reacción endotérmica). Si el hidrógeno desorbe por debajo del valor de RT , (véase figura 1.1), este calor puede ser entregado por el ambiente, sin embargo, si la desorción ocurre por encima, el calor necesario tiene que ser entregado de una fuente externa, tal como la combustión del hidrógeno.

Con respecto a la estabilidad y la concentración de hidrógeno en un hidruro intermetálico, tenemos que la cantidad máxima de hidrógeno en la fase del hidruro está determinada por el número de sitios intersticiales en el compuesto intermetálico. Todos los elementos con electronegatividad en el rango de 1.35-1.82 no forman hidruros estables (gap del hidruro) donde se

entiende por estabilidad de un átomo de hidrógeno en un sitio intersticial al promedio pesado de la estabilidad del hidruro binario correspondiente en la vecindad de átomos metálicos.

Debido a las transiciones de fase, los hidruros metálicos pueden absorber grandes cantidades de hidrógeno a presión constante; es decir, la presión no se incrementa con la cantidad de hidrógeno absorbido.

Las características de la absorción y desorción de hidrógeno pueden ser adaptadas a través de la sustitución parcial de los elementos en la red cristalina del metal receptor. Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y presiones cercanas a la atmosférica; los cuales corresponden a metales de transición.

Una de las características más interesantes acerca de los hidruros metálicos es la alta densidad volumétrica de átomos de hidrógeno presentes en la red del metal receptor, la cual puede ser de hasta 115 kgm^3 . La mayoría de los hidruros metálicos absorben hidrógeno por encima de la proporción $H/M=2$. Sin embargo, se han reportado valores de hasta $H/M = 4.5$ en el caso de BaReH_9 , pero esta proporción pertenece a compuestos iónicos o covalentes del grupo de los hidruros metálicos complejos.

A continuación, se muestra una parte de la gran lista de metales que pueden ser de utilidad para el almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros metálicos [9]:

- ✿ Mg
- ✿ Mg₂Ni
- ✿ V
- ✿ Ti
- ✿ TiFe
- ✿ TiCr_{1.8}
- ✿ ZrNi
- ✿ LaNi₅

En conclusión, los hidruros metálicos son una forma compacta y muy segura de almacenar grandes cantidades de hidrógeno y son atractivos debido a su peso ligero y al gran número de átomos de hidrógeno por átomos de metal. Existe un gran esfuerzo en la investigación acerca de la modificación y la optimización de los materiales que almacenan hidrógeno conocidos y las nuevas fuentes, estos estudios están dirigidos a encontrar el sistema sólido óptimo de almacenamiento de hidrógeno y su aplicación para utilizar el hidrógeno como una fuente de energía.

1.3 Propiedades del titanio (Ti) y sus aleaciones.

El titanio (Ti) es un material descubierto en 1794 pero que fue producido en forma pura hasta el año 1900 y ha sido utilizado en un sinnúmero de aplicaciones importantes para la industria. Es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre (0.86%) después del aluminio, el hierro y el magnesio. Se

caracteriza por su baja densidad (es un metal muy ligero) a pesar de que es fuerte y durable y presenta una gran afinidad con el oxígeno, por lo que generalmente se encuentra en forma de TiO_2 en la naturaleza.

En la tabla 1.1, se presentan algunas propiedades físicas y mecánicas del elemento titanio [10].

Tabla 1.1. Propiedades físicas y mecánicas del Ti.

Propiedad	Valor o descripción
Número atómico	22
Peso atómico	47.90
Potencial de ionización	6.8282 V
Sección transversal de absorción de neutrones térmicos	5.6 bar/átomo
Estructura cristalina	
Alfa ($\leq 882.5^\circ\text{C}$)	Hexagonal compacta
Beta ($\geq 882.5^\circ\text{C}$)	Cúbica centrada en el cuerpo
Color	Gris oscuro
Densidad	4.51 g/cm ³
Punto de fusión	1668±10°C
Solidus/Liquidus	1725°C
Punto de ebullición	3260°C
Calor específico (a 25°C)	0.5223 kJ/kg·K
Conductividad térmica	11.4 W/m·K
Calor de fusión	440 kJ/kg (estimado)
Calor de vaporización	9.83 MJ/kg
Dureza	70 a 74 HRB

El titanio (Ti) es un elemento que puede existir en más de una forma cristalográfica por lo que se denomina alotrópico. A temperatura ambiente, presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), también llamada fase α . Cuando el titanio se solidifica desde el estado líquido o se calienta por

encima de los 883°C ocurre su transformación a la fase β o a la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [11].

Las dos estructuras cristalinas del titanio, son comúnmente conocidas como alfa y beta. Alfa se refiere al titanio hexagonal puro o en aleación, mientras que beta denota cualquier titanio cúbico puro o en aleación.

Estas dos estructuras cristalinas (figura 1.4) son la base para nombrar a las tres clases de aleaciones de titanio generalmente aceptadas: alfa, alfa-beta y beta.

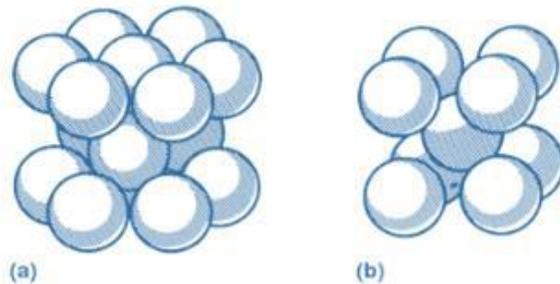


Figura 1.4. Apariencia de la estructura cristalina del titanio a nivel atómico. (a) Hexagonal compacta. (b) Cúbica centrada en el cuerpo [12].

Las estructuras cristalinas del titanio pueden ser selectivamente estabilizadas al momento de hacer aleaciones metálicas con otros elementos (figura 1.4), por lo que se hace posible la manufactura estable de las tres clases de aleaciones de titanio. El punto de fusión del titanio es por encima de los 1660°C, a pesar de que las aleaciones más comerciales se realizan por debajo de los 538°C.

Aleaciones de titanio.

Las aleaciones de titanio con elementos estabilizadores y los grados de titanio sin aleación conservan su estructura cristalográfica hcp a temperatura ambiente, por lo que se les conoce como grados de titanio α . A altas temperaturas, estos grados de titanio presentan buenas propiedades de fluencia, son soldables y pueden utilizarse para aplicaciones criogénicas, ya que los materiales en la fase hcp no presentan transformación dúctil-frágil. Los efectos de fortalecimiento para estas aleaciones α se alcanzan mediante soluciones sólidas de los elementos que componen la aleación.

Los elementos que componen una aleación α son los denominados estabilizadores α tales como el aluminio, el oxígeno y el estaño; los cuales permiten la estabilidad de la fase α a través de un incremento en la temperatura [12].

En cambio, la mayoría de las aleaciones β contienen pequeñas cantidades de estabilizadores α , que permiten un fortalecimiento de la segunda fase a altas temperaturas o a moderadas temperaturas. La estructura bcc en la fase β es dúctil; más allá, las aleaciones β de titanio son fácilmente formables en frío. Los principales elementos estabilizadores de las aleaciones β reducen la temperatura de transición entre las fases α y β y pueden ser algunos como el molibdeno, niobio y tantalio, aunque también encontramos al vanadio.

Las aleaciones β pueden fortificarse por efectos de solución sólida y la adición de β estabilizadores. Debido a sus propiedades de fácil manejo con calor y frío, resultan ser muy atractivas y se ha desarrollado un gran esfuerzo en crear aleaciones β especializadas para su aplicación. [12]

Aleaciones α - β de titanio.

Estas aleaciones combinan metalúrgicamente distintas cantidades de estabilizadores alfa y beta, se utilizan en aplicaciones donde se requiere un nivel óptimo de competencia de algunas características en específico, por ejemplo, alta resistencia a la tracción contra tenacidad de fractura.

Las propiedades de estas aleaciones pueden ser adaptadas a través de un tratamiento con calor y procesando sus estados de microestructura y precipitación de la fase β de tal forma que se ajuste a la temperatura del metal para su aplicación final [10].

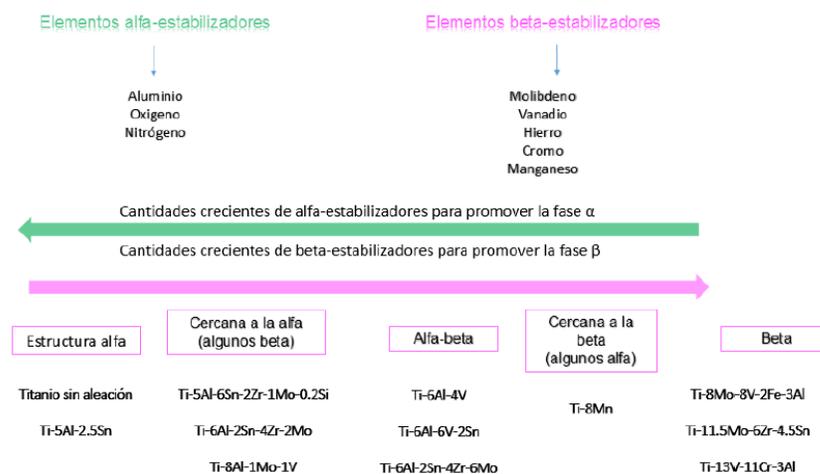


Figura 1.5. Representación esquemática que muestra los efectos de los elementos estabilizadores de las aleaciones del titanio en su estructura [10].

De acuerdo con el esquema mostrado en la figura 1.5, cuando a un metal se le añade un segundo elemento, los átomos de ambos tipos se ajustan a posiciones que se definen, respectivamente, como soluciones sólidas de sustitución y soluciones sólidas intersticiales.

Los elementos con átomos de radio grande formarán mejor una solución sólida de sustitución, por lo que un elemento de aleaciones de titanio estabilizará la fase α o β ; es decir, aquella fase que tenga más solubilidad. De los elementos estabilizadores de la figura 1.5, sólo se producen soluciones sólidas intersticiales con el hidrógeno H, el carbono C, el nitrógeno N y el oxígeno O.

Los otros elementos se agregan por sustitución. La adición de, por ejemplo, el aluminio, estabiliza la fase α y aumentan la temperatura de transformación; en tanto que el cromo, el molibdeno, el vanadio y otros estabilizan la fase β y reducen la temperatura de transformación (ver figura 2.4). Existen dos tipos de estabilizadores β : los β -estabilizadores isomorfos, que son el vanadio y el molibdeno, y que no forman compuestos intermetálicos con el titanio (bcc); y los β -estabilizadores eutécticos que son el hierro (Fe), el manganeso (Mn), el cromo (Cr), el cobalto (Co), el níquel (Ni), el cobre (Cu) y el silicio (Si), y que forman sistemas eutectoides con el titanio [10].

Propiedades del Ti-11V-9Cr-5Al.

Las aleaciones de titanio son metales ligeros con excelente resistencia a la corrosión, una muy alta resistencia a la tracción y alta tenacidad.

El Ti-11V-9Cr-5Al es una aleación beta compuesta por aproximadamente 11% de vanadio, 9% de cromo, 5% de aluminio y 73% de titanio. Esta aleación es conocida por su excelente resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas y es utilizada en aplicaciones de alta resistencia como la industria aeroespacial [13].

Cabe destacar que la aleación contiene algunas impurezas como oxígeno en un 0.17% y nitrógeno en un 0.05% máximo.

Las características importantes de esta aleación están asociadas con su estructura beta y la descomposición de esa estructura durante el tratamiento por calor. Es una aleación de dureza media muy formable, la cual puede adquirir más dureza al aplicarle un tratamiento de envejecimiento térmico [14].

La respuesta de la aleación a los tratamientos de calor depende del historial de procesamiento del material. Además, dicha aleación es soldable y la resistencia y ductilidad de las soldaduras son comparables a la resistencia y ductilidad del material recocido.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE ANÁLISIS: ERDA, XRD Y EDS.

2.1 ERDA (Análisis de Iones de Retroceso).

El análisis de materiales utilizando haces de iones es una herramienta enfocada a la determinación de concentraciones elementales en los materiales, en la cual, los iones positivamente cargados se utilizan como proyectiles, por lo que resulta ser una herramienta muy poderosa para la caracterización, síntesis e investigación de materiales. El Análisis de Iones de Retroceso (ERDA) es una de las técnicas de análisis de origen nuclear de gran utilidad [15].

En la técnica ERDA un haz de iones positivos monoenergéticos (más pesados que el elemento que se desea detectar) incide en forma de proyectil (produciendo un choque elástico) sobre los núcleos de una muestra colocada a una inclinación de $\theta_i = 15^\circ$, los cuales adquieren una velocidad suficiente para salir de la misma, dado que son más ligeros que los proyectiles. Al mismo tiempo que los átomos dispersados, se disparan los proyectiles, los cuales, eventualmente alcanzarán al detector (colocado a un ángulo de 30° aproximadamente) por lo que es indispensable colocar un absorbedor antes del detector para detenerlos. Este absorbedor, normalmente elaborado con aluminio, mylar o kapton, permite únicamente el paso de las partículas de retroceso, las cuales pierden menor energía al cruzarlo dado que son más ligeras [16].

ERDA es una de las pocas técnicas cuantitativas completas para realizar perfiles de concentración de hidrógeno en una muestra.

Conceptos físicos de ERDA

La técnica ERDA tiene su fundamento en cuatro conceptos físicos: factor cinemático de dispersión, sección eficaz, poder de frenado y fluctuaciones de energía [16].

i. Factor cinemático de dispersión.

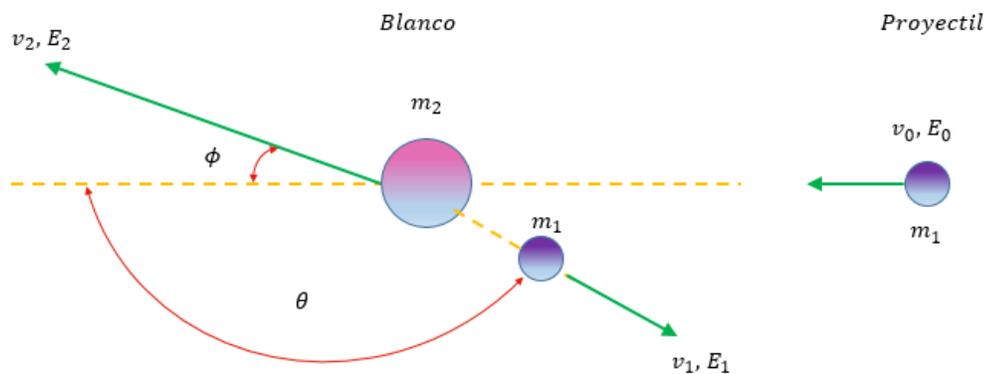


Figura 2.1. Cálculo del factor cinemático de dispersión con base en una colisión elástica.

El factor cinemático de dispersión (K) relaciona la transferencia de energía del proyectil al núcleo del blanco (en la muestra) durante la colisión elástica de la siguiente forma:

$$E = KE_0 \quad (3.1)$$

donde:

E : energía del ion dispersado

*E*₀: energía del ion incidente

Dado que asumimos que ocurre una colisión elástica durante la interacción del proyectil y el núcleo, se presenta la conservación de energía y de cantidad de momento lineal.

En dicha colisión, como se muestra en la figura 2.1, una partícula de masa m_1 (denominada proyectil) y con velocidad v_1 colisiona elásticamente con una partícula de masa m_2 (un blanco) que se encuentra en reposo. Y así, al aplicar la conservación de la energía y del momento lineal al sistema, obtenemos el factor cinemático de dispersión en el sistema de laboratorio, el cual está dado por la siguiente expresión:

$$K = \frac{4M_1M_2 \cos\phi}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3.2)$$

donde:

ϕ : ángulo de dispersión del blanco

Por lo tanto, el factor cinemático de dispersión es la relación entre la energía de la partícula dispersada y su energía incidente y nos proporciona un

método conveniente para determinar la composición elemental de los átomos que se encuentran en la muestra.

ii. Sección eficaz.

A través del concepto de sección eficaz (σ), es posible cuantificar la probabilidad de que la colisión elástica mencionada con anterioridad llegue a su fin como un evento de dispersión a cierto ángulo θ [16]. En la figura 2.2, se ilustra el concepto de sección eficaz mediante un experimento de dispersión:

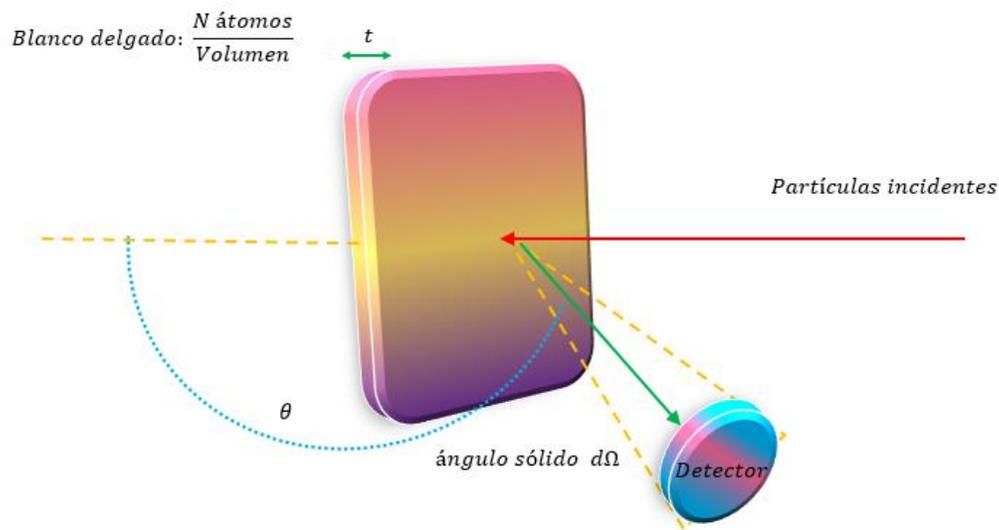


Figura 2.2. Representación del concepto de sección eficaz.

El concepto de sección eficaz se basa en lo siguiente: consideremos un haz de partículas, el cual incide sobre un blanco de un espesor pequeño a cierto ángulo θ respecto a la dirección de incidencia. De igual forma, se tiene un detector, el cual registra la dispersión de cada una de las partículas dentro de un elemento de ángulo sólido $d\Omega$. Si denotamos por Q al número total de

partículas que colisionan contra la muestra y dQ al número de partículas que son registradas por el detector, entonces:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[\frac{1}{Q} \left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) \right] \quad (3.3)$$

donde:

Nt: número de átomos del blanco por unidad de área

La sección eficaz está determinada por el tipo de potencial en la interacción. En nuestro caso consideramos una colisión elástica por lo que las dispersiones son de tipo Coulomb, entonces, la sección eficaz en forma diferencial en el sistema de referencia del laboratorio queda expresada como sigue:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right) \frac{4}{\text{sen}^4} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \text{sen} \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \text{sen} \theta \right]^2} \quad (3.4)$$

donde:

Z₁, m₁ : número atómico y masa del proyectil

Z₂, m₂ : número atómico y masa del núcleo

θ: ángulo de retrodispersión

E₀: energía del proyectil antes de la dispersión

Por practicidad, es más común el uso de la sección eficaz promedio, la cual se define como:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (3.5)$$

Utilizando la sección eficaz definida anteriormente, podemos relacionar los parámetros experimentales como sigue:

$$A = \sigma \Omega Q N t \quad (3.6)$$

Donde A : número de partículas

La cual es de gran utilidad desde el punto de vista experimental para lograr obtener la composición cuantitativa de la muestra. Ya que se conocen las cantidades A , Q y con las mismas, es posible el cálculo de Nt .

iii. Poder de frenado

Cuando un ion atraviesa una muestra de cierto material, presenta pérdidas en su energía cinética de forma gradual debido a la interacción con partículas cargadas (mayoritariamente electrones) que se encuentran dentro del átomo.

Durante esta interacción, los proyectiles ceden parte de su energía cinética de forma aleatoria, lo cual hace que exista un frenado gradual, de tal forma que, al recorrer un intervalo de distancia Δx en el material se presenta una pérdida de energía ΔE [16].

Si la muestra es muy delgada (i.e. cuando $\Delta x \rightarrow 0$) es posible aplicar un proceso límite y de esta forma queda definido el poder de frenado como:

$$S(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (3.7)$$

Por lo cual:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} \quad (3.8)$$

Es más común utilizar el poder de frenado independiente de la densidad volumétrica del material, al cual se le denomina poder de frenado por densidad atómica y se expresa como sigue:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (3.9)$$

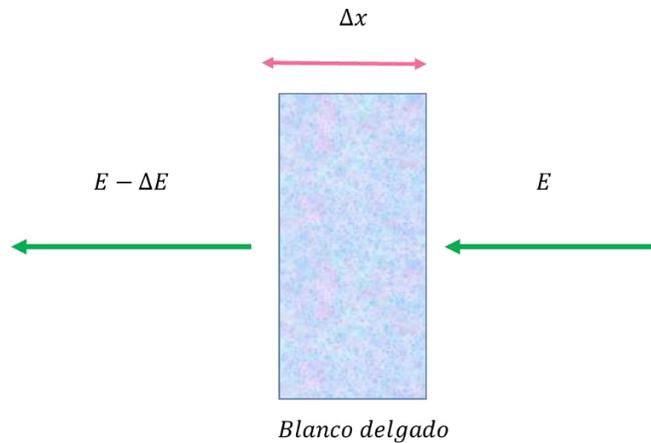


Figura 2.3. Cuando una partícula atraviesa un material presenta pérdida de energía.

iv. Fluctuaciones de energía

Las ecuaciones de poder de frenado presentadas anteriormente no contienen información acerca de las variaciones estadísticas en la pérdida de energía de las partículas incidentes (proyectiles)[16].

Debido a este efecto estadístico, un haz monoenergético de partículas incidentes posee un ancho finito en su distribución de energía conforme viaja a través del medio, este efecto es conocido como fluctuaciones de energía (*energy straggling*).

Las fluctuaciones de energía están presentes en el espectro de cualquier muestra, ya sea gruesa o delgada; sin embargo, el efecto es más notorio en muestras de poco espesor o con estructura de capas.

No existen medidas precisas de fluctuaciones de energía, por lo que, debido a la falta de una base de datos, se utiliza frecuentemente la teoría de Bohr desarrollada en 1915 para evaluar a las mismas. Dicha teoría presenta la ventaja de ser simple y tener predicciones con un error de a lo más un factor o dos.

De acuerdo con esta teoría, la relación que existe entre el blanco y el proyectil está definida por la fluctuación de energía de Bohr:

$$\Omega_B = 4\pi(Z_1e^2)^2Z_2Nt \quad (3.10)$$

Esta varianza puede describirse como la desviación normal del ensanchamiento de la energía y se relaciona con el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) como sigue:

$$\Omega_B = \frac{FWHM}{2.35} \quad (3.11)$$

La teoría de Bohr considera la transferencia individual de energía entre un proyectil con carga Z_1e ionizado y un electrón libre en la región de Bethe-Bloch (altas energías). Conforme la energía del proyectil disminuye, se debe tener en cuenta a los electrones ligados a los átomos por lo que existe una extensión de la teoría de Bohr realizada por Linhard y Schaff en la que se proponen las siguientes relaciones de la fluctuación de energía de Bohr [16]:

$$\Omega^2 = \frac{\Omega_B^2}{2L(\chi)} \quad ; \chi \leq 3 \quad (3.12)$$

$$\Omega^2 = \Omega_B^2 \quad ; \chi > 3$$

$$\chi = \frac{v^2}{Z_2 v_0^2} \quad (3.13)$$

$$v_0 = \frac{e^2}{\hbar} = 2.2 \times 10^8 \frac{cm}{s} \quad (3.14)$$

Donde:

v: velocidad del proyectil

L(χ): número de frenado

En la siguiente figura, se muestra el arreglo geométrico experimental de la técnica de análisis de iones de retroceso (ERDA) [16]:

2.3 Análisis de las muestras.

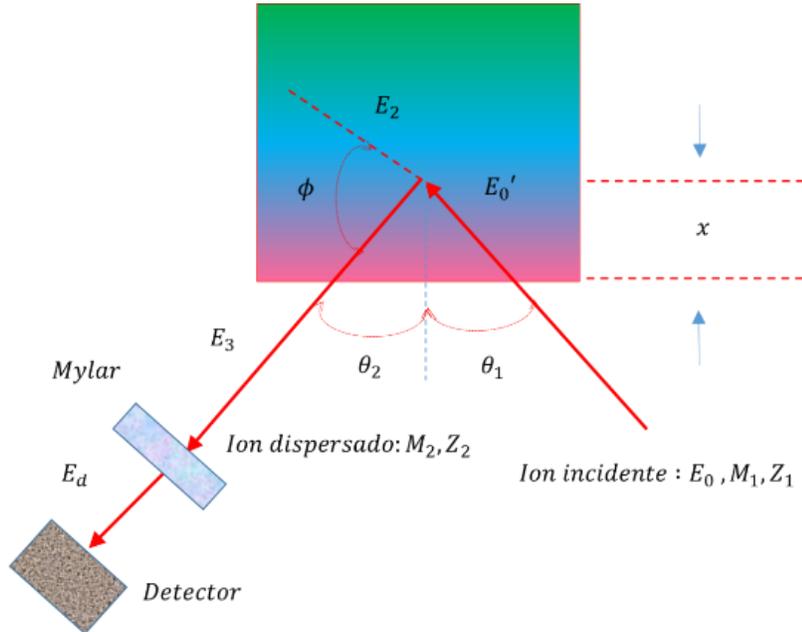


Figura 2.4. Representación geométrica de un Experimento ERDA.

Desde el marco de referencia del laboratorio, se tiene un haz monoenergético con energía E_0 , cuya masa se denota por M_1 y su número atómico por Z_1 ; éste incide sobre una muestra de masa M_2 y número atómico Z_2 a un ángulo que es normal a la superficie denominado θ_1 . Posteriormente, tenemos la dispersión de un átomo en retroceso, la cual ocurre a un ángulo $\phi = \theta_1 - \theta_2$ donde θ_2 corresponde al ángulo de detección, el cual también se mide normal a la superficie. La energía de este átomo corresponde a E_2 y a través del

factor cinemático K, es posible relacionarla con la energía del proyectil E_0 , de tal manera que [16]:

$$E_2 = KE_0 \quad (3.15)$$

donde:

$$K = \frac{4 m_1 m_2 \cos^2 \phi}{(m_1 + m_2)^2} \quad (3.16)$$

Una vez que el átomo proveniente del blanco atraviesa la muestra, éste pierde parte de su energía cinética debido a su paso a través de un absorbedor y es registrado por un detector de barrera superficial el cual le asocia una energía E_d . La señal del detector presenta un proceso de preamplificación y amplificación cuando llega al analizador multicanal y así se genera el espectro ERDA.

En el espectro ERDA se muestra el número de partículas por canal vs el número de canal en forma gráfica. Sin embargo, se recurre a un escalamiento, el cual consiste en llevar a cabo una conversión de la escala de la energía en profundidad y la escala del número de partículas en concentración; este proceso es necesario, ya que no se pretende determinar el número de cuentas sino la concentración de cierto elemento químico en el material [16].

El escalamiento se realiza mediante el análisis de pérdida de energía que ocurre durante la interacción de los iones de retroceso y el proyectil con el absorbedor y la muestra. La siguiente ecuación describe el número de cuentas

Y_r de algún elemento que son registradas con una energía E_d cuyo ancho de canal corresponde a δE_d .

$$Y_r(E_d) = \frac{QN_r(x)\sigma_r(E'_0, \phi)\Omega\delta E_d}{(\cos\theta_1)\frac{dE_d}{dx}} \quad (3.17)$$

donde:

Q : número de partículas incidentes

Nr : densidad atómica

Ω : ángulo sólido

dx : incremento en profundidad en x

$\sigma_r(E'_0, \phi)$: sección eficaz diferencial en el marco de referencia del laboratorio

r : subíndice para denotar al átomo en retroceso

2.4 Absorbedor para medidas ERDA.

En un experimento convencional de ERDA es de gran relevancia el uso de un absorbedor, cuya función consiste en frenar todas las partículas pesadas que se mueven en dirección del detector para lograr únicamente la transmisión de los elementos ligeros que son de nuestro interés [18].

El absorbedor, debe ser seleccionado de un tipo y espesor apropiado dependiendo del átomo en retroceso y del alcance del proyectil en el material.

Respecto a su espesor, éste debe ser menor que el alcance de los átomos en retroceso e igual o mayor al alcance del proyectil. Esto es con el fin de que los átomos de retroceso puedan detectarse.

Los materiales comúnmente utilizados para la elaboración de absorbedores son el aluminio, el mylar y el kapton [18].

2.5 Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X (XRD) es una de las herramientas más importantes para analizar todo tipo de materia, desde fluidos hasta polvos y cristales, que se caracteriza por ser una técnica no destructiva [19].

Los efectos de difracción se observan cuando la radiación electromagnética (en este caso rayos X) impacta sobre estructuras de tipo cristalino con variaciones geométricas en la escala de la longitud de onda de la radiación incidente.

La difracción es un fenómeno ondulatorio que ocurre cuando se modifica la fase o la amplitud de una parte de un frente de ondas.

El primer experimento de difracción de rayos X por cristales fue realizado por Fiedrich Knipping y Von Laue en 1912, donde se partió de la siguiente hipótesis [20]:

“Si los cristales estuvieran compuestos por átomos colocados de manera regular, que actuaran como centros dispersores para los rayos X, y si éstos

tuvieran una longitud de onda del orden de la distancia interatómica del cristal, entonces sería posible difractar rayos X por medio de cristales.”

Para comprender el concepto de difracción de rayos X, consideremos un electrón inmerso en un campo electromagnético alterno, dicha partícula oscilará con la misma frecuencia que el campo.

Cuando una onda electromagnética (rayos X) impacta un átomo de una muestra sólida, los electrones que se encuentran alrededor del átomo comenzarán a oscilar con la misma frecuencia que la radiación incidente. En consecuencia, existirá interferencia destructiva en casi todas las direcciones de la muestra; es decir, las ondas de combinación se encontrarán fuera de fase y no existirá energía resultante que abandone el sólido [19].

Sin embargo, en el caso de una estructura cristalina, los átomos muestran un ordenamiento regular a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, poseen internamente un orden de largo alcance, por lo que tendremos interferencia constructiva en muy pocas direcciones. Encontraremos que las ondas estarán en fase y por tanto existirán haces de rayos X bien definidos saliendo de la estructura cristalina en varias direcciones.

2.6 Ley de Bragg.

Tenemos la representación de alguna red cristalina o cristal a través de una red, el cual contiene un diferencial de carga. Hacemos incidir un haz de rayos X sobre el cristal, se crea la interacción de rayos X con elementos diferenciales de carga. Si observamos la figura 2.5, nos percatamos de que cuando el haz 1 llega al elemento diferencial de volumen, los otros rayos aún no tienen interacción con el cristal.

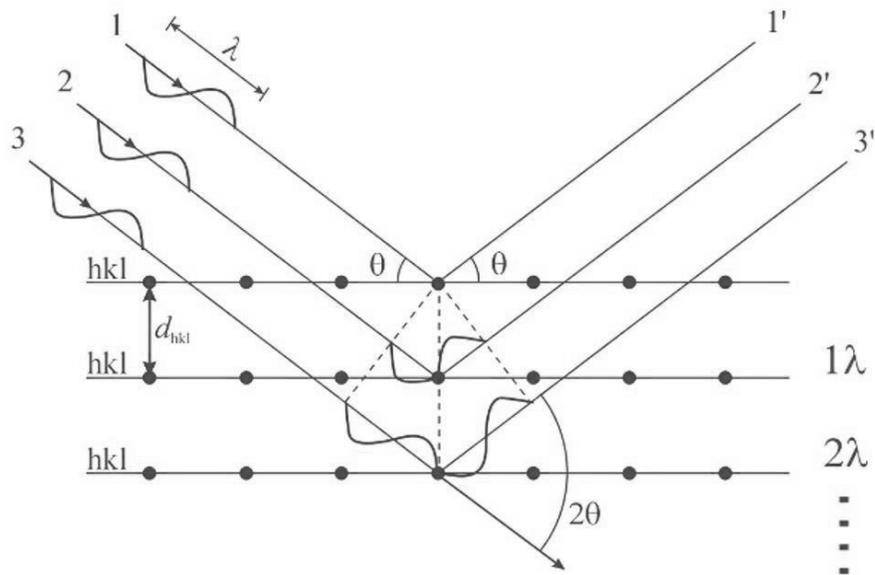


Figura 2.5 Demostración geométrica de la Ley de Bragg.

El elemento diferencial de carga comienza a oscilar debido a la interacción del haz con el mismo y, en consecuencia, radia; es decir, emite ondas electromagnéticas en todas direcciones creando así un frente de onda esférico, el cual tiene como origen al elemento diferencial de carga. Este proceso se repite cada vez que ocurre dicha interacción. Podemos ver a la superposición

de frentes de onda como un frente de onda gracias al Principio de Huygens, esto se representa en la figura 2.5 con líneas rectas.

En la figura 2.5, dibujamos rayos perpendiculares al frente de onda y al medir el ángulo formado por los rayos incidentes con respecto al plano en el que inciden y el ángulo que forman los rayos difractados con respecto al plano de incidencia, observamos que los ángulos θ son iguales, esto se cumple para los otros planos.

Por lo tanto, obtenemos la expresión para la ley de Bragg (1913) como sigue:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (3.18)$$

donde:

n : número entero

d_{hkl} : distancia interplanar

hkl : índices de familias de planos racionales

λ : longitud de onda incidente

θ_{hkl} : ángulo de Bragg

2.7 Microscopía SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope), es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen y tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra [20].

Componentes de un microscopio electrónico de barrido.

En la figura 2.6, se mencionan e ilustran los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido [21]:

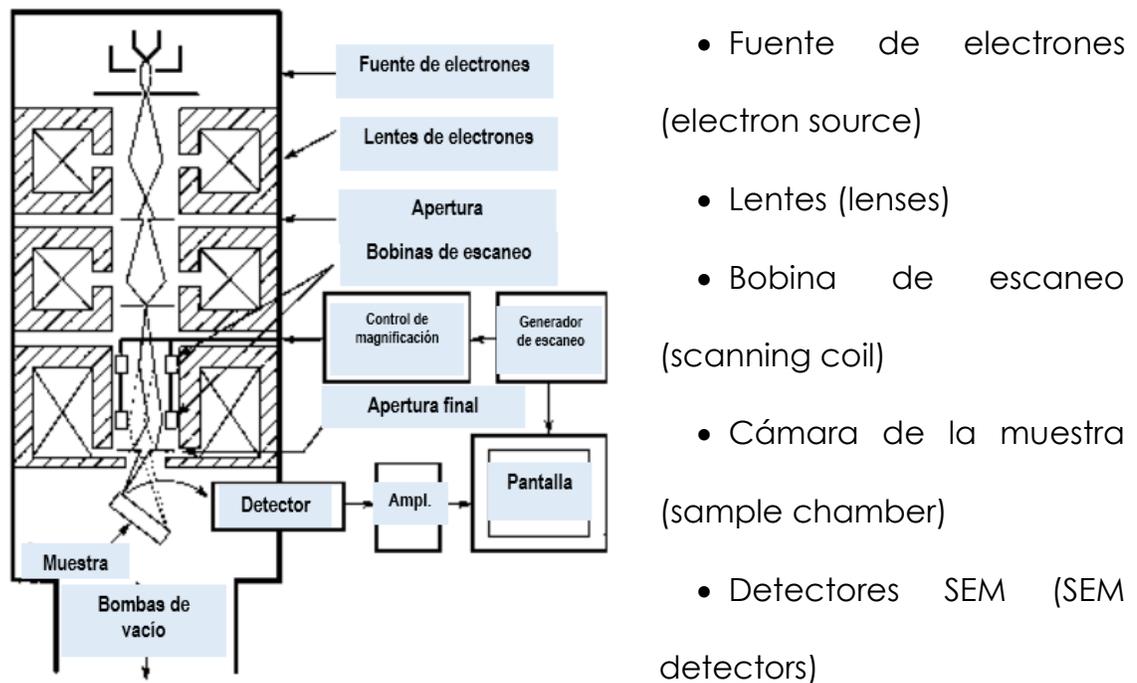


Figura 2.6. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [20].

☆ Fuente de electrones

Los electrones se producen desde la fuente mediante calentamiento térmico y son acelerados con un voltaje de entre 1 y 40 kV. Posteriormente, se condensan en un haz muy estrecho, el cual es utilizado para la creación de imágenes y análisis.

Comúnmente se utilizan tres tipos de fuentes de electrones: un filamento de tungsteno, un cristal de estado sólido (CeB_6 o LaB_6) y una pistola de emisión de campo (Field Emission Gun (FEG)).

☆ Lentes

Una serie de lentes condensadores enfocan el haz de electrones conforme éste se mueve desde la fuente hacia debajo de la columna. Entre más estrecho sea el haz, menor será la dimensión del punto que tendrá al estar en contacto con la superficie, de ahí el término "tamaño de punto".

☆ Bobina de escaneo

Una vez que el haz está enfocado, las bobinas de escaneo se utilizan para deflectar el haz en los ejes X y Y y de esta forma se realiza una exploración de la superficie de la muestra.

☆ **Cámara de la muestra**

Las muestras son montadas dentro de una cámara evacuada. La cámara donde se sitúa la muestra incluye las etapas de los dispositivos de traslación, rotación e inclinación de esta. Además, se tienen otros dispositivos que ayudan a la obtención de imágenes de la muestra como cámaras ópticas.

☆ **Detectores SEM**

Los detectores SEM registran y colectan los electrones salientes de la muestra. Existen dos tipos de electrones utilizados para la formación de imágenes: los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE)

(i) Detector de electrones secundarios: Los electrones secundarios son electrones de baja energía que son expulsados de los orbitales k de los átomos que componen la muestra por el haz que forma la imagen. En la técnica SEM, el detector más popular es el Everhart-Thornley, el cual consiste en una jaula de Faraday que acelera los electrones hacia el centellador, lo que produce una corriente que es dirigida hacia un fotomultiplicador y posteriormente, la señal amplificada se observa en el monitor.

(ii) Detector de electrones retrodispersados: Los electrones retrodispersados son electrones de alta energía que son elásticamente retrodispersados por los átomos de la muestra. Los átomos cuyo número

atómico es grande se retrodispersan con mayor eficiencia por lo que, de esta forma el detector puede brindar información acerca de la composición de la muestra. Estos detectores pueden ser tanto centelladores como semiconductores.

Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

Los electrones se producen en lo alto de la columna, se aceleran hacia abajo y pasan a través de una combinación de lentes y aperturas para producir un haz de electrones enfocado el cual golpea la superficie de la muestra. La muestra se coloca en la cámara y se hace vacío en la misma y en la columna. El nivel de vacío dependerá del diseño del microscopio.

La posición del haz de electrones sobre la muestra se controla a través de las bobinas de escaneo situadas sobre los objetivos. Estas bobinas permiten que el haz escanee la superficie de la muestra y se obtiene información sobre un área específica en la muestra y se registra. Como resultado de la interacción electrón-muestra, se producen señales, las cuales son registradas por los detectores correspondientes.

2.8 Dispersión de energía de rayos X (EDS).

La técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) utiliza el espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado de la misma [22].

Los espectrómetros de rayos X, están asociados usualmente con microscopios electrónicos, tales como los microscopios electrónicos de barrido (SEM) y los microscopios electrónicos de transmisión (TEM). Dichos instrumentos, están intrínsecamente equipados con un cátodo y lentes magnéticas que generan y enfocan un haz de electrones de alta energía en una muestra.

La Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) se genera a partir de las imágenes de electrones retrodispersados en el microscopio SEM, las cuales muestran un contraste de composición representando diferentes elementos de número atómico y su distribución. De tal manera que permite identificar cuáles son esos elementos particulares y sus proporciones relativas (porcentaje atómico %). El análisis EDS generalmente implica la generación de un espectro de rayos X a partir de toda el área de exploración del microscopio electrónico de barrido (SEM) [22].

Producción de rayos X.

Existen dos procesos de formación de rayos X durante la dispersión inelástica.

☼ Producción de rayos X característicos.

De acuerdo con el modelo atómico de Rutherford-Bohr los electrones giran alrededor del núcleo positivo. En el estado normal, el número de electrones orbitales es igual al número de protones dentro del núcleo (establecido por el número atómico Z). Únicamente existen ciertos estados orbitales con energías

específicas definidos por números cuánticos. Con el aumento en el número atómico Z , las órbitas se van ocupando sobre una energía mínima base, los estados más cercanos al núcleo y por tanto más fuertemente enlazados, se llenan primero. La energía orbital está determinada por el número cuántico principal (n). La capa más cercana al núcleo se conoce como capa K; la siguiente como capa L ($n=2$), después tenemos la capa M ($n=3$) y así sucesivamente. La capa L a su vez, se subdivide en tres subcapas denominadas l_1 , l_2 y l_3 , las cuales poseen distintas configuraciones cuánticas y difieren ligeramente en sus energías. La capa K es unitaria y la capa M tiene cinco subniveles.

Las poblaciones de las capas internas obedecen al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que sólo un electrón puede poseer un conjunto dado de números cuánticos. Por tanto, la población máxima de una capa es igual al número de estados posibles que poseen el número cuántico principal. En el caso de la capa K éste es 2, para la capa L es 8 y para la capa M corresponde a 18.

Los electrones que ocupan órbitas exteriores usualmente no están relacionados de forma directa con la producción de rayos X, ya que no se ven afectados en gran medida a nivel enlace químico.

Los rayos X “característicos” resultan de las transiciones de electrones entre órbitas internas, las cuales normalmente ya se encuentran llenas. Un electrón primero deberá ser removido, de tal forma que se genere una vacancia dentro de la cual pueda “caer” desde una órbita más alejada. Es decir, los rayos X “característicos” de elementos atómicos, se emiten cuando sus electrones generan transiciones entre sus niveles de energía atómica interna. Dichas transiciones ocurren cuando un electrón de alta energía ioniza generalmente una capa interna (capa K).

✿ **Producción de rayos X por Radiación de frenado o Bremsstrahlung.**

Esta forma de producir rayos X se genera cuando los electrones (negativamente cargados) se encuentran en movimiento y son deflectados por las cargas positivas que se encuentran dentro del núcleo atómico. Dicho proceso involucra pérdida de energía cinética, la cual es rápidamente emitida en forma de radiación electromagnética (rayos X) llamada radiación blanca o Bremsstrahlung.

Cuanto mayor es el cambio en la dirección, la pérdida de energía será mucho más grande, por tanto, la energía del fotón de salida también es mayor.

Espectrómetros de EDS.

Los espectrómetros de energía dispersiva (EDSS) emplean alturas de pulsos para realizar el análisis: un detector proporciona pulsos de salida proporcionales en

altura a la energía incidente del fotón de rayos X, la cual es utilizada, en conjunto con un analizador de alturas de pulso (analizador multicanal).

El componente principal de un sistema EDS es un detector de estado sólido Si (Li), debido a su gran resolución de energía. Los fotones de rayos X producen ionización en el detector, lo cual genera una pequeña corriente eléctrica, la cual se amplifica mediante un preamplificador localizado dentro del detector.

Es necesario que, tanto el detector como el amplificador sean enfriados con nitrógeno líquido para minimizar el ruido electrónico [23].



Figura 2.8 Sistema EDS.

En principio, mediante la técnica EDS, casi todos los elementos químicos desde el número atómico 4 (Be) hasta el número 92 (U) pueden ser detectados, aunque no todos los instrumentos están diseñados para elementos “ligeros” ($Z < 10$).

El análisis cualitativo involucra la identificación de las líneas en el espectro resultante. Mientras que, el análisis cuantitativo, que consiste en la determinación de las concentraciones de los elementos presentes, implica la medición de la intensidad de línea para cada elemento de la muestra y para los mismos elementos en la calibración de composición conocida.

Al escanear el haz y mostrar la intensidad de una línea de rayos X seleccionada, se producen imágenes de distribución de elementos. Además, las imágenes producidas por electrones colectados desde la muestra revelan la topografía o el número atómico promedio de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) el cual se encuentra estrechamente relacionado con la punta electrónica, está diseñado principalmente para producir imágenes electrónicas, pero de igual forma puede utilizarse para tener un mapeo de elementos químicos.

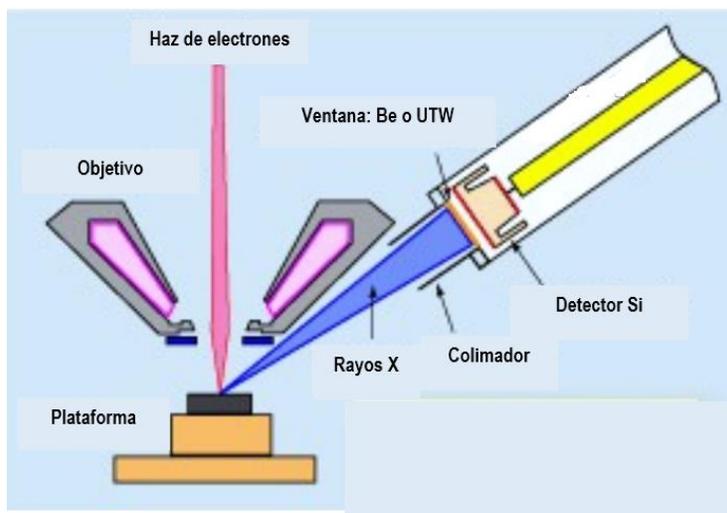


Figura 2.9. Diagrama esquemático de la técnica EDS.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se lleva a cabo una descripción tanto de las muestras con las cuales se realizaron los experimentos, así como de su preparación previa a recibir algún proceso de modificación. De igual manera, se presenta una descripción de los instrumentos y dispositivos con los cuales se realizaron los tratamientos de las muestras de Ti-Cr-V-Al y el análisis de estas.

3.1 Preparación de las muestras.

Para realizar esta investigación, se emplearon muestras comerciales elaboradas por la compañía *Goodfellow* las cuales consisten en una aleación de Ti-Cr-V-Al.

Las muestras se presentan en forma de láminas por lo que se recortan a un tamaño de menor dimensión (aproximadamente 1 cm por 1 cm) y de acuerdo a las indicaciones del fabricante, están compuestas en porcentaje de elementos químicos como sigue: 69% Ti, 13% Cr, 15% V y 3% Al.

La preparación de las muestras consiste en lijar la superficie de las mismas utilizando lijas de agua de los números 400, 600, 800, 1500 y 2000. Posteriormente, se limpian las muestras al aplicarles un baño de acetona con ultrasonido con el objetivo de remover la mayor cantidad de impurezas.

3.2 Modificación de la superficie usando un sistema PECVD.

Una vez que se tienen limpias las muestras de Ti-Cr-V-Al, se modifica su superficie a través de un sistema PECVD.

La técnica de depósito químico de vapores asistida por plasma (PECVD: Plasma Enhanced-Chemical Vapor Deposition) utiliza energía eléctrica para generar un plasma. Esto transforma la mezcla de gases en radicales reactivos, iones, átomos y moléculas neutras además de otras especies de excitación. Estos fragmentos atómicos y moleculares interactúan con un sustrato (una muestra) y dependiendo de la naturaleza de dichas interacciones, se producen procesos de depósito o modificación del sustrato. La formación de las especies reactivas y energéticas en la fase gaseosa se produce mediante colisión durante dicha fase. Cabe destacar que la formación de iones en fase vapor, no implica que la temperatura en el proceso sea baja, sin embargo, es una característica deseable en este tipo de procesos al igual que la uniformidad que se produce en el recubrimiento [25].

El tratamiento por plasma y el depósito como se muestra en la figura 3.1, se llevan a cabo dentro de una cámara de acero inoxidable que se encuentra al vacío. El plasma es producido a través del uso de dos placas metálicas de acero inoxidable de 126 cm² instaladas dentro de la cámara y colocadas a una distancia de 1.5 cm entre las mismas. De igual manera, las placas están conectadas a un generador de radiofrecuencia a 13.56 MHz creando un plasma

entre las mismas. En la parte inferior de una de ellas, se encuentra un electrodo conectado a un calefactor, con lo que se permite el incremento de la temperatura en el sistema y por tanto el calentamiento de la muestra que se coloca sobre la misma. En nuestro estudio se utilizó argón (Ar) como proyectil para producir la modificación en la estructura de las muestras, previo a la hidrogenación de estas.

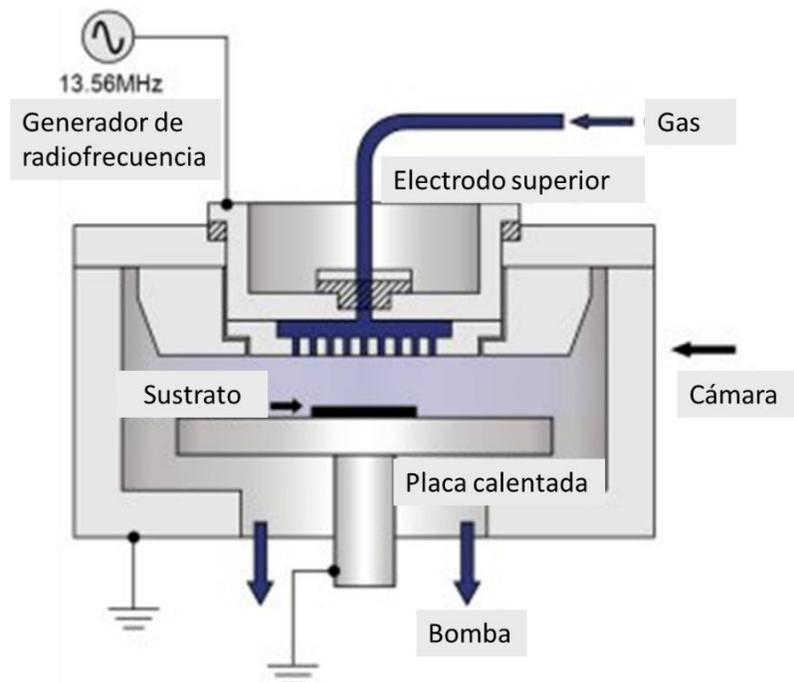


Figura 3.1. Representación esquemática de la técnica PECVD [24].

3.3 Hidrogenación.

Después de modificar las muestras de Ti-Cr-Al-V, éstas se someten al proceso de hidrogenación. El proceso de hidrogenación se realiza en un equipo PECVD, donde se introducen y acomodan las muestras debidamente identificadas y se genera vacío con una presión de trabajo de 10 mtorr. Posteriormente, se les

suministra un flujo continuo de Ar de 50 sccm (cm^3 estándar por minuto) y se elige a la temperatura de hidrogenación de las muestras como una variable que nos permitirá establecer la relación entre la absorción de hidrógeno y la temperatura a la cual se realiza este proceso en un rango que va desde los 150°C hasta los 450°C .

Durante la hidrogenación de las muestras, un plasma de Ar generado por radiofrecuencia en el sistema PECVD se aplica durante 10 minutos dentro de la cámara y excita las moléculas del material y las disocia, quedando átomos de mayor energía, que inciden sobre la superficie del material y al dejar enlaces libres en la misma, la modifican. La absorción de hidrógeno en las muestras ocurre mediante el suministro de un flujo de hidrógeno de 80 sccm durante un tiempo de 30 minutos en las muestras de Ti-Cr-V-Al.

Al término de la hidrogenación de las muestras el hidrógeno queda en forma intersticial y se lleva a cabo un proceso de enfriamiento lento de las muestras hasta que alcanzan la temperatura ambiente. Durante el enfriamiento continúa el mismo flujo de gas que se tenía anteriormente.

En la siguiente tabla se muestran los datos del proceso de hidrogenación de las muestras de la aleación Ti-Cr-V-Al así como las temperaturas seleccionadas. Nótese que se tienen dos muestras testigos denotadas por TC1 y TC2 de las cuales TC1 fue sometida a un plasma de Ar mientras que TC2 no lo fue.

Tabla 3.1 Hidrogenación de las muestras a diversas temperaturas.

Muestras	Temperatura de absorción [T] (°C)
TC1-Ar	-
TC2- sAr	-
TC3-Ar	150
TC4-sAr	150
TC5-Ar	300
TC6-sAr	300
TC7-Ar	450
TC8-sAr	450

3.4 Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV

La técnica ERDA aplicada a las muestras de la aleación Ti-Cr-Al-V, requiere de un haz de iones positivos (partículas alfa) típicamente de algunos nanoampere de corriente y un tamaño de haz de unos pocos milímetros cuadrados. Para este requerimiento, es posible utilizar distintos sistemas aceleradores, el más usual es emplear una fuente de iones positivos y un acelerador electrostático de alto voltaje. En nuestro caso se utilizó el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV instalado en el Instituto de Física de la UNAM, utilizado en este trabajo para la

caracterización de las muestras de la aleación Ti-Cr-Al-V mediante la técnica ERDA.

El acelerador Van de Graaff de 5.5 MV es un acelerador vertical que se utiliza para caracterizar diversos materiales a través de la implementación de técnicas de análisis que utilizan haces de iones positivos (protones, partículas alfa, etc.), tales como RBS y ERDA [26].

El acelerador Van de Graaff consta de los siguientes componentes:

(1) Generador Van de Graaff de alto voltaje (A)



- Motor de control
- Banda de carga
- Columna
- Terminal de alto voltaje

(2) Sistemas de vacío (B)

(3) Tablero de control (C)

(4) Cámara de Análisis de

Materiales (D)

Figura 3.2. Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV y sus componentes [26].

A continuación, se ilustra el principio general de un acelerador Van de Graaff, así como su representación en forma de circuito (figura 3.3).

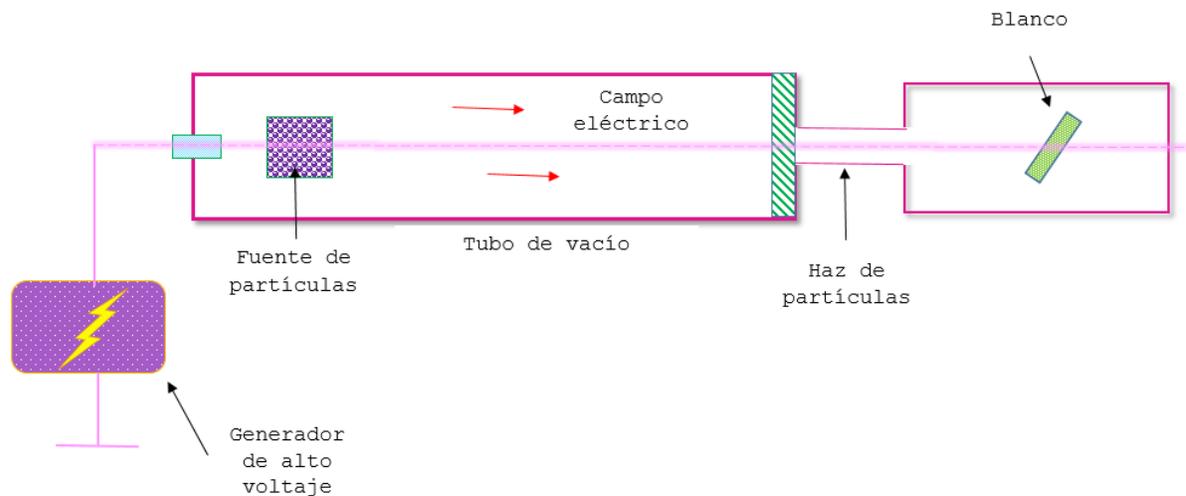


Figura 3.3. Esquema general de un acelerador Van de Graaff [27].

En el esquema observamos los componentes principales del acelerador Van de Graaff y se describen a continuación:

- **Generador Van de Graaff de alto voltaje:** Es un circuito constituido por un motor de control, la banda de carga, la columna generadora de voltaje y la terminal de alto voltaje. Este generador funciona a una diferencia de potencial (V) y es donde se produce el alto voltaje por medio de la banda de carga. Usualmente, cuando se requiere maximizar el voltaje se emplea una mezcla 20:80 de gases CO_2 y N_2 a una presión que va desde 10 a 13 atm.
- **Banda de carga:** provee el medio para que las partículas se transporten desde la conexión a tierra hacia la terminal de alto voltaje.

- Columna: se compone de anillos de aluminio equipotenciales. El voltaje generado a través de la columna se divide empleando un divisor de voltaje y su resistencia correspondiente. Lo anterior tiene como objetivo alcanzar una distribución de carga uniforme a través de la banda de carga.
- Terminal de alto voltaje: es un cascarón metálico muy pulido para evitar tensiones eléctricas, se conecta mecánica y eléctricamente a la placa terminal y aquí es donde se generan los 5.5 MV.
- Sistema de vacío: Se utiliza para proveer una trayectoria libre a los electrones en movimiento.
- Tubo acelerador: Las partículas alfa se transmiten a través de un cátodo desde la columna hacia el sistema del tubo. Estas partículas cargadas positivamente viajan libremente a una aceleración constante debido al gradiente de potencial constante que se crea en la columna y de esta forma llegan a un portal de salida donde se produce un haz de partículas el cual puede ser enfocado.
- Tablero de control: Todos los parámetros tales como diferencia de potencial deseada, corriente del haz, potencia del haz pueden ser controlados desde este componente. Así como otros dispositivos tales como medidores de voltaje y motores que se relacionan con el funcionamiento del acelerador.

En términos generales, el acelerador Van de Graaff opera de la siguiente forma: una fuente de iones se coloca dentro de una terminal de alto voltaje, los iones positivos son acelerados desde la fuente hacia el blanco por el voltaje entre la fuente de alto voltaje y la conexión a tierra [27].

3.5 Cámara de análisis.

Para cuantificar la concentración de hidrógeno en las muestras de Ti-Cr-Al-V utilizamos la técnica ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis).

La técnica de origen nuclear ERDA consiste en la medición del espectro de energía de átomos de hidrógeno, los cuales han sido elásticamente golpeados por partículas alfa incidentes (^4He de energía del orden de MV) producidas por el acelerador Van de Graaff y dispersadas en dirección hacia adelante [16].

La cámara de análisis forma parte de la infraestructura del acelerador y es el instrumento en el que se lleva a cabo el experimento ERDA. Dicha cámara está equipada con los siguientes componentes [16]:

- (1)** Sistema de vacío asociado a la cámara.
- (2)** Detector y sistema electrónico asociado a la misma.
- (3)** Portamuestras.
- (4)** Colimador de haz.

El detector produce señales, las cuales pasan a través de los componentes del sistema electrónico tales como el preamplificador y el amplificador. Una vez amplificadas las señales, son enviadas a un analizador multicanal.

El analizador multicanal (MCA) es un instrumento de laboratorio de gran importancia, el cual mide las distribuciones de alturas de pulsos de entrada analógicos y los clasifica en canales de acuerdo con su amplitud.

El MCA genera una visualización de las distribuciones de alturas de pulsos de entrada analógicos y los clasifica en canales de acuerdo con su amplitud. Posteriormente, presenta las distribuciones resultantes que conforman el espectro ERDA de manera gráfica en la pantalla de una computadora y con ayuda de un software recolecta los espectros en forma de datos y los envía a un archivo para ser analizados.

El portamuestras contiene a la muestra de la aleación la cual es de dimensiones pequeñas. El manejo del portamuestras se realiza mediante un motor eléctrico micrométrico lo cual permite tener un conocimiento acertado y una gran estabilidad de la geometría del arreglo experimental, la cual para técnicas como ERDA es una condición muy importante que limita la incertidumbre de la medida del contenido de hidrógeno de la muestra.

3.6 Detectores de radiación.

Los métodos y dispositivos utilizados en algunos campos de aplicación de la física, así como en varias áreas de la ciencia, son un medio utilizado para caracterizar y cuantificar la radiación que proviene de interacciones que se producen entre el proyectil y los átomos del material que se estudia [16]. Los detectores de radiación se utilizan en experimentos de física de partículas, experimentos de física nuclear, medicina nuclear y mediciones de rayos cósmicos, por mencionar algunos.

Las radiaciones únicamente se detectan a través de su interacción con la materia. El progreso en la Física experimental se encuentra principalmente ligado al desarrollo de los métodos de medición de estas.

En un detector y/o sistema de detección, el resultado de la dispersión de partículas y/o la absorción de fotones-dentro del medio de detección- se transforma en señales, las cuales son amplificadas para ser observadas y usualmente son almacenadas en forma de datos, como se muestra en la figura 3.4 [17].

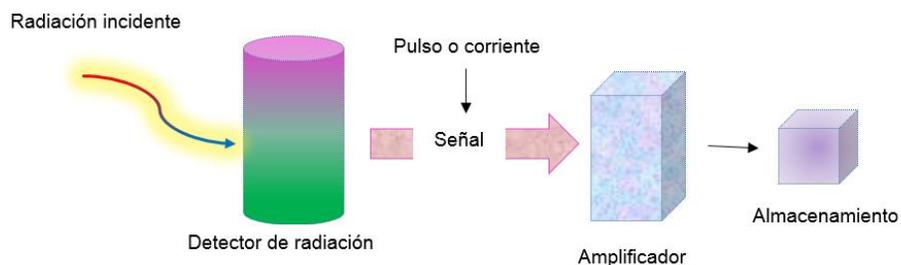


Figura 3.4 Elementos básicos de un detector de radiación.

A pesar de que existen varios tipos de detectores de radiación (los cuales difieren en los tipos de materiales de fabricación), en general se utilizan algunos criterios para evaluar su desempeño, como los siguientes [17]:

- Sensibilidad: nos informa sobre el tipo de radiación que se detectará.
- Resolución de energía: brinda precisión al medir la energía de la radiación que lo incide.
- Tiempo de resolución de pulso: es el tiempo de llegada de la partícula al detector.
- Eficiencia: de la cantidad total de la radiación incidente, nos dice cuánta es la que se detecta.

En el ámbito del estado sólido, los dispositivos empleados son conocidos como detectores de estado sólido o detectores semiconductores, en los cuales el medio de detección (también llamado medio activo) está constituido por materiales semiconductores tales como el silicio (Si).

El desarrollo de detectores semiconductores fue posible mediante la adaptación de tecnologías usadas en microelectrónica para su fabricación en 1979, lo cual marcó el comienzo de una revolución en las técnicas experimentales de la física.

En el mismo, la radiación incidente interactúa con el material del que está conformado (un semiconductor) para crear pares vacancia-electrón (hueco-

electrón). Estos pares, son colectados mediante electrodos cargados, y de esta manera, los electrones migran hacia el electrodo positivo mientras que los hoyos lo hacen hacia el electrodo negativo y en consecuencia se crea un pulso eléctrico. Dichos pulsos, contienen información sobre el tipo, energía, tiempo de llegada y número de partículas que inciden por unidad de tiempo [17].

Para comprender más a fondo el funcionamiento de los detectores de radiación semiconductores es necesario conocer algunos aspectos básicos de estado sólido. Partimos del tipo de material con el que se construyen. En general, los metales no son de utilidad para crear detectores de radiación esto es debido a que permiten la rápida recombinación de los pares ion-electrón positivo mientras que los aislantes inhiben la colección de carga. Por tanto, los semiconductores, tales como el Si o el Ge, son materiales ampliamente utilizados en la fabricación de detectores de radiación de este tipo.

Ahora un típico material semiconductor tal como el silicio (Si), el cual posee una estructura cristalina como la que se muestra en la siguiente figura:

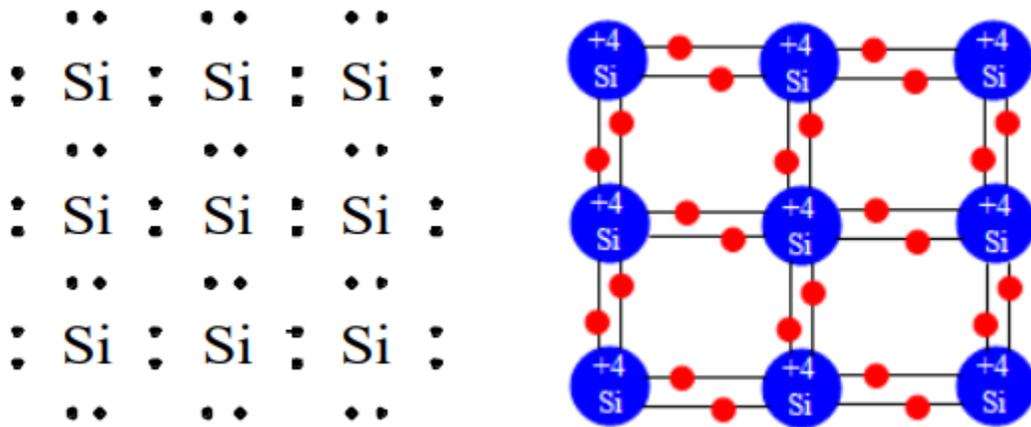


Figura 3.5 Vista esquemática de la red cristalina de Si. Los puntos rojos representan los pares de electrones unidos entre los átomos de silicio.

Cada átomo de silicio se encuentra rodeado por cuatro pares de electrones unidos a los átomos adyacentes dentro de la estructura cristalina del mismo. Estos electrones no son libres de migrar dentro del cristal y, en consecuencia, el silicio es considerado un mal conductor de electricidad.

Los niveles de energía del Si se ilustran esquemáticamente en la figura 3.6 [28]:

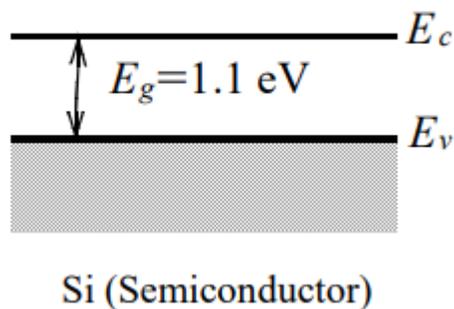


Figura 3.6 Niveles de energía del Si semiconductor

Si se reemplaza un átomo de silicio en la red por un átomo de un elemento químico del grupo V, tal como el fósforo (P) (figura 3.7)

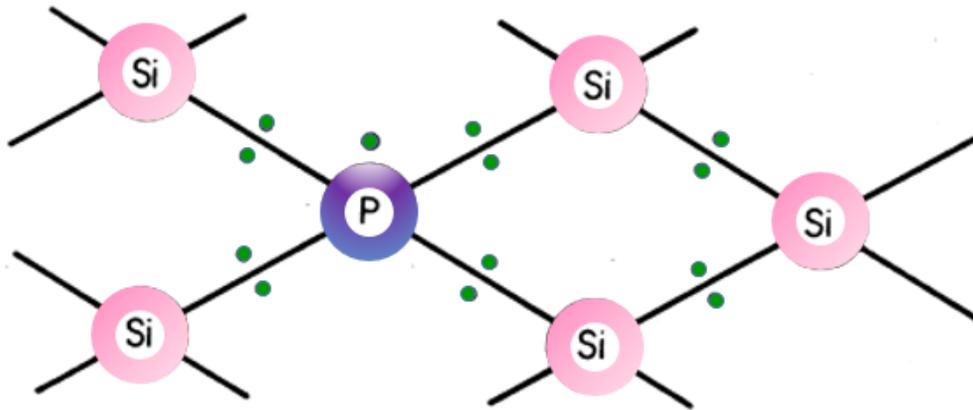


Figura 3.7 Reemplazo de un átomo de Si por uno de P dentro de la estructura cristalina de silicio.

En este caso, el P posee cinco electrones de valencia y después de formar cuatro pares de electrones unidos a los átomos adyacentes de silicio, tendrá un electrón sobrante (hexágono morado), el cual se encontrará muy ligeramente ligado al átomo de fósforo y será fácilmente removido para conducir la electricidad a través del cristal, tal como se observa en el diagrama de la figura 3.8.

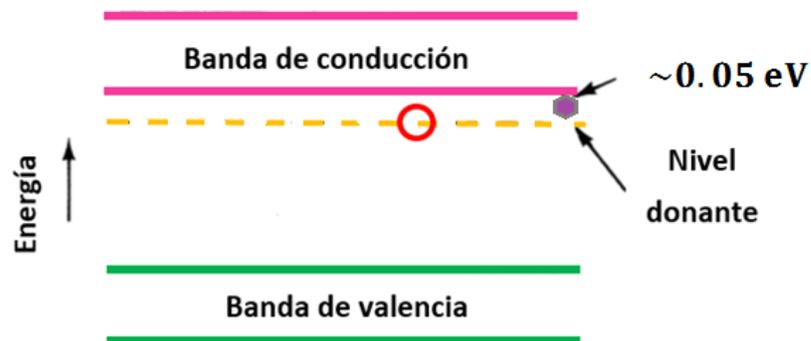


Figura 3.8 Diagrama energético del reemplazo de un átomo de Si en la red cristalina por uno de P.

El silicio (Si) que contiene impurezas de elementos del grupo V se denomina silicio tipo-n debido a que las especies portadoras de carga a través del cristal son negativos.

En cambio, cuando un elemento como el boro (B) del grupo III reemplaza un átomo en la red de silicio, sucede algo distinto. El B posee tres electrones de valencia y puede formar enlaces de pares de electrones con tres de sus vecinos y debido a que no tiene un electrón para emparejarse con el electrón del cuarto átomo de Si en la red, se dice que existe un hoyo (vacancia) en la red de Si como se ilustra en la figura (3.9)

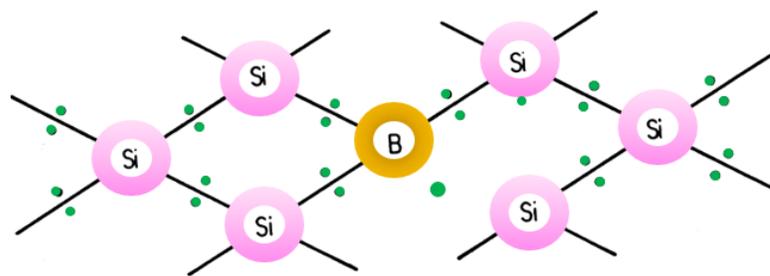


Figura 3.9. Reemplazo de un átomo de Si en la red cristalina por uno de B.

Notemos que una vacancia (hueco) en la banda de valencia puede conducir electricidad, tanto como un electrón en la banda de conducción, esto se explica detalladamente en la siguiente figura:

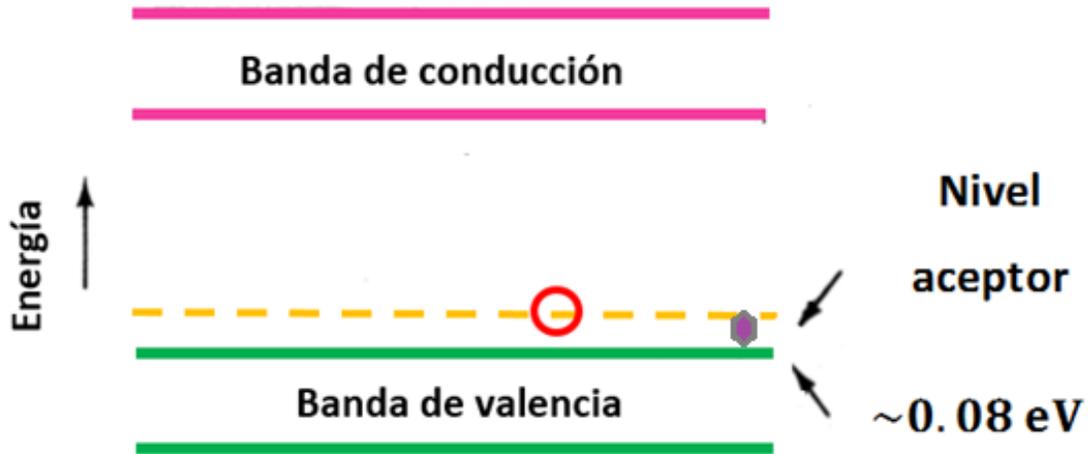


Figura 3.10. Diagrama energético del reemplazo de un átomo de Si en la red cristalina por uno de B.

El silicio que contiene impurezas de elementos químicos pertenecientes al grupo III en la tabla periódica, se denomina silicio tipo-p debido a los portadores de carga positivos (hoyos o vacancias).

Imaginemos que tenemos un detector de radiación semiconductor fabricado con una capa de silicio tipo-p en contacto con una capa de Si tipo-n como lo muestra la figura 3.11.

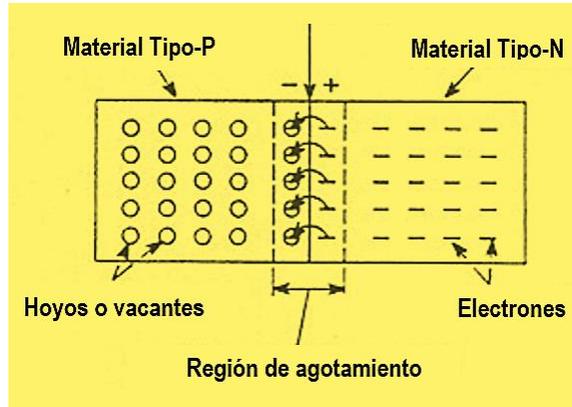


Figura 3.11 Unión tipo p-n.

Cuando se crea la unión n-p, los electrones del silicio tipo-n migrarán a través de esta y llenarán los hoyos en el silicio tipo-p para crear un área alrededor de la unión n-p en la cual no hay exceso de hoyos o electrones, a esta área se le llama región de agotamiento o capa activa del detector. Si aplicamos un voltaje positivo al material tipo-n y un voltaje negativo al material tipo-p, se dice que la unión tiene voltaje de polarización inverso [29]. Los electrones serán “jalados y alejados” de la unión por la aplicación del voltaje positivo en el material tipo-n creando una región de agotamiento de mucho mayor grosor alrededor de la unión n-p.

La región de agotamiento funciona como el volumen sensible del detector. El paso de la radiación ionizante a través de esta región crea hoyos (vacancias) en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción. Los electrones migrarán hacia la carga positiva en el lado n mientras que los hoyos lo harán hacia el voltaje negativo en el lado p, creando un pulso eléctrico en la salida del dispositivo, como se mencionó anteriormente.

Existe gran variedad de detectores de estado sólido, los cuales pueden ser: detectores de capas implantadas iónicamente, de barrera superficial y de unión diferida. Todos ellos ofrecen la ventaja de una excelente resolución de energía, bajo potencial de ionización y tamaño compacto.

3.7 Experimento ERDA.

El estudio de la cuantificación de hidrógeno en las muestras de Ti-Al-V-Cr se llevó a cabo mediante la implementación de la técnica ERDA utilizando el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del Instituto de Física, UNAM y el arreglo experimental presentado en el capítulo dos.

Para realizar el análisis de H en las muestras, se empleó un haz colimado de partículas alfa (α) con las siguientes condiciones: la energía de las partículas α utilizadas fue de 1520 keV (1.52 MV), con un campo eléctrico de 2415.5 G (gauss). Como se mencionó anteriormente, para restringir el paso de las partículas más pesadas que el hidrógeno en el experimento ERDA, se requirió del uso de un absorbedor de mylar cuyo espesor fue de 7.5 μm , el cual se posicionó frente al detector ERDA. La técnica ERDA se llevó a cabo de acuerdo con la configuración presentada en la figura 3.12

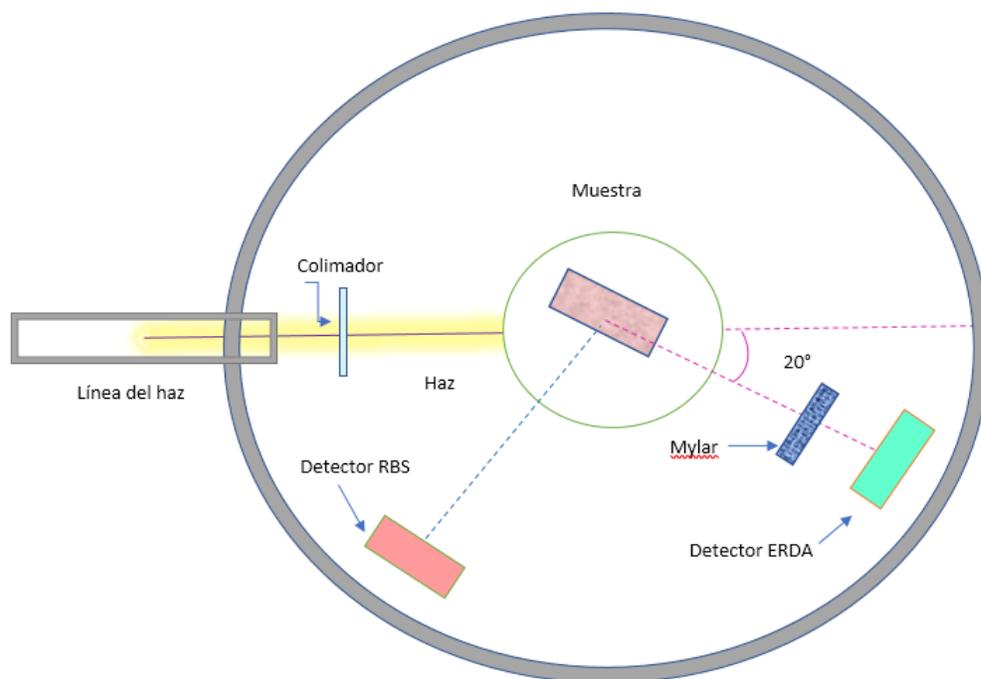


Figura 3.12 Arreglo experimental de la técnica ERDA implementada sobre las muestras.

La posición de la muestra fue de 20° con respecto a la dirección del haz incidente, mientras que el detector ERDA se colocó a 30° y el detector RBS a 120° con respecto a la misma dirección.

Los detectores ERDA y RBS se colocaron a una distancia de la muestra de 5 cm y 6.5 cm respectivamente, tal como se ilustra en la figura 3.12.

Como referencia para la cuantificación de hidrógeno, y para la calibración del instrumento de medición, se empleó un análisis ERDA realizado sobre una muestra de Kapton ($C_{22}H_{10}O_5N_2$) de 134 μm .

El análisis ERDA se llevó a cabo a través de detectores de radiación semiconductores (Ion-Implanted Silicon Charged Particle Detectors) marca

ORTEC pertenecientes al sistema de análisis de materiales del acelerador Van de Graaff.

Los espectros ERDA provenientes de cada una de las muestras, fueron recibidos y mostrados en una computadora con la implementación del software UCS 30 (Spectrum Techniques) y finalmente colectados en forma de archivos de datos.

Posteriormente, para determinar la concentración de hidrógeno en las muestras, se implementó el software SIMNRA, donde se introdujeron los parámetros de calibración y los experimentales, con lo que se logró la obtención de perfiles de concentración de hidrógeno.

Para asegurar que el análisis de las muestras se realizara de forma correcta, es necesario poner principal atención en la geometría del arreglo experimental dentro de la cámara de análisis ERDA, así como tomar en cuenta la composición química del absorbedor y su espesor.

De igual forma, los ángulos de posición para los detectores con respecto al haz incidente de partículas α es de gran relevancia. En particular, para la técnica ERDA se utiliza un ángulo rasante para la posición de la muestra con respecto al haz incidente de partículas α , así como ángulos de posición específicos para los detectores de radiación. Por tanto, es de gran importancia asegurar la estabilidad de los mismos, ya que, ligeros cambios en la geometría del experimento ERDA, podrían llevar a la obtención de resultados erróneos en

el momento de la medición de concentración de hidrógeno entre las distintas muestras.

3.8 Análisis XRD

En el capítulo anterior, se mencionó que los estudios de difracción de rayos X (XRD) se basan en la dualidad onda-partícula de los rayos X, lo cual nos permite obtener información acerca de la estructura cristalina de los materiales.

La técnica de análisis XRD es ampliamente utilizada como técnica de identificación y caracterización de la estructura de los materiales, basados en su patrón de difracción.

El análisis XRD de las muestras Ti-Cr-Al-V se llevó a cabo una vez que se hidrogenaron las mismas. Dicho análisis se realizó en el laboratorio LAREC del Instituto de Física, UNAM, utilizando un difractómetro de rayos X marca Bruker D8 Advance. La longitud de onda de los rayos X, fue la característica, correspondiente a $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ perteneciente a la línea K_{α} del Cu.

La vista general de los patrones de difracción fue tomada en pasos de 1° , en el rango de ángulos 2θ desde 5° hasta los 110° .

Las mediciones de rayos X fueron realizadas a un voltaje acelerador del tubo de difracción de rayos X de (40 kV) y una corriente de electrones incidente sobre el blanco de Cu de (40 mA).

La técnica XRD resultó de gran utilidad para el análisis de las muestras Ti-Cr-Al-V ya que permitió analizar algunos compuestos formados en las mismas, tales como óxidos (TiO_2) e hidruros (TiH_2) al localizar los picos de difracción en los difractogramas obtenidos.

3.9 Análisis EDS.

Una vez hidrogenadas las muestras de Ti-Cr-Al-V fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JMS-7800, el cual cuenta con un detector EDS, con el que se colectan los rayos X generados por las muestras y se realiza un análisis cuantitativo y de distribución de elementos en la estructura de estas.

El análisis EDS en las muestras tuvo el objetivo de observarlas y tener un mapeo de los elementos químicos que las constituyen, además de las concentraciones porcentuales de los elementos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Identificación y caracterización de las muestras de la aleación Ti-Cr-Al-V.

En esta investigación, se emplearon muestras compuestas por una aleación de Ti-Cr-Al-V. Dichas muestras se identificaron mediante el código TC y la palabra Ar en el caso de haberse sometido a un proceso de plasma de Ar previo a la hidrogenación, y s-Ar en el caso contrario; además de un número, el cual indica la temperatura (en °C) a la que fueron sometidas durante el proceso de hidrogenación, tal como se ilustra en la tabla 4.1. Los números del 1 al 8, que siguen a las siglas TC, se refieren simplemente al número de muestra, y se usan para facilitar su identificación durante los experimentos.

Tabla 4.1 Identificación de las muestras de la aleación Ti-Cr-Al-V.

Código de muestra
TC1-Ar
TC2-s-Ar
TC3-150-Ar
TC4-150-s-Ar
TC5-300-Ar
TC6-300-s-Ar
TC7-450-Ar
TC8-450-s-Ar

Se tuvieron dos muestras testigo de la aleación: TC1-Ar, la cual está compuesta por Ti-Cr-Al-V y fue sometida a un plasma de Ar y la muestra TC2-Ti-s-Ar, la cual no fue sometida a algún proceso de plasma con Ar. Las otras muestras de la aleación compuestas por los mismos elementos fueron hidrogenadas a las temperaturas de 150°C, 300°C y 450°C y únicamente difieren en la aplicación o no del plasma de Ar.

A simple vista, las muestras de la aleación Ti-Cr-Al-V presentan un color gris, pero una vez que son pulidas con lija de agua y sometidas a un baño ultrasónico, muestran un color plateado brillante y uniforme. Posteriormente, cuando las muestras de dicha aleación ya han sido sometidas a tratamientos térmicos y de hidrogenación, adquieren diversas coloraciones, algunas de ellas son no homogéneas, por lo cual cambian su aspecto. Esto se debe a una posible oxidación durante el tratamiento con plasma de Ar, como se verá más adelante.

El análisis con microscopía electrónica (SEM) de las muestras, mediante el uso de la técnica EDS, fue utilizado con el objetivo de conocer la composición elemental de la aleación.

La técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se implementó para tener un análisis elemental de los componentes de las muestras, tales como Ti, Al, V y Cr, así como su presencia en porcentaje dentro de las mismas.

Por otra parte, los estudios de Difracción de Rayos X (XRD) se emplearon para analizar las señales producidas por hidruros y óxidos formados en los

materiales durante los procesos de tratamiento con plasma de Ar e hidrogenación, donde se pudieron localizar sus picos de difracción correspondientes.

Finalmente, se recurrió a la técnica de origen nuclear ERDA para cuantificar las diversas concentraciones de hidrógeno en las aleaciones de Ti-Cr-Al-V. Mediante dicha técnica, se obtuvieron diversos perfiles de concentración de este elemento y se logró el estudio del contenido del mismo en las muestras.

4.2 Resultados EDS

Las imágenes de los espectros EDS obtenidos en el microscopio electrónico de barrido (SEM) muestran la presencia de diversos elementos químicos en la aleación.

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) permite identificar elementos particulares y sus proporciones relativas en una muestra. Una medición implementando la técnica EDS implica la adquisición de un espectro de energía dispersiva, en el cual están presentes los picos característicos de los constituyentes químicos que componen una muestra. Para determinar la concentración de los picos obtenidos en dicho espectro, es necesario procesarlo.

Lo que se obtiene principalmente en el espectro EDS es el valor de la intensidad relativa de las líneas espectrales (K, L) de los elementos que

constituyen la muestra analizada. A partir de estas líneas es posible obtener la concentración de los elementos químicos presentes en la misma.

El análisis EDS de las muestras de la aleación Ti-Cr-Al-V fue realizado en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 7800F, equipado con un detector EDS, obteniendo como resultado la tabla 4.2 y el espectro EDS de la muestra TC2 mostrado en la figura 4.1.

Tabla 5.2 Resultados de análisis EDS de la muestra Ti-Cr-Al-V.

Elemento	Tipo de línea	% atómico
Al	K	5.31
Ti	K	73.69
V	K	11.63
Cr	K	9.37
Total		100.00

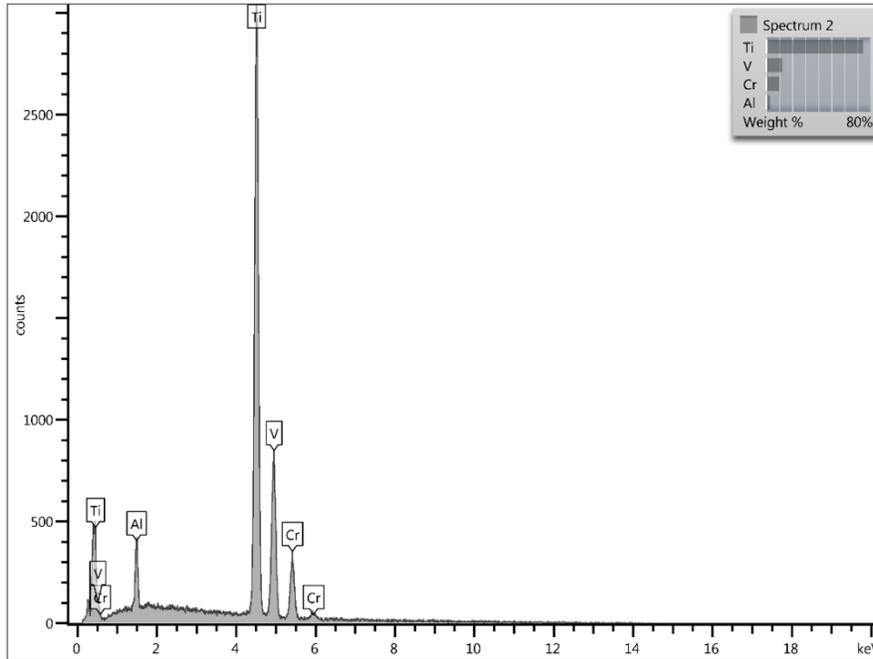


Figura 4.1 Espectro EDS de la aleación Ti-Cr-Al-V.

El espectro EDS presentado en la figura 4.1, de la aleación utilizada en esta investigación, nos dice que la muestra está constituida principalmente por Ti, además de V, Cr y Al en menor proporción.

En la columna %Atómico en la tabla 4.2, se presenta el porcentaje atómico, el cual corresponde al número de átomos de elementos a dicho porcentaje de peso, dividido por el número total de átomos en la muestra y multiplicado por cien. Para la aleación Ti-Cr-Al-V se obtuvieron: Al 5.32%, Ti 73.69%, V 11.63% y Cr 9.37%.

4.3 Resultados ERDA

A continuación, se presentan los resultados y los espectros ERDA obtenidos por las muestras de Ti-Cr-Al-V analizadas en este trabajo. Los espectros experimentales se muestran en color rojo mientras que los espectros simulados con SIMNRA se presentan en color azul.

En la figura 4.2 se muestran dos espectros ERDA de las muestras hidrogenadas a 300°C. Cada espectro se compone de un eje vertical en el cual se localizan las cuentas de hidrógeno, que están directamente relacionadas con la concentración del mismo; mientras que en el eje horizontal se muestra la energía a la cual se dispersa el hidrógeno después de la interacción con las partículas alfa. Esta energía se relaciona con la profundidad a la cual se localiza cada átomo de hidrógeno en la muestra. De esta manera es posible conocer el perfil de concentración del hidrógeno en el material. En estos espectros también se observa un pico de hidrógeno localizado a energías del orden de 400 keV, y un continuo de hidrógeno hacia menores energías. En los espectros ERDA, la señal a mayor energía corresponde al hidrógeno localizado en la superficie de la muestra. A medida que la energía disminuye, el hidrógeno se presenta hacia el interior de la aleación. En ambos espectros también se observa que el hidrógeno absorbido durante el proceso de hidrogenación es bajo y que se encuentra muy superficial.

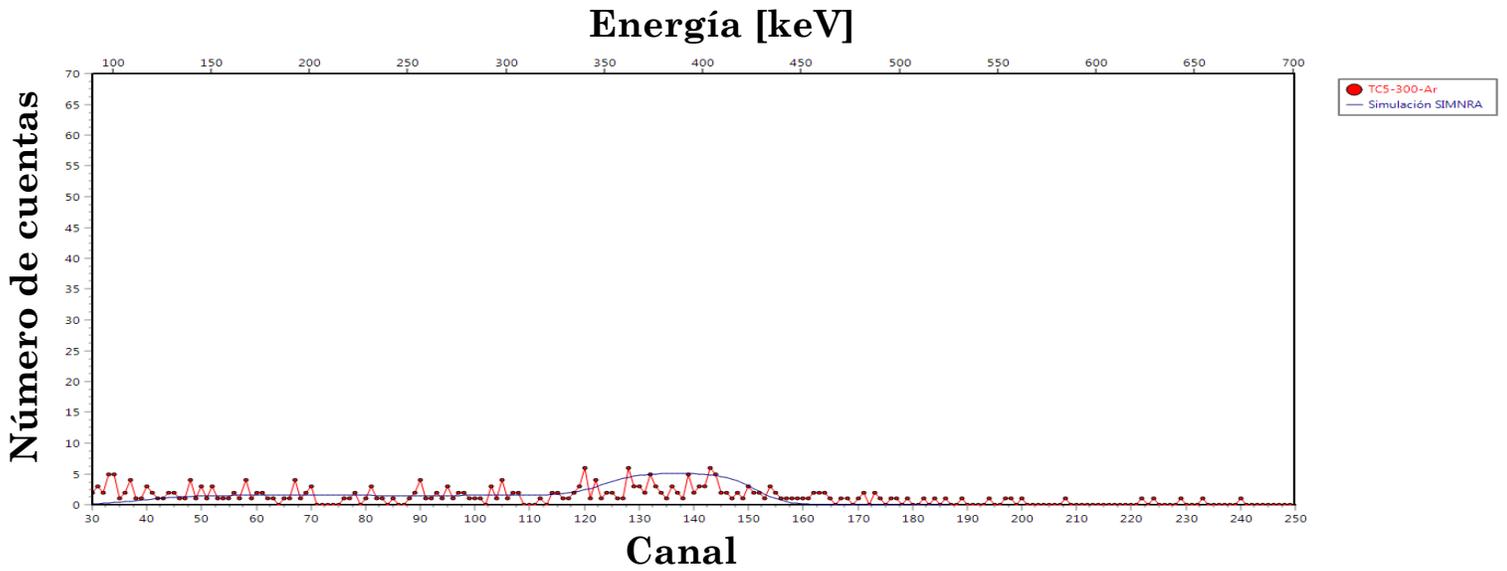


Figura 4.2 Espectro ERDA experimental y simulado en SIMNRA de la muestra TC5 de la aleación Ti-Cr-Al-V hidrogenada a 300°C sometida previamente a plasma de Ar.

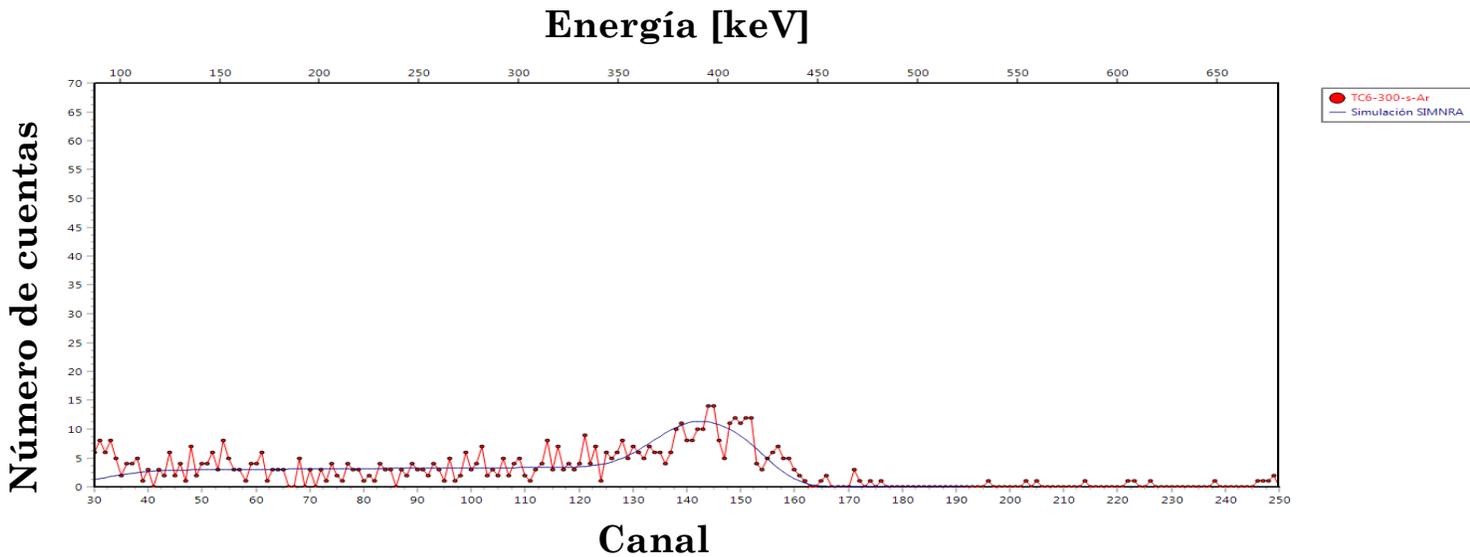


Figura 4.3. Espectro ERDA experimental y simulado en SIMNRA de la muestra TC6 de la aleación Ti-Cr-Al-V hidrogenada a 300°C, la cual no fue sometida previamente a plasma de Ar.

Con respecto a las muestras de Ti-Cr-Al-v que fueron sometidas a plasma con Ar, éstas poseían una coloración superficial visible a simple vista. Es posible que esta coloración se deba a la presencia de una capa de óxido formada una vez que las muestras fueron retiradas de la cámara del plasma y puestas en contacto con el aire. Se sabe que el Ti puede formar una pequeña capa de óxido durante algunos tratamientos térmicos [16].

Sin embargo, una vez que las muestras se sometieron al proceso de hidrogenación, dicha coloración ya no se apreciaba y las muestras recuperaban una apariencia parecida a la adquirida después de ser pulidas; es decir, un tono plateado. Esto se puede deber a que, durante el proceso de hidrogenación, los átomos de oxígeno que se encontraban en las aleaciones, se unieron con átomos de hidrógeno que se inyectaban en la cámara, para formar agua y salieron como vapor de agua de las muestras. También es posible que al desorberse dos átomos de oxígeno, se forma oxígeno molecular y abandone la cámara. Esto se podría ver en la entalpía de formación de ambas especies.

Una segunda explicación sería que, cuando la aleación se somete a tratamientos térmicos durante la hidrogenación, la capa de óxido podría migrar hacia el interior del material. Una forma de corroborar la presencia y la migración de átomos de oxígeno hacia el interior de la muestra sería utilizando la técnica

de origen nuclear Retrodispersión de Rutherford (RBS). Esta técnica consiste en hacer incidir partículas alfa sobre un material y estudiar la energía perdida por ellas al momento de chocar con los átomos de la muestra. Así como en el caso de la técnica ERDA es posible obtener el perfil de concentración de un elemento, también lo es para RBS. De esta manera, en principio sería posible cuantificar la cantidad de oxígeno en la muestra, así como su distribución en la misma.

Resulta oportuno aclarar que los experimentos RBS se realizan a energías del orden de 2 MV; sin embargo, a esta energía, la sección eficaz de Rutherford del oxígeno es pequeña comparada con la de los otros elementos que componen la muestra, así que la señal del oxígeno quedaría opacada por la señal del Ti, resultando imposible cuantificar y obtener el perfil de concentración del oxígeno. Existen formas de solucionar este problema, y una de ellas radica en incrementar la energía de irradiación de las partículas alfa para que se produzcan una resonancia en la señal del oxígeno; es decir, para que la sección eficaz de Rutherford aumente considerablemente y la señal de oxígeno pueda ser detectada y cuantificada. Estas resonancias del oxígeno se dan a ciertas energías bien establecidas; la más baja se presenta a 3.045 MV, la siguiente se tiene a 6.6. MV, y existen otras más. El problema en nuestro caso es que el acelerador Van de Graaff utilizado durante este trabajo no alcanza la energía de 3.045 MV, por lo cual es imposible realizar este estudio y poder verificar la hipótesis de la difusión del oxígeno al interior de la muestra.

Las concentraciones de hidrógeno en las muestras de Ti-Cr-Al-V fueron calculadas a partir de los resultados obtenidos de la técnica de origen nuclear ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), la cual ofrece la ventaja de presentar una gran sensibilidad a la detección de elementos ligeros, principalmente hidrógeno.

Es importante mencionar que las muestras de Ti-Cr-Al-V previo a la hidrogenación, pueden poseer una capa superficial de hidrógeno formada por la adsorción de vapor de agua del ambiente. Por tanto, debe considerarse la existencia de una pequeña cantidad de hidrógeno en las mismas.

Una vez que el experimento ERDA generó los espectros característicos de cada muestra de la aleación Ti-Cr-Al-V, se utilizó el software SIMNRA para analizar los espectros.

El primer paso del análisis con SIMNRA consiste en introducir los datos en el formato adecuado, posteriormente se definen las condiciones experimentales, como la energía del ion, el ángulo de incidencia del haz y el ángulo del detector. También se introducen los datos de la composición del mylar utilizado y su espesor. Para lograr una mejor simulación de los espectros, cada uno se dividió en pequeñas porciones de energía, que correspondían a un grosor del material de 50×10^{15} átomos/cm², equivalente a 50 capas atómicas. Para cada capa atómica se simuló una concentración de hidrógeno que se ajustara con la

cantidad de átomos de hidrógeno de la muestra. Una vez que se tenía el tamaño de cada capa, en el programa SIMNRA se definió una composición “teórica” de la muestra para cada capa y se realizó una comparación con los datos experimentales. Se considera que el espectro está simulado satisfactoriamente si el espectro experimental ERDA (color rojo) coincide con el espectro teórico (color azul).

En las figuras 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7, presentadas a continuación, se ilustran los espectros ERDA experimentales (color rojo), así como los simulados (color azul), correspondientes a las muestras TC3, TC4, TC7 y TC8. Los resultados ERDA correspondientes a las concentraciones de hidrógeno en las muestras de Ti-Cr-Al-V previamente sometidas a un tratamiento por plasma de Ar, fueron comparadas con aquellas muestras de la aleación que no fueron sometidas a dicho proceso. Esto con el fin de estudiar si el plasma de Ar producía algún efecto durante la hidrogenación de las muestras.

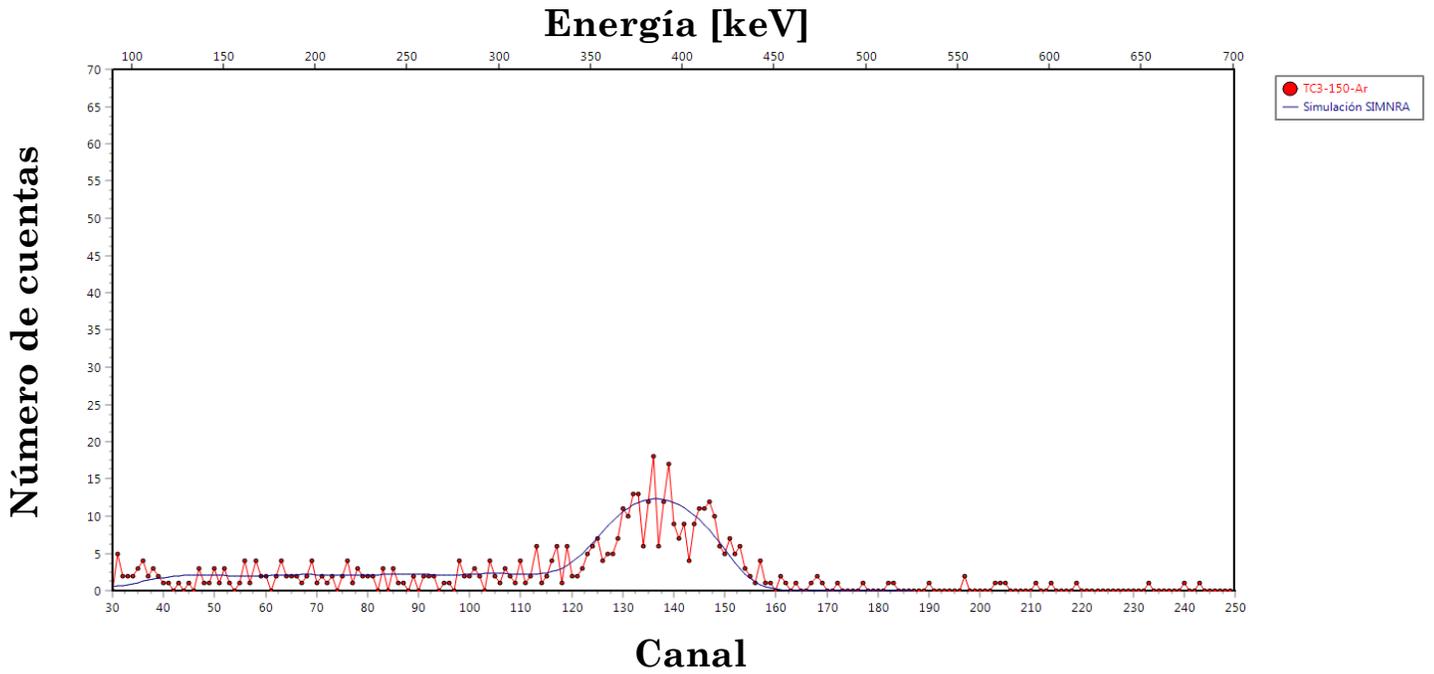


Figura 4.4. Espectro ERDA experimental y simulado en SIMNRA de la muestra TC3 de la aleación Ti-Cr-Al-V hidrogenada a 150°C, sometida a tratamiento previo de Ar.

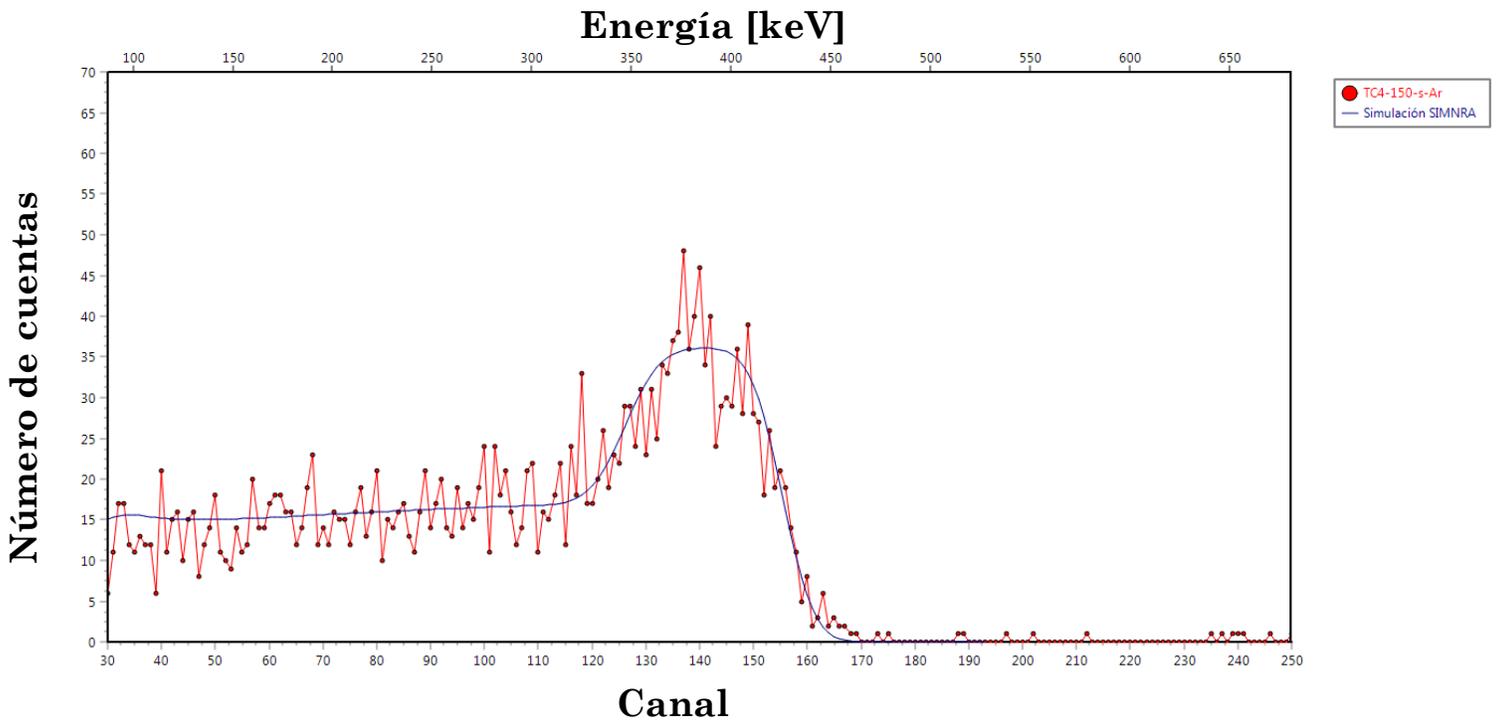


Figura 4.5. Espectro ERDA experimental y simulado en SIMNRA de la muestra TC4 de la aleación Ti-Cr-Al-V hidrogenada a 150°C, la cual no fue sometida a tratamiento previo de Ar.

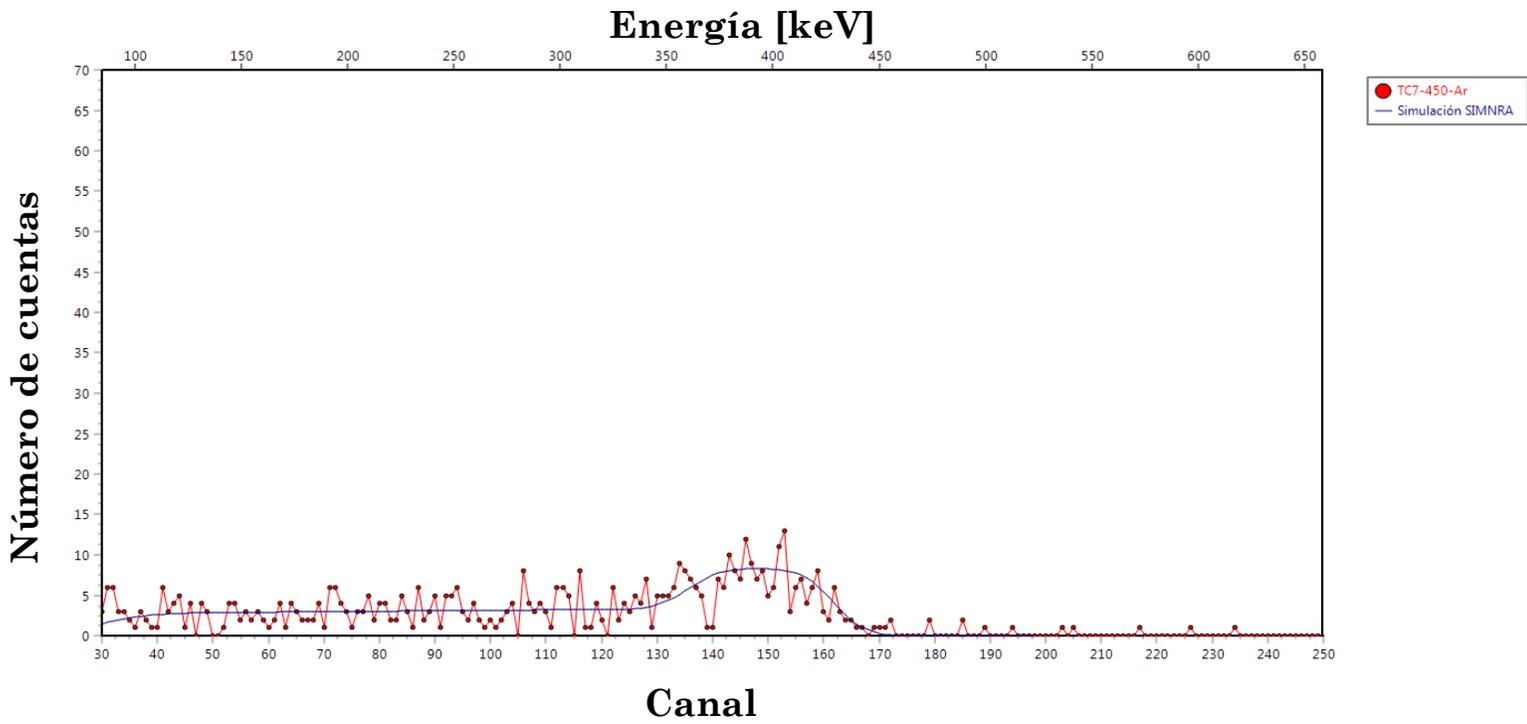


Figura 4.6 Espectros ERDA experimental y simulado en SIMNRA de la muestra TC7 hidrogenada a 450°C sometida a tratamiento previo de Ar.

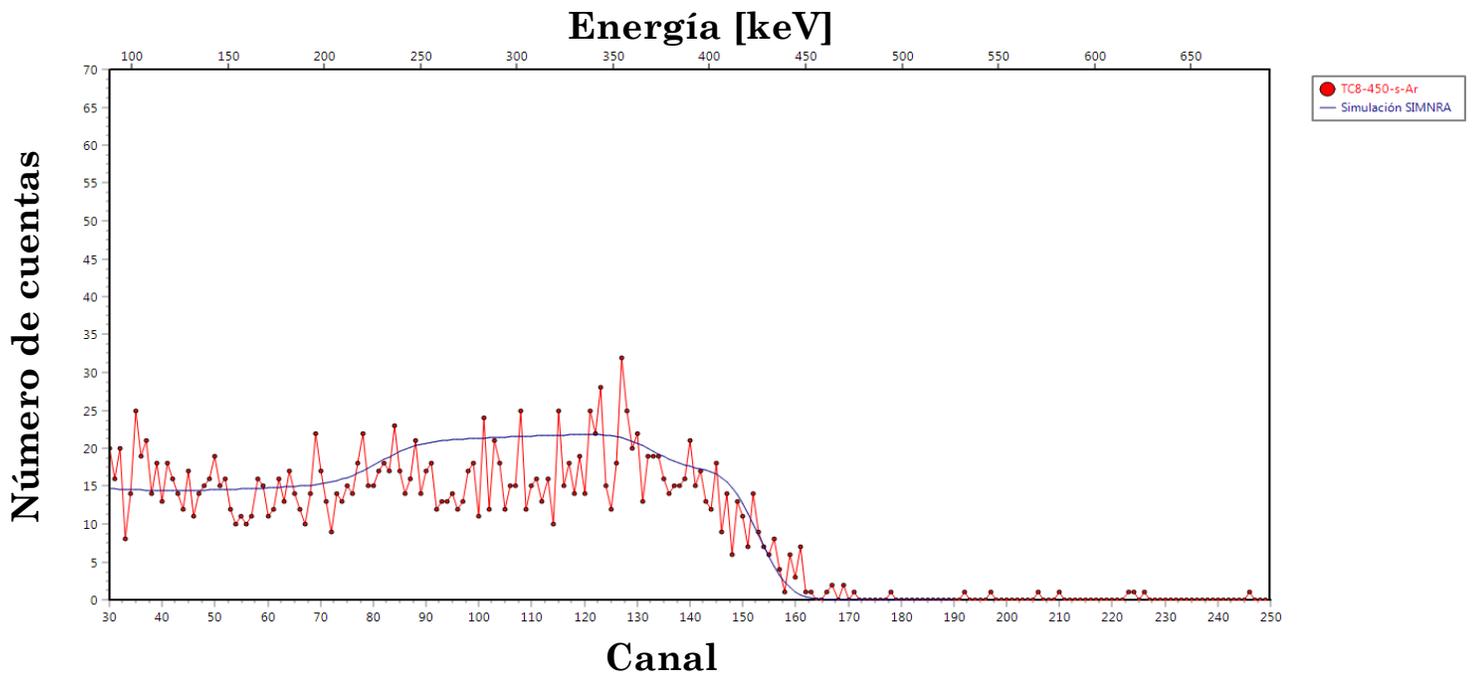


Figura 4.7 Espectros ERDA experimental y simulado en SIMNRA de la muestra TC8 hidrogenada a 450°C la cual no fue sometida a tratamiento previo de Ar.

En cuanto a lo observado en los espectros ERDA, se aprecia que se logró un buen ajuste entre el espectro ERDA simulado y el obtenido de manera experimental en las muestras de Ti-Cr-Al-V. En todos los casos, salvo en la muestra TC5-300-Ar, se observan picos de hidrógeno superficiales bien definidos e hidrógeno al interior de las muestras, localizado a bajas energías. El tamaño de los picos o número de cuentas está relacionado con la concentración de hidrógeno en las muestras. La muestra TC8-450-s-Ar es un caso interesante, pues el hidrógeno contenido al interior del material es mayor que el de las demás muestras. Esto significa que una mayor cantidad de hidrógeno penetró hacia el interior de la muestra y permaneció en ella.

Como se mencionó en capítulos anteriores, el hidrógeno puede ser almacenado en los materiales de las siguientes formas:

- i. Adsorbido en forma de moléculas de hidrógeno.
- ii. Almacenado en los intersticios de red cristalina del metal, en forma de átomos de hidrógeno.
- iii. En forma de hidruro metálico.

Dado que, dentro de los materiales tenemos hidrógeno almacenado en diversas formas (molecular, atómico o en hidruros), no es posible la diferenciación de las mismas en el material mediante la técnica de análisis elemental ERDA. Para conocer si se está formando algún hidruro metálico dentro

de la aleación, fue necesario realizar estudios de difracción de rayos X al material. Los resultados se muestran más adelante.

Concentración de hidrógeno en las muestras.

Los valores de la concentración de hidrógeno obtenidos para las muestras de Ti-Cr-Al-V, se generaron a partir de las simulaciones de los espectros ERDA elaborados en SIMNRA. Para obtener la concentración de hidrógeno fue necesario comparar el espectro experimental con uno teórico, cuya estequiometría fuera TiH_2 , pues era necesario conocer la densidad del material. De esta manera, la densidad molecular del TiH_2 se obtiene con la siguiente ecuación:

$$n = \frac{N_0 \rho}{M} = \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}) \times (3.9 \text{ g/cm}^3)}{49.92 \text{ g/mol}}$$

$$n = 4.71 \times 10^{22} \text{ moléculas de } TiH_2 / \text{cm}^3$$

N_0 es el número de Avogadro

ρ es la densidad del TiH_2

M es el peso de la fórmula TiH_2

A partir de aquí se obtiene que la concentración de hidrógeno en TiH_2 es

$$n(H \text{ en } TiH_2) = 9.41 \times 10^{22} \text{ H / cm}^3$$

Sin embargo, de los resultados obtenidos al realizar las simulaciones de los espectros, se observó que la estequiometría de las muestras no necesariamente es TiH₂, sino que es una gama entre TiH y TiH₂. Ante esta situación, fue necesario comparar el espectro experimental con el espectro teórico de TiH₂. Esta comparación se realizó tomando en cuenta la altura máxima de los picos de hidrógeno en cada espectro.

$$C_H = 9.41 \times 10^{22} \text{ H/cm}^3 \left(\frac{A_E}{A_S} \right)$$

donde

C_H es la concentración de hidrógeno en cada muestra (H/cm³)

A_E es la altura experimental de cada espectro

A_S es la altura simulada para el TiH₂

Los resultados de las concentraciones de hidrógeno en las muestras de Ti-Cr-Al-V se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Concentración de hidrógeno en muestras de Ti-Cr-Al-V

Muestra	Temperatura de absorción [°C]	Concentración de H x10 ²² [H/cm ³]
TC2-s-Ar	T _{Ambiente}	0.061
TC3-150-Ar	150°C	0.200
TC4-150-s-Ar	150°C	0.450
TC5-300-Ar	300°C	0.100
TC6-300-s-Ar	300°C	0.200
TC7-450-Ar	450°C	0.200
TC8-450-s-Ar	450°C	0.300

Observamos que en la tabla 4.3 es clara la tendencia de que el tratamiento con plasma de Argón preeliminar disminuye la concentración del hidrógeno en la muestra.

Lo primero que se observa es que la muestra testigo de la aleación de Ti-Cr-Al-V presenta una concentración de hidrógeno muy baja. Este valor de hidrógeno es intrínseco al material y surge de la absorción de hidrógeno proveniente del ambiente. También se observa en los resultados de la tabla 5.3 que la concentración de hidrógeno más alta corresponde a la muestra Ti-Cr-Al-V hidrogenada a 150°C la cual no fue sometida a plasma de Ar, mientras que la concentración de hidrógeno más baja reportada corresponde a TC5 hidrogenada a 300°C con un proceso de plasma de Ar, correspondiente va con el diagrama de fase mostrado en la figura 2.2, donde la Tc va por encima de los 100°C. Como se aprecia, las concentraciones de hidrógeno de las muestras con un proceso de plasma de Ar previo a la hidrogenación, son menores a aquéllas a las cuales no estuvieron en contacto con el plasma de Ar. Cabe destacar que el tratamiento por plasma de Ar sí es un factor que afecta la absorción de hidrógeno por el material, ya que como se observa en el caso de las muestras que fueron hidrogenadas a la misma temperatura, la absorción de hidrógeno varía significativamente e incluso dobla su valor cuando no se someten a plasma de Ar. Es posible que el tratamiento con plasma de Argón deje a las películas más reactivas y al momento de retirarlas del equipo de PECVD posterior al tratamiento sean más susceptibles a ser oxidadas, cabe destacar que el

tratamiento por PECVD está al vacío por lo cual no es probable que haya oxígeno y si lo hay sería en pequeñas cantidades.

En el caso de las muestras que no fueron sometidas al proceso de plasma con Ar, la absorción de hidrógeno se dio sin problema alguno.

Los resultados de la tabla 4.3 muestran que no existe relación entre la temperatura de hidrogenación y la concentración de hidrógeno absorbida por las muestras; pues la concentración máxima se presenta a los 150°C.

Debido a que en este trabajo no se estudió la absorción de hidrógeno en materiales cuyas temperaturas de hidrogenación fueran superiores a los 450°C, no es posible determinar el valor de la máxima temperatura a la cual la aleación continuará con el proceso de absorción de hidrógeno.

Así mismo, se ha reportado en la literatura que estudios de hidrogenación de Ti, que es el componente principal de la aleación, a temperaturas superiores a los 650°C, resultan imposibles dado que el material tiende a dañarse estructuralmente, presentando fisuras.

Finalmente, una vez que se obtuvo la concentración de hidrógeno para cada una de las muestras, fue posible realizar la comparación de la cantidad de hidrógeno absorbido en la aleación Ti-Cr-Al-V en forma de hidruros con otros materiales reportados en la literatura [7] como se ilustra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Almacenamiento de hidrógeno en diferentes materiales.

Material	Átomos de H/cm ³ (x10 ²²)
H ₂ (g) a 200 bar	0.99
TiH ₂	0.45
MgH ₂	6.4
FeTiH ₂	6.0

Con base en lo reportado en la literatura, el material ideal para almacenar hidrógeno es el MgH₂ debido a su bajo costo. Sin embargo, así como absorbe eficientemente el hidrógeno; en contraste, lo pierde fácilmente de manera natural, además de que es altamente inflamable. Otro material que llama la atención en cuanto a la absorción eficaz de hidrógeno es la aleación FeTi; sin embargo, este material es susceptible a la absorción de impurezas y al igual que el MgH₂, que es de difícil manejo. Con relación a los resultados de este trabajo, al compararlos con los datos de la tabla 5.4, se observa que la concentración reportada para el TiH₂ es similar a la concentración máxima obtenida en este trabajo, lo cual hace suponer que el material Ti-Cr-Al-V podría ser considerado un buen material para el almacenamiento de hidrógeno.

A condiciones de presión y temperatura ambiente, el Ti en su fase alfa posee una estructura de red cristalina hexagonal compacta (hcp), mientras que a altas

temperaturas (menores a su temperatura de punto de fusión) aproximadamente a 882°C, dicha estructura se transforma en la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [30].

Las transiciones de la fase alfa del Ti, se basan en el efecto de los cambios de presión, temperatura o ambos. La estabilidad de la fase alfa del Ti, ocurre cuando la temperatura en el material varía desde la temperatura ambiente hasta alrededor de los 650°C.

4.4 Resultados XRD

En este trabajo, se ha investigado la estructura de la aleación Ti-Cr-Al-V, compuesta principalmente por Ti, mediante la técnica de difracción de rayos X convencional (XRD).

Por otra parte, durante el proceso de hidrogenación del material, existe un incremento en la temperatura del hidrógeno en fase gaseosa, lo cual causa la disociación del hidrógeno en forma molecular produciendo átomos del elemento que logran ingresar en la estructura cristalina del metal y ocupan los intersticios en la misma. Sin embargo, la formación de hidruros metálicos, únicamente ocurre cuando se rebasa cierto valor de concentración de hidrógeno en el material, esto es, cuando se supera el número de átomos de hidrógeno que pueden ingresar en la red cristalina del metal [7].

A continuación, se muestran los patrones de difracción de rayos X y los resultados obtenidos del análisis de las muestras de la aleación Ti-Cr-Al-V. Como se mencionó anteriormente, algunas de ellas fueron sometidas a un tratamiento con plasma de Ar y todas a un proceso de hidrogenación, dentro de un rango de temperaturas que fue desde la temperatura ambiente (para la muestra testigo) hasta los 450°C.

En la figura 4.8 se muestran los resultados de la difracción de rayos X convencional obtenidos para la muestra testigo denominada TC2, la cual se encuentra a condiciones normales de temperatura y presión y no fue sometida a una atmósfera de plasma de Ar previo a su hidrogenación. Mientras que en la figura 4.9 se muestra el espectro de difracción de la muestra de la aleación Ti-Cr-Al-V etiquetada como TC1, la cual fue sometida a plasma de Ar.

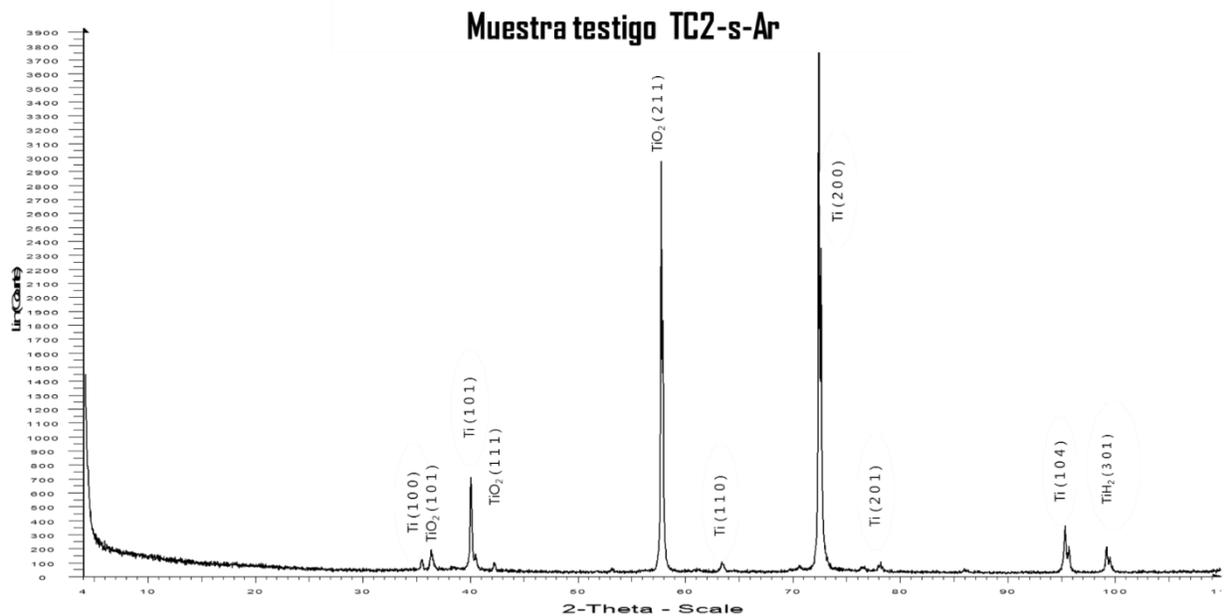


Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos X (XRD) obtenido por la muestra.

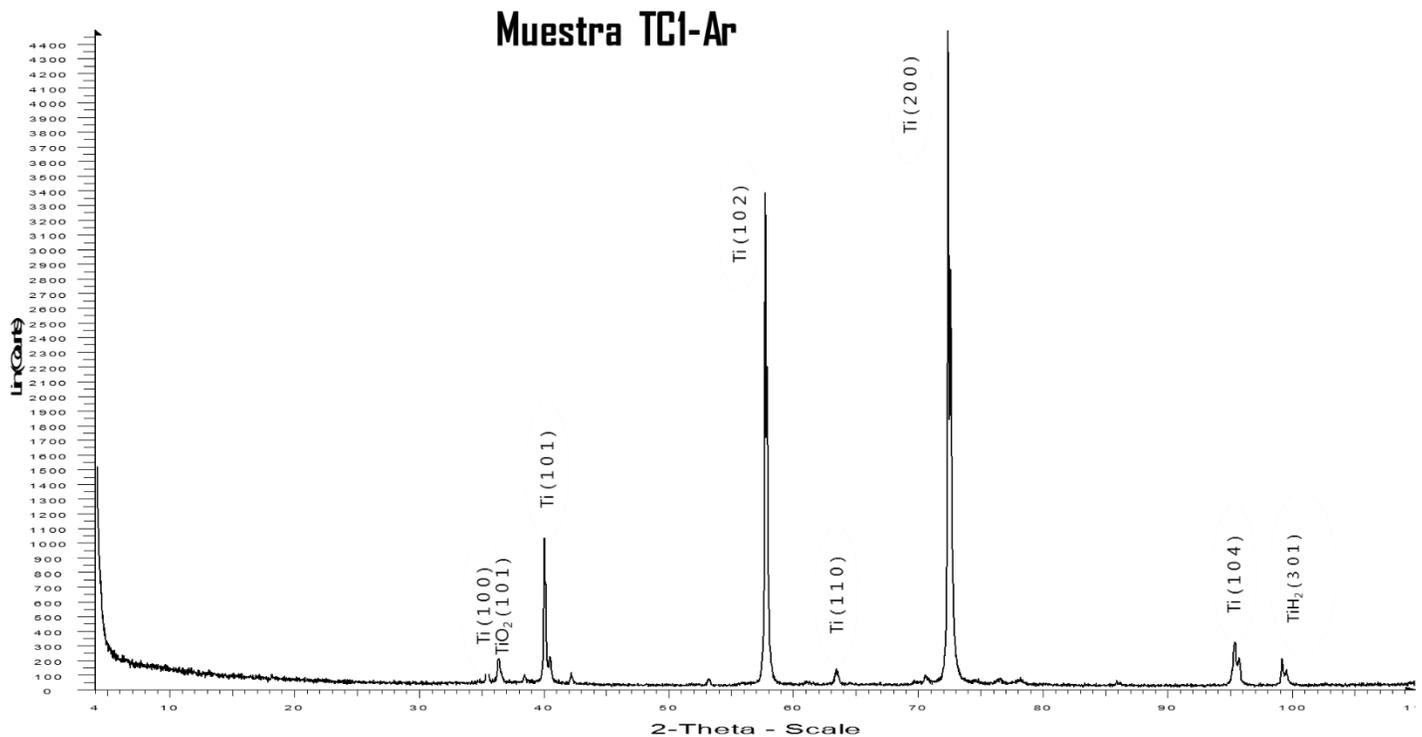


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos X (XRD) obtenido por la muestra testigo TC1.

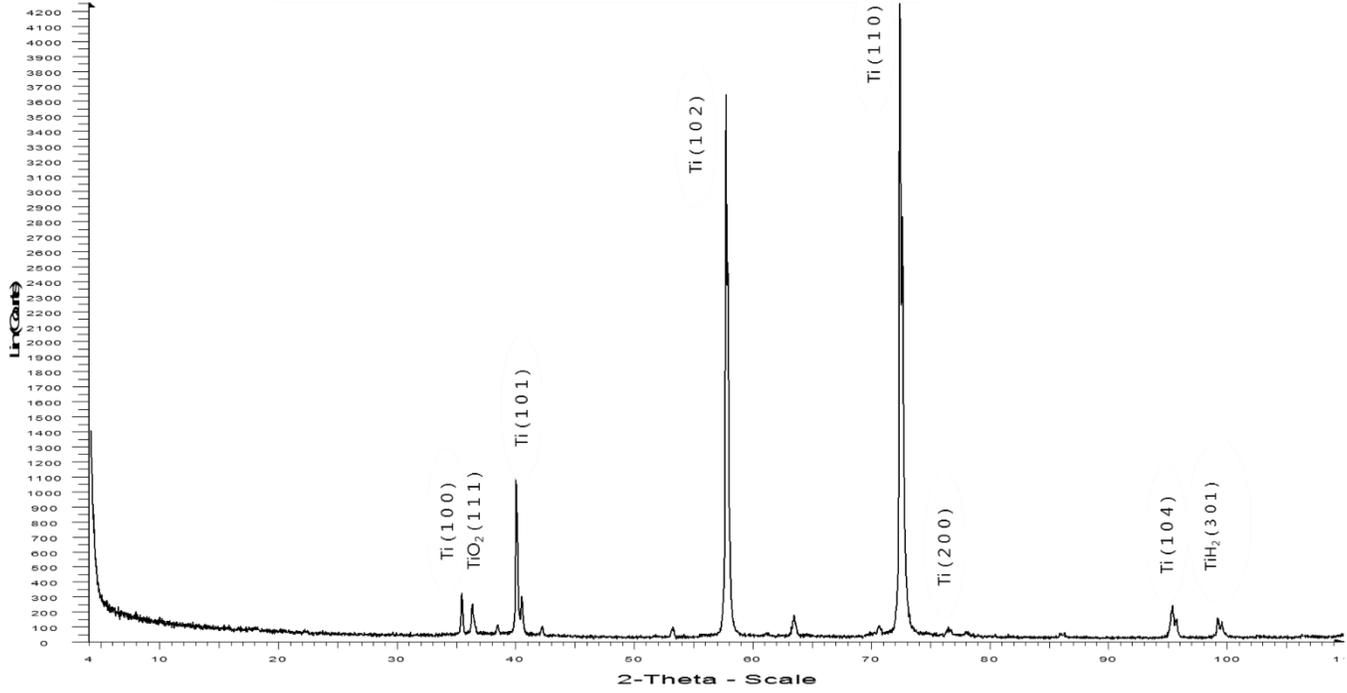
En el espectro de difracción de rayos X producido por la muestra testigo TC2 (figura 4.8), se muestra la localización de algunas líneas de difracción observables y características del Ti en su fase α . Las reflexiones principales de esta fase son a los ángulos $2\theta = 35.06^\circ, 38.40^\circ, 40.15^\circ, 53.01^\circ, 62.96^\circ$ y 70.66° .

Al comparar las figuras 4.8 y 4.9 se observa que la muestra testigo que fue sometida a un proceso de plasma con Ar presenta picos de difracción que la muestra TC2 no tiene, como lo son los relacionados con las fases del V, Cr y Al, que son compuestos de la aleación. Por alguna razón que se desconoce, no se observan estas fases de la aleación en la muestra testigo TC2.

Los espectros de difracción de rayos X de las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 fueron los obtenidos para las muestras de la aleación TC3 a la muestra TC8. Sólo en el espectro TC7 y TC8, que corresponden a las muestras hidrogenadas a 450°C se observan picos de TiH_2 y de $\gamma-TiH$; en los demás difractogramas no se presentan señales de tamaño apreciable de estos hidruros, lo cual hace suponer que no se están formando hidruros en las muestras; o bien, que el proceso de formación está iniciando. Lo que sí se aprecia es que las muestras que presentan procesos de plasma con Ar, muestran más señales de óxidos que aquéllas que no se sometieron a dicho proceso. Este resultado confirma la suposición que se hizo anteriormente, donde se mencionaba que una capa de óxido en los materiales, producida durante el plasma con Ar, podría ser la responsable de que los materiales absorbieran menor cantidad de hidrógeno durante los procesos de hidrogenación.

Algo relevante de mencionar es que, aunque la mayor concentración de hidrógeno absorbido se da en las muestras hidrogenadas a 150°C, son las muestras hidrogenadas a 450°C, las que presentan la formación de hidruros en sus estructuras. Este resultado es importante, pues el hidrógeno contenido como hidruro es más estable que aquél que se encuentra en forma molecular o atómica. De esta manera, 450°C la temperatura que debe ser tomada en cuenta si se quiere usar la aleación Ti-Cr-Al-V como un contenedor de hidrógeno.

Muestra TC3-150-Ar



Muestra TC4-150-s-Ar

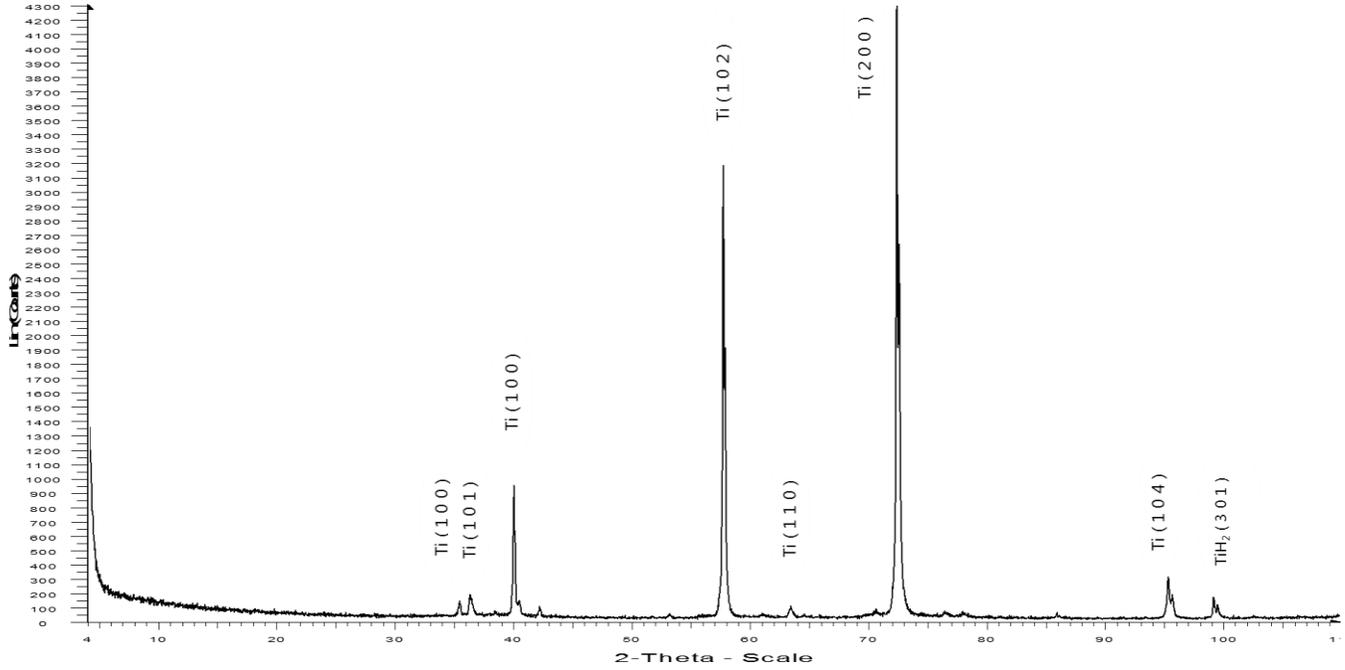
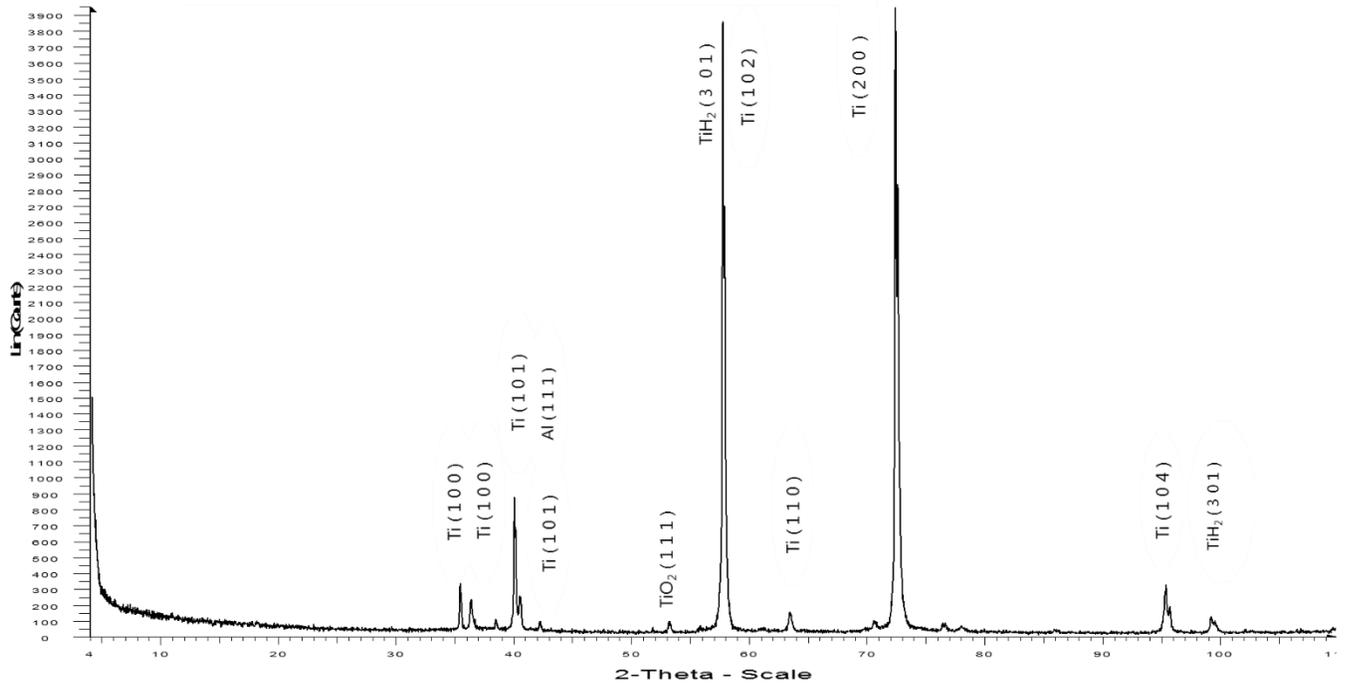


Figura 4.10 Patrones de difracción de rayos X (XRD) obtenido por la muestra TC3 y TC4.

Muestra TC5-300-Ar



Muestra TC6-300-s-Ar

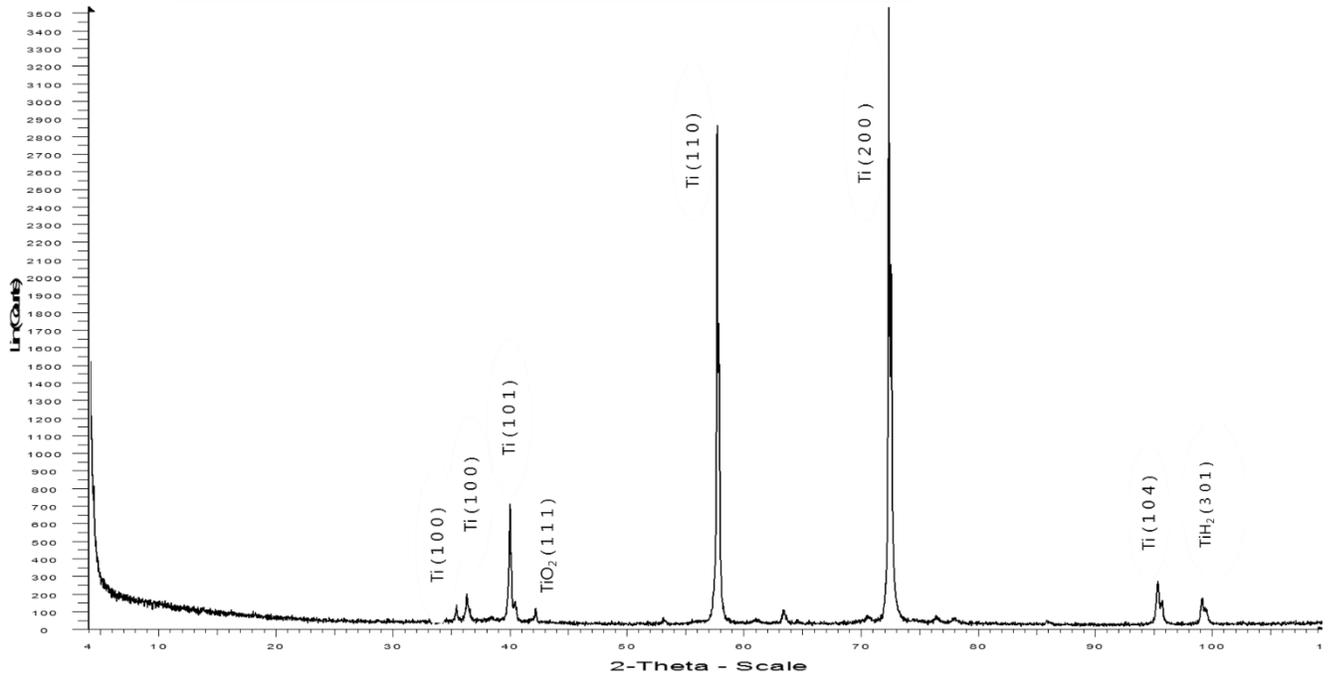


Figura 4.11 Patrones de difracción de rayos X (XRD) obtenido por la muestra TC5 y TC6.

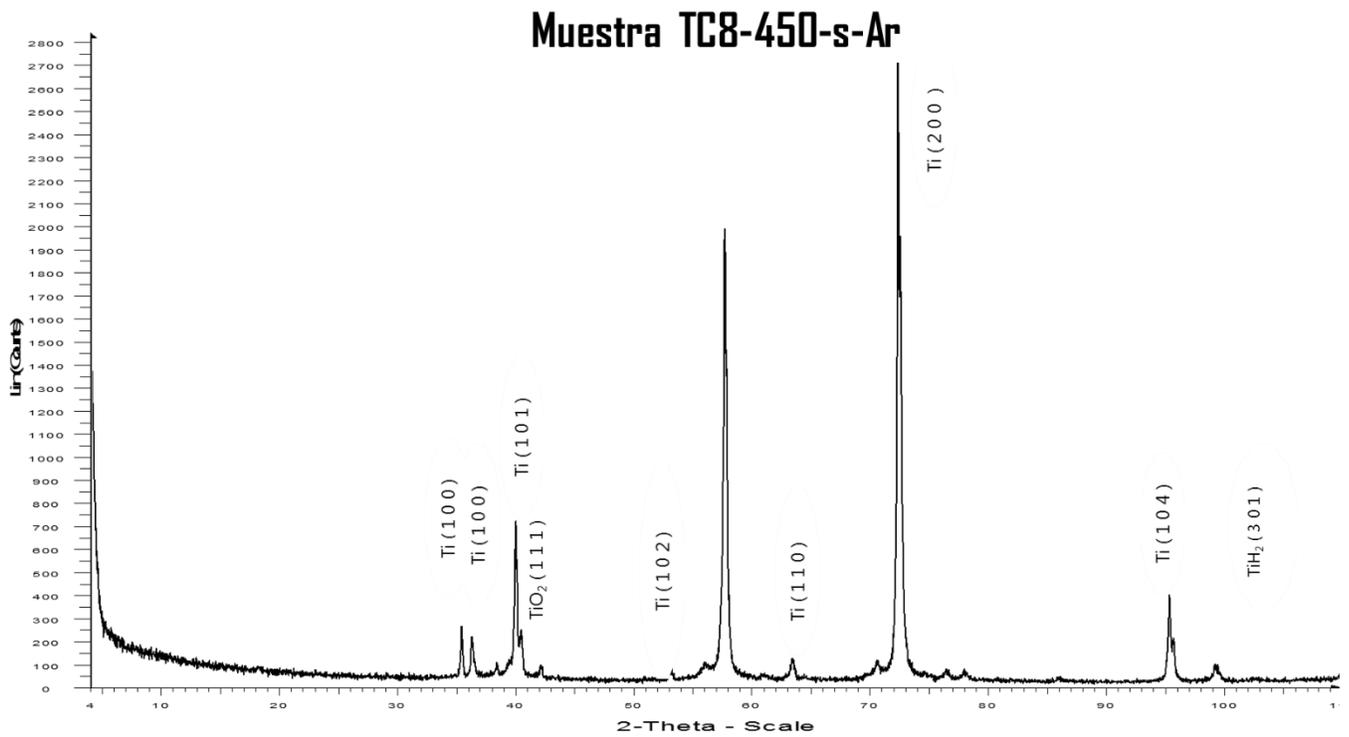
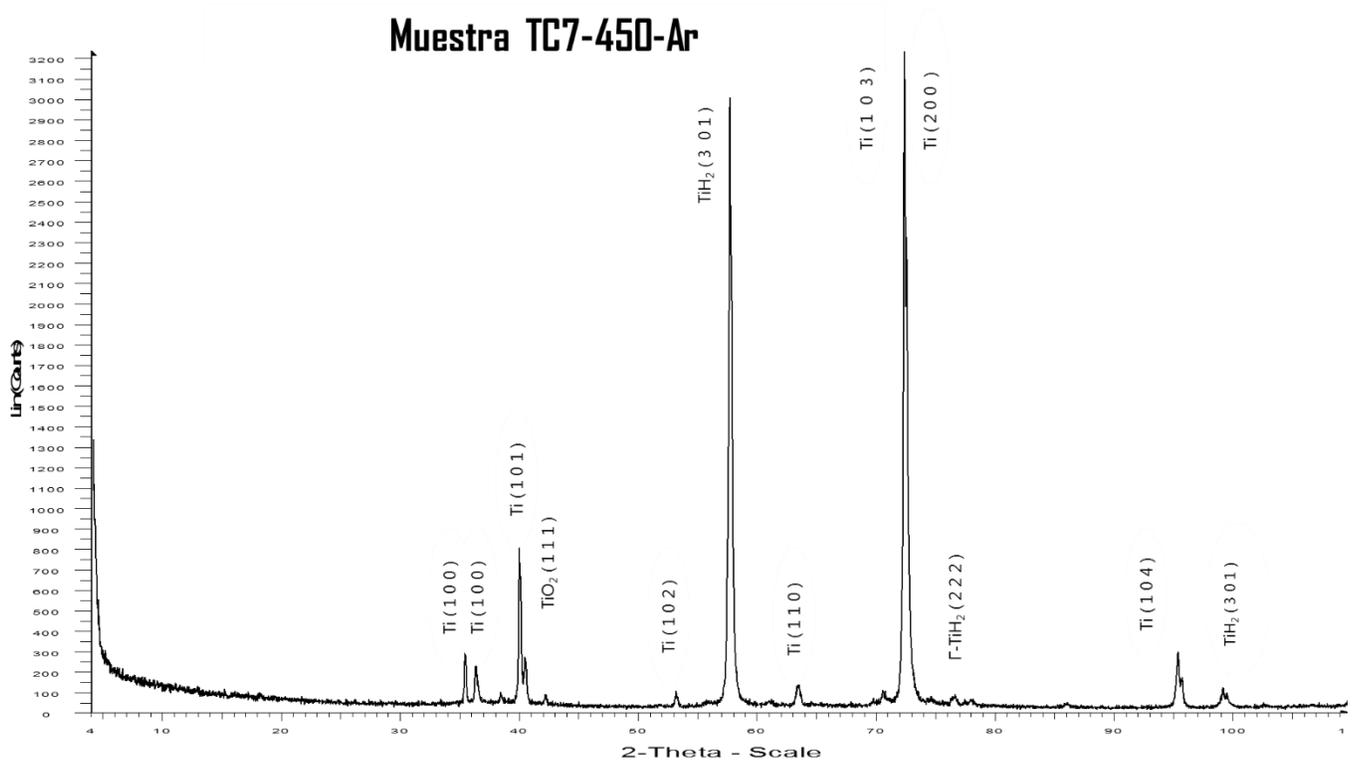


Figura 4.12 Patrones de difracción de rayos X (XRD) obtenido por las muestras TC7 y TC8.

CONCLUSIONES

Muestras compuestas por la aleación Ti-Cr-Al-V fueron hidrogenadas a temperaturas de 150, 300 y 450°C. Previo a la hidrogenación, algunas de ellas fueron sometidas a un proceso de plasma con Ar. Se realizó una comparación entre la absorción de hidrógeno de las muestras con y sin proceso de plasma con Ar. Las conclusiones son las siguientes:

1. Las muestras de Ti-Cr-Al-V presentan un color plateado brillante antes de cualquier tratamiento térmico.
2. Un análisis visual de las muestras después del proceso de plasma con Ar muestra que éstas adquieren cierta coloración, lo cual hace suponer que las muestras se oxidan al salir de la cámara de Ar. Es probable que durante las colisiones del Ar con la muestra se produzcan enlaces libres en alguno de los elementos que componen la aleación, y que al abrir la cámara de experimentación, el oxígeno del ambiente se una a estos enlaces quedando dentro de la estructura del material y formando una capa superficial de óxido. Posterior a la hidrogenación de las muestras, se observa que esta coloración desaparece.
3. Las muestras que sólo fueron sometidas al proceso de hidrogenación no presentan esta coloración.

4. Los análisis EDS muestran que el material usado en este trabajo no presenta impurezas.
5. Los análisis ERDA muestran que la concentración de hidrógeno presente en las muestras no se relaciona con la temperatura de hidrogenación de las mismas.
6. Una de las hipótesis de este trabajo era que, al someter las muestras a un proceso de plasma con un elemento como el Ar, provocaría la formación de defectos en el material, lo cual facilitaría la entrada y difusión de hidrógeno en la aleación; sin embargo, los resultados mostraron lo contrario. Las muestras sometidas a un proceso de plasma con Ar previo a la hidrogenación muestran una disminución en la concentración de hidrógeno, relativo a aquéllas que no se sometieron a dicho plasma. Como se mencionó en el punto 2, las muestras sometidas a un plasma de Ar presentan oxidación, lo cual se puede confirmar con los resultados de XRD. Esta oxidación, que se manifiesta como una capa superficial de óxido, no permite que los átomos de hidrógeno penetren la superficie del material, disminuyendo la capacidad de absorción de hidrógeno en la aleación.
7. La temperatura de hidrogenación a la cual se observa la mayor absorción de hidrógeno es a 150°C, aunque la mayor difusión del hidrógeno en el material se da cuando la temperatura es de 450°C, tal como se observa en los espectros ERDA.

8. Al comparar la capacidad de absorción de hidrógeno del material de este trabajo con otros materiales previamente estudiados, se observa que éste se compara con el Ti puro. La ventaja sobre el Ti puro, es que al ser una aleación, resulta menos probable que su estructura se dañe durante la absorción de hidrógeno, pues sus elementos que la componen pueden expandirse para albergar mayor cantidad de hidrógeno.
9. Los estudios de XRD confirman la existencia de óxidos en las muestras sometidas a un plasma de Ar. Así mismo, se observan picos de TiH_2 y $\gamma-TiH$ a temperaturas de hidrogenación de $450^\circ C$, lo que indica la formación de hidruros de titanio en el material. Esto resulta bueno, pues el material empieza su transformación a hidruro metálico.
10. Por otra parte, en los espectros XRD de las muestras de Ti-Cr-Al-V no se observan en su totalidad las líneas de hidruros metálicos que se pueden formar, lo cual sugiere que, dentro del material, se cuenta con espacio intersticial disponible para almacenar hidrógeno, antes de tener la conversión total a hidruro metálico durante el proceso de hidrogenación.
11. Con base en la literatura revisada, se ha reportado la pérdida de hidrógeno de manera natural una vez que las muestras han sido almacenadas a temperatura ambiente. En este trabajo de investigación no se llevó a cabo el estudio del comportamiento de esta desorción de hidrógeno, sin embargo, se considera que probablemente está presente en las muestras de Ti-Cr-Al-V, dado que es un proceso natural.

- 12.** Los resultados suponen que la aleación Ti-Cr-Al-V podría ser una buena candidata para su uso como contenedor de hidrógeno, pues es estable, forma hidruros metálicos y su absorción de hidrógeno es comparable con otros materiales previamente estudiados.
- 13.** Como trabajo futuro se propone estudiar la absorción de hidrógeno en el material a temperaturas superiores a 450°C para observar su comportamiento. También se propone estudiar hidrogenaciones cíclicas del material para conocer su funcionamiento después de varias hidrogenaciones. Esto debe hacerse si se desea que el material sea considerado como contenedor de hidrógeno en la industria, pues una pila de hidrógeno debe recargarse continuamente. De igual manera sería recomendable realizar un estudio a detalle del proceso de desorción de hidrógeno en la aleación Ti-Cr-Al-V, para obtener el comportamiento detallado de los procesos de absorción y desorción de hidrógeno en el material.
- 14.** Finalmente, esta investigación se une a la búsqueda de almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros metálicos que cuenten con propiedades cinéticas y térmicas, que promuevan la absorción del mismo de manera eficiente, presenten un comportamiento cíclico y sean de bajo costo y toxicidad. El almacenamiento de hidrógeno en forma de estado sólido como se muestra en este trabajo de investigación, a través de la absorción del elemento mediante los intersticios de metales o aleaciones

metálicas llaman la atención como una posible aplicación segura del uso de hidrógeno como combustible a futuro.

APÉNDICE 1

Factor cinemático de dispersión (K).

Con el fin de calcular el factor cinemático de dispersión (K) es necesario asumir una colisión de tipo elástica para la interacción entre el blanco y el proyectil. Dado que partimos de una colisión elástica, se consideran principios de conservación físicos: tales como la conservación de energía y la conservación de momento lineal.

Por tanto, de la figura 2.1 se tienen las ecuaciones correspondientes a conservación de la energía y conservación del momento lineal como sigue:

$$m_1 v_1 = m_2 v_2 \cos\phi + m_1 v_1' \cos\phi$$

(A1.1)

$$0 = m_1 v_1' \sin\theta - m_2 v_2 \sin\phi$$

(A1.2)

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

(A1.3)

donde:

v_1 : *velocidad inicial proyectil.*

v_1' : *velocidad final proyectil.*

v_2 : *velocidad final del átomo dispersado.*

Elevando al cuadrado las ecuaciones (A1.1) y (A1.2) mostradas anteriormente y al sumarlas, obtenemos:

$$m_1 v_1'^2 + m_1^2 v_1^2 - 2m_1^2 v_1 v_1' \cos\theta = m_2 v_2'^2$$

(A1.4)

Definimos las energías como sigue:

$$E_0 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2$$

$$E' = \frac{1}{2} m_2 v_2'^2$$

$$E = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2$$

Al dividir la ecuación (A1.4) por $2m_1$, las ecuaciones (A1.3) y (A1.4) se transforman en:

$$E' = E_0 - E$$

(A1.5)

$$E' = \frac{m_1}{m_2} E_0 + \frac{m_1}{m_2} E - 2 \frac{m_1}{m_2} \sqrt{EE_0} \cos\theta$$

(A1.6)

Igualamos (A1.5) con (A1.6) y obtenemos:

$$E \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) - E_0 \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) = 2 \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \sqrt{EE_0} \cos\theta$$

(A1.7)

Dividimos (A1.7) por E_0 y definiendo $K = \frac{E}{E_0}$ (Ecuación 3.1), tenemos:

$$K \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) - \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) = 2 \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \sqrt{K} \cos\theta$$

(A1.8)

Finalmente, resolvemos la ecuación (A1.8) para K y obtenemos:

$$K = \left[\frac{\left(\frac{m_1}{m_2}\right) \cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2 \sin^2\theta}}{\left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right)} \right]^2$$

(A1.9)

Y multiplicando por m_2 la ecuación (A1.9), obtenemos la ecuación (3.2) que representa el factor cinemático de dispersión:

$$K = \left[\frac{m_1 \cos\theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta}}{m_1 + m_2} \right]^2$$

(A1.10)

REFERENCIAS

- [1] Gasque, L. El hidrógeno energético del futuro. ¿Cómo ves?, **93** (2006) 10-14.
- [2] Gupta, R. Hydrogen fuel: production, transport, and storage. CRC Press Taylor & Francis Group (2009) 4-5.
- [3] Floriano R. et.al. Mg-based Nanocomposites for hydrogen storage containing Ti-Cr-V alloys as additives. *Materials Research*, **19** (2016) 80-85.
- [4] Heung,L. Using metal hydride to store hydrogen. United States: N.p. (2003).
- [5] Hoffman, P. Tomorrow's Energy: hydrogen fuel cells and the prospects for a cleaner planet. MIT Press (2001) 3-17.
- [6] Energy Policy Act of 1992. Oct. 24, 1992. [H.R. 776]. *Energy Policy Act of 1992*. 42 USC 13201 note.
- [7] Drennen T. Pathways to a hydrogen future. Elsevier (2007) 19-22.
- [8] Züttel,A. Materials for hydrogen storage. *Materials today* **6** (2003) 24-33.
- [9] Schlapbach, L. & Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* **414** (2001) 353-358.

- [10] Leyens C. et.al. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. WILEY-VCH (2003) 1-6.
- [11] Boyer, H. E. & Gall, T.L. Metals handbook Vol.1. Properties and selection of metals. American Society for Metals (1990).
- [12] Yuswono, M. Influence of Niobium or Molybdenum in Titanium alloy for permanent application. Advanced Material Research **900** (2014) 53-63.
- [13] Wood, R. et.al. Battelle Memorial Inst. *Defense Metals Information Center*, Columbus, Ohio. (1961) 1-20.
- [14] Lütjering, G. et.al. Titanium. Springer (2003) 334-339.
- [15] Bureau H. et.al. Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (ERDA). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73** (2009) 3311-3322.
- [16] López, A. Estudio comparativo de la absorción de hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V utilizando técnicas de origen nuclear. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México (2004).
- [17] Knoll, G. F. Radiation detection and measurement. John Wiley & Sons (2010).
- [18] Adams, F. et.al. Chemical Analysis. Elsevier. **69** (2015) 315-337.

- [19] Hanke,R. et.al. X-ray based methods for non-destructive testing and material characterization. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 591 (1) (2008) 14-18.
- [20] Max von Laue, Biographical. Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Disponible en la página web Nobelprize.org en la dirección URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1914/laue/biographical/>
- [21] Goldstein J. et al. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Springer, Tercera edición, (2003) 21-98.
- [22] John J. Friel. "X-ray and Image Analysis in Electron Microscopy", Princeton Gamma-Tech, Segunda edición (2003) 9-31.
- [23] David Williams and Barry Carter. "Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science". Springer (2009) 3-36.
- [24] Anwar, K. Particle Physics. Springer (2014) 19-22.
- [25] "Energy Dispersive X-ray Microanalysis Hardware Explained", Oxford Instruments Analytical Technical Briefing. Disponible en la página web la dirección URL: <https://www.oxinst.com/>.
- [26] Rodríguez, L. Aceleradores de partículas: Irradiación con iones y electrones. Disponible en la página web del Instituto de Física UNAM en la dirección URL: <http://www.fisica.unam.mx/peletron/> (2009).

- [27] *Van der Graaff*, R.J. (1931), "A 1,500,000 Volt Electrostatic Generator," *Phys. Rev.* 38, 1919–1920.
- [28] Jain I. et al. ERDA: Technique for Hydrogen Content and Depth Profile in Thin Film Metal Hydride. Detlef Stolten, Thomas Grube (Eds.): 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010. **78** (4) (2010).
- [29] Boyes, W. Instrumentation reference book. Elsevier. Cuarta edición. (2010).
- [30] Jafari,M. et al. Thermal Stability of Alpha phase of titanium using X-ray diffraction. The minerals, metals and materials society and ASM International **41 (A)** (2010) 3288-3290.