



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA
ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN Ti Y
Ti-6Al-4V UTILIZANDO TÉCNICAS DE
ORIGEN NUCLEAR**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE RICKARDS CAMPBELL

COMITÉ TUTORAL: DR. MARCOS MAZARI MENZER

DR. LAURO BUCIO GALINDO

pcf

posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F.

2004



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

A Carlos:
tu infinito amor
impidió que me venciera

ARex^t

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso al contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Alejandra López
Swárez

FECHA: 2/AGOSTO/2004

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el Dr. Jorge Rickards por su apoyo, sus valiosas recomendaciones y los conocimientos adquiridos de él.

Al Ing. Marcos Mazari, porque siempre recibí las mejores muestra de apoyo de su parte, además de compartirme sus conocimientos durante estos últimos seis años.

Al Dr. Lauro Bucio Galindo, por sus comentarios del trabajo, pero sobre todo porque me dio ánimo para continuar con mi trabajo de tesis.

A mis sinodales:

Dr. Jorge Ricards Campbell

Dr. Armando Ortiz Rebollo

Dr. Marcos Mazari Menzer

Dr. José Manuel Sániger Blesa

Dr. Ciro Falcony Guajardo

Dr. Lauro Bucio Galindo

Dr. Carlos Vázquez López

por su tiempo, sus observaciones, comentarios y sugerencias durante la revisión de esta tesis.

Al M. en C. Juan Gabriel Morales por su amistad y su gran apoyo técnico durante la preparación de las muestras y su análisis en el microscopio de fuerza atómica.

Al Sr. Karim López y M. en C. Jaqueline Cañetas-Ortega por su amistad y asistencia técnica en el acelerador Pelletron y el microscopio electrónico de barrido, respectivamente.

Al M. en C. Jesús Armando Lara por su infinita ayuda y amistad durante todos estos años.

Al Sr. Melitón Galindo por su apoyo en la preparación de muestras, al Sr. Francisco Javier Jaimes por su ayuda durante el análisis de las muestras en el acelerador Pelletron y a la M. en C. Rebeca Trejo-Luna por su asistencia técnica.

A la M. en C. Leticia Baños por los análisis de difracción de rayos X realizados en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

Al M. en C. Carlos Magaña y a la Ing. Cristina Zorrilla por los análisis realizados en el microscopio de barrido electrónico de bajo vacío.

A DGAPA, CONACyT y CNA por el apoyo otorgado en material, equipo y beca durante la realización de esta tesis.

A los proyectos G0010-E y F036-E9109 de CONACyT por el apoyo dado al Acelerador Pelletron, donde se realizaron los análisis ERDA y RBS de las muestras.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1.	
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN METALES	
1.1 El hidrógeno como combustible	5
1.2 Propiedades de los hidruros metálicos	7
CAPÍTULO 2.	
PROPIEDADES DEL Ti Y DEL Ti-6Al-4V	
2.1 Propiedades del Ti	15
2.2 Propiedades del Ti-6Al-4V	17
2.3 Difusión de hidrógeno en metales hcp y bcc	18
CAPÍTULO 3.	
TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ORIGEN NUCLEAR: RBS Y ERDA.	
3.1 Retrodispersión de Rutherford (RBS)	38
3.1.1 Conceptos Físicos de RBS	38
3.1.2 Análisis de las muestras.	46
3.1.3 Resonancias y secciones No-Rutherford	49
3.2 Análisis de Iones de Retroceso (ERDA)	51
3.2.1 Análisis de las muestras	55
3.2.2 Absorbedor	57

CAPÍTULO 4.

TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS DE ANÁLISIS: DIFRACCIÓN DE RAYOS X, ESTUDIO DE MICRODUREZA, MICROSCOPIAS ELECTRÓNICA Y DE FUERZA ATÓMICA.

4.1	Difracción de rayos X	60
4.1.1	Ley de Bragg	61
4.1.2	Geometría cristalina	63
4.1.3	Regla de selección $\Delta K = G$	66
4.1.4	Factor de estructura	69
4.1.5	Métodos de difracción	70
4.2	Pruebas de dureza	71
4.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	73
4.3.1	Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido	74
4.4	Microscopía de fuerza atómica	76

CAPÍTULO 5.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1	Preparación de las muestras	78
5.2	Oxidación e Hidrogenación de las muestras	79
5.2.1	Horno	81
5.3	Análisis de muestras de Ti y Ti-6Al-4V utilizando RBS y ERDA	82
5.3.1	Acelerador Pelletron	82
5.3.2	Cámaras de análisis	85
5.3.3	Detectores de Estado Sólido	89
5.3.4	Experimento RBS	91
5.3.5	Experimento ERDA	93
5.4	Análisis de muestras de Ti y Ti-6Al-4V utilizando el microdurímetro	94
5.5	Análisis de muestras de Ti y Ti-6Al-4V utilizando microscopios óptico y electrónico de barrido	95
5.6	Análisis de muestras de Ti y Ti-6Al-4V utilizando XRD	95
5.7	Análisis de muestras de Ti y Ti-6Al-4V utilizando el microscopio de fuerza atómica	96

CAPÍTULO 6.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1	Caracterización de las muestras	97
6.2	Resultados ERDA y RBS	106
6.3	Resultados XRD	133
6.4	Resultados Microdureza	141
6.5	Resultados SEM	154

CONCLUSIONES	160
--------------	---	---	---	---	---	---	---	-----

APÉNDICE 1

FACTOR CINEMÁTICO DE DISPERSIÓN	166
---------------------------------	---	---	---	---	---	---	---	-----

APÉNDICE 2

SECCIÓN EFICAZ DE RUTHERFORD	168
------------------------------	---	---	---	---	---	---	---	-----

APÉNDICE 3

OBTENCIÓN DEL VALOR DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN Y EL SITIO DE OCUPACIÓN DEL H EN Ti	174
--	---	---	---	---	---	---	---	-----

REFERENCIAS	176
-------------	---	---	---	---	---	---	---	-----

RESUMEN

Para utilizar al hidrógeno como fuente de energía es necesario almacenarlo de manera segura dentro de un medio que facilite su absorción y desorción. En los últimos años se ha planteado que este almacenamiento se lleve a cabo utilizando a ciertos metales como contenedores, ya que al entrar en contacto un metal con el hidrógeno, se forman hidruros metálicos, capaces de almacenar grandes cantidades de hidrógeno en un espacio pequeño.

En este trabajo se plantea la utilización del Ti y de una de sus aleaciones, el Ti-6Al-4V como posibles almacenadores de hidrógeno. Para conocer la capacidad de absorción de cada material se utilizó la técnica analítica de origen nuclear ERDA (análisis de iones de retroceso); mientras que para medir la concentración de la capa de óxido que se forma sobre la superficie de los metales y que puede influenciar la capacidad de absorción de hidrógeno se utilizó la técnica de origen nuclear RBS (retrodispersión de Rutherford), utilizando la resonancia $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ a 6.585 MeV. Otros estudios, tales como la difracción de rayos X, estudios de microdureza, así como estudios de microscopía óptica, microscopía de barrido electrónico y microscopía de fuerza atómica complementaron la información obtenida con las técnicas nucleares.

Las muestras de Ti y de Ti-6Al-4V fueron hidrogenadas a temperaturas entre 150°C y 750°C, en una atmósfera positiva compuesta por 50% de H_2 y 50% de Ar, utilizando un proceso de enfriado lento. Los resultados muestran que una capa de óxido de 1.5 μm formada artificialmente sobre la muestra no afecta la absorción de hidrógeno en el material. Por otro lado se observó que la absorción significativa de hidrógeno se lleva a cabo hasta que se alcanza un umbral de temperatura durante el proceso de hidrogenación; en el Ti este

umbral se da cerca de los 550°C, mientras que para el Ti-6Al-4V el umbral está entre los 550°C y los 600°C. Una vez alcanzados estos valores, la concentración de hidrógeno aumenta considerablemente hasta que alcanza un valor de saturación cercano a los 3×10^{22} H/cm³ en ambos materiales.

Se observó una pérdida de hidrógeno en las muestra de ambos materiales después de algunos meses de permanecer almacenadas a temperatura ambiente. Esta desorción presenta un comportamiento exponencial decreciente muy similar en ambos materiales.

La microdureza de ambos materiales aumenta con la concentración de hidrógeno presente en las muestras; y disminuye a medida que el hidrógeno es liberado de manera natural del material.

Las concentraciones de hidrógeno para ambos materiales obtenidas durante el proceso de hidrogenación utilizado en este trabajo, son comparables y se encuentran dentro del orden de magnitud de otros materiales estudiados a nivel mundial, como lo son el Mg y el TiFe, haciendo viable la utilización como contenedor de hidrógeno, sobre todo del Ti-6Al-4V, pues aunque el Ti empieza a absorber hidrógeno a una temperatura ligeramente menor, su estructura resulta altamente sensible al incremento de la temperatura, desarrollando fracturas desde los 550°C.

ABSTRACT

Before hydrogen can be used as a safety energy source, it has to be stored in a proper medium that allows easy absorption and desorption. The use of metals as storage materials is being developed, because metal hydrides can be formed when metals are in contact with hydrogen.

In the present work the titanium alloy Ti-6Al-4V has been studied as a storage material, and the amount of hydrogen absorbed during the hydrogenation is compared with that of titanium. The measurement of hydrogen content is done using Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA), and is complemented by Rutherford Backscattering Spectrometry. Other analysis techniques such as X-ray diffraction, microhardness test and optic, electronic and atomic force microscopy studies were also done to obtain information related to the structure of the materials.

Ti and Ti-6Al-4V alloy samples were hydrogenated at different temperatures from 150°C to 750°C. The ERDA results showed an increase in the amount of hydrogen absorbed for temperatures greater than 550°C in both materials, reaching concentrations of almost 3×10^{22} H atoms/cm³. The Ti shows cracks after hydrogenation and loses its mechanical properties; not so the Ti-6Al-4V alloy. Microhardness of both materials increases with hydrogen concentration, but it decreases when hydrogen is lost from samples.

Even though the experiment has shown that hydrogen is absorbed at a lower temperature in Ti samples, it would not become a practical storage material because it develops microscopic cracks when the temperature is increased above 550°C.

INTRODUCCIÓN

La falta de recursos no renovables para la producción de energía, es cada vez más notable. Por este motivo a nivel mundial se realizan esfuerzos por encontrar fuentes alternas que puedan utilizarse principalmente en la rama del transporte, donde la demanda energética ha crecido a pasos agigantados. El hidrógeno es una buena opción como fuente de energía, sobre todo si éste se almacena dentro de metales formando hidruros metálicos. Debido a que no todos los metales pueden almacenar la misma cantidad de hidrógeno dentro de sus estructuras, se han hecho grandes esfuerzos por encontrar un material que absorba, almacene y desorba la mayor cantidad de hidrógeno de manera óptima, pero sobre todo segura. Se ha reportado que algunas aleaciones del Ti, como Ti-Cr o Ti-Fe, resultan ser buenos materiales para almacenar hidrógeno; sin embargo, los estudios continúan para encontrar otras aleaciones del Ti que puedan mejorar las propiedades de almacenaje.

El Ti-6Al-4V es una aleación del Ti con características de alta dureza y una gran resistencia a la corrosión, utilizado ampliamente en implantes quirúrgicos y prótesis médicas. Aún cuando el Ti-6Al-4V tiene gran relevancia dentro del ámbito médico, no se ha reportado en la literatura su uso como almacenador de hidrógeno; por esta razón en este trabajo se propone estudiarlo y realizar una comparación de sus características de almacenaje de hidrógeno con las del Ti.

Un factor que se ha pasado por alto, o que simplemente no se ha reportado, se relaciona con los cambios producidos en las propiedades de los materiales a medida que éstos absorben o desorben hidrógeno, lo cual también se plantea y se estudia en este trabajo. Para hacerlo se utilizan técnicas que tratan de caracterizar a los materiales, tales como la retrodispersion de Rutherford (RBS), el análisis de iones de retroceso (ERDA), la difracción de rayos X (XRD), análisis utilizando microscopía óptica, microscopía de

barrido electrónico y microscopia de fuerza atómica, así como también se realizan análisis de medidas de microdureza.

Otro aspecto que se maneja en este trabajo y que se diferencia con los demás trabajos relacionados con el tema, es la manera de medir la concentración de hidrógeno en los materiales que han sido sometidos a un proceso de hidrogenación. En la mayor parte de la literatura esta medida se hace indirectamente a través de los cambios que se producen en la presión interna del sistema a medida que el metal absorbe el hidrógeno, haciendo uso de la ley de los gases ideales y considerando la temperatura constante [GAOS1999, MANP1994, OLAM1998]. En otros trabajos, la concentración de hidrógeno absorbida por el material se obtiene a partir de la diferencia en el peso de la muestra antes y después de ser hidrogenada [WIPH2000]. En este trabajo la concentración de hidrógeno se obtiene por medio de la técnica de origen nuclear ERDA, utilizando partículas α de 3 MeV. Esta técnica se caracteriza por su gran precisión al medir la concentración de hidrógeno absorbido por la muestra.

Poco se ha hablado en la literatura del proceso de desorción natural que el hidrógeno presenta al permanecer almacenado dentro del hidruro metálico. Esto se debe a que los métodos que se han utilizado para medir la concentración de hidrógeno en los materiales son poco prácticos una vez que el metal está fuera de la cámara de hidrogenación. Sin embargo, con las técnicas nucleares es posible dar un seguimiento continuo a la concentración de hidrógeno en el material, para obtener curvas bien establecidas de los procesos de absorción y desorción del hidrógeno a medida que transcurre el tiempo.

De manera complementaria a la técnica ERDA, se utiliza la técnica RBS, que permite conocer con precisión la concentración de oxígeno presente en la muestra. El conocimiento previo de la cantidad de oxígeno presente en un material es de suma importancia, pues está relacionado con el espesor de la capa de óxido que éste formará al entrar en contacto con el metal, la cual podría interferir durante el proceso de hidrogenación de la muestra. Ambas técnicas, además de ser no destructivas, permiten realizar un análisis

cuantitativo con una gran sensibilidad, por lo que es posible obtener concentraciones muy pequeñas (de algunas capas atómicas) de material o de contaminantes presentes en las muestras. En ambas espectroscopías se lleva a cabo la interacción de partículas cargadas con los núcleos de los átomos que componen el material. La utilización de RBS por medio de la resonancia del oxígeno $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ a 6.585 MeV hizo posible medir concentraciones muy pequeñas de oxígeno en el material, de apenas unas capas atómicas. La diferencia fundamental entre ambas técnicas radica básicamente en el tipo de partícula detectada en cada caso; mientras que para RBS se detecta el proyectil mismo (partículas α), en ERDA se detectan las partículas provenientes directamente de la muestra (hidrógeno).

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo ya han sido publicados [LOPA2003], con la aportación de una aleación más del Ti al estudio de los materiales usados en el almacenamiento de hidrógeno.

El trabajo se estructuró en seis capítulos y tres apéndices.

En la primera parte, que forma parte de los antecedentes, se engloban los capítulos 1 y 2. En el capítulo 1 se da una breve reseña del papel que han jugado los combustibles a lo largo de la historia, pasando por la madera, el carbón, el petróleo, el gas natural, hasta llegar al hidrógeno y las ventajas que presenta al utilizarlo como combustible. También se habla de los medios utilizados para almacenar el hidrógeno, haciendo hincapié en los hidruros metálicos. En el capítulo 2 se mencionan las características del Ti y de la aleación Ti-6Al-4V utilizados en este trabajo para estudiar el almacenamiento de hidrógeno. También se explica la forma en la cual se lleva a cabo la difusión del hidrógeno en las celdas cúbica centrada en el cuerpo y hexagonal compacta, que conforman los materiales.

La metodología utilizada en este trabajo se encuentra concentrada en los capítulos 3, 4 y 5. En el capítulo 3 se exponen los aspectos teóricos de las técnicas de origen nuclear RBS y ERDA utilizadas para cuantificar la concentración de oxígeno e hidrógeno en los materiales antes y después del proceso de hidrogenación. El capítulo 4 describe las técnicas

complementarias para el estudio de los materiales, tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y estudios de microdureza. Estas técnicas permiten conocer la estructura y las propiedades mecánicas de los materiales antes y después de la hidrogenación. En el capítulo 5 se muestra el desarrollo experimental del trabajo. Se detalla el protocolo seguido durante la preparación de las muestras, su hidrogenación y su análisis. También se mencionan las características del equipo utilizado durante la caracterización de las muestras, explicando la operación del mismo.

En el capítulo 6 se presentan los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo del trabajo. Se muestra una serie de gráficas en las que se observa el comportamiento de los materiales durante las etapas de hidrogenación y de pérdida natural de hidrógeno. De forma paralela a la presentación de los resultados se realiza la discusión de los mismos, haciendo una comparación entre ambos materiales con relación en la capacidad de absorber y retener hidrógeno, así como en los cambios que presentan en sus propiedades estructurales y mecánicas.

Posterior al capítulo 6 se exponen las principales conclusiones derivadas del trabajo.

Por último se presentan tres apéndices. En los dos primeros se detalla la obtención del factor cinemático de dispersión, así como de la sección de Rutherford. Ambas ecuaciones son utilizadas en el capítulo 3 al estudiar las técnicas analíticas de origen nuclear. El tercer apéndice da un pequeño panorama de algunas técnicas utilizadas para medir el coeficiente de difusión y la energía de activación; es bueno aclarar que ninguna de estas técnicas fueron utilizadas en este trabajo y se mencionan sólo a manera de completez.

CAPÍTULO 1

EL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

“... creo que el agua y sus componentes hidrógeno y oxígeno, algún día serán empleados como combustible...”

Así fue como Julio Verne en 1874 vislumbró el mundo del futuro en su libro “La Isla Misteriosa”. Hoy en día, ciento treinta años después, la idea de utilizar al hidrógeno como forma primaria de energía está empezando a transformarse de ciencia ficción a realidad.

1.1. EL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

La historia de la civilización en términos energéticos abarca desde la utilización de la madera y el carbón, hasta el uso del petróleo y el gas natural en nuestros días.

Hasta mediados del siglo XIX, el uso de la madera como principal combustible era muy común, pero fue con la llegada del carbón cuando se dio el primer cambio en el plano energético, iniciando la etapa de la industrialización. Aunque la madera era tan abundante

como el carbón, la principal razón que originó este gran cambio fue la facilidad en su transporte y almacenaje, gracias a lo cual poco a poco fue ganando terreno en la industria. El carbón continuó como la fuente de energía más importante por el resto del siglo XIX e inicios del XX. Pero fue justamente a principios del siglo XX cuando los sistemas de transporte empezaron a modificarse y a aumentar con la llegada del automóvil, que se vislumbraron las ventajas de la utilización de un sistema energético basado en un líquido, más que en sólidos, tal como se hacía en el siglo anterior. La razón principal de este cambio resultó ser la misma que antes se había dado con la introducción del carbón, es decir, los contenedores para el almacenaje del combustible debían ser lo más pequeño posibles. Estos cambios trajeron consigo problemas para el carbón debido a su poca viabilidad, generando grandes oportunidades de crecimiento para el nuevo combustible: el petróleo, el cual debido a su estado, facilitó su transporte y almacenaje.

Para mediados del siglo XX, el petróleo se había convertido en el líder mundial en el ámbito energético. No obstante las grandes ventajas que presenta el hidrocarburo como combustible, desgraciadamente es un recurso fósil no renovable, que se está agotando y cuya extracción se vuelve cada día más costosa, además de que su utilización desmedida ha producido graves problemas de contaminación mundial, que han traído como consecuencia severos cambios climáticos en la Tierra. Paralelo al auge del petróleo surgió una nueva fuente de energía basada no en un líquido, sino en un gas: el gas natural, que ha tenido gran aceptación a escala mundial.

El siguiente paso a escala energética sería el hidrógeno, el elemento más ligero y abundante en el universo, que se encuentra en el agua, en los seres vivos, en los hidrocarburos. El hidrógeno es una fuente de energía renovable que podría jugar un papel esencial en el proceso de “descarbonización del planeta”, además de ayudar a reducir las concentraciones de bióxido de carbono que diariamente se arrojan a la atmósfera. Fue en el año de 1970 cuando General Motors empezó a utilizar la frase “economía del hidrógeno” y vislumbrar a éste como el combustible del futuro para todo tipo de transporte.

Es justamente en la rama del transporte donde se tiene el mayor crecimiento en la demanda energética, actualmente abastecido casi en su totalidad por el petróleo. Por esta razón, el objetivo primordial al crear una economía del hidrógeno será reemplazar a la economía de los hidrocarburos del siglo XX. Investigadores del mundo están convencidos de la necesidad de un cambio en materia energética y han comentado que si de verdad se tuviera la voluntad de cambiar hacia una economía limpia basada en el hidrógeno, ésta se podría tener para el año 2010, sin embargo existen infinidad de barreras institucionales y políticas que la impiden [DUNS2002].

1.2 PROPIEDADES DE LOS HIDRUIROS METÁLICOS

El hidrógeno es el primer elemento del sistema periódico y el más abundante en la naturaleza. Químicamente se puede comportar como un metal alcalino o halógeno, ya que al formar enlaces químicos lo puede hacer donando o aceptando un electrón. Esta propiedad le es de gran ayuda cuando se trata de formar compuestos, entre los que figuran los hidruros metálicos.

El hidrógeno como energético se puede utilizar en su forma líquida y gaseosa, pero su almacenamiento es riesgoso, caro y poco compacto. Por ejemplo, un gramo de hidrógeno en forma gaseosa ocupa un espacio de cerca de 11 litros estando a presión atmosférica. Para que resulte conveniente su uso tiene que estar presurizado a varios cientos de atmósferas y almacenado en recipientes especiales que soporten esta gran presión. Por otro lado, el hidrógeno en su forma líquida sólo se puede almacenar a temperaturas criogénicas y resulta altamente volátil. No obstante estos inconvenientes y dadas las características propias del hidrógeno, se cuenta con una solución alternativa para su almacenamiento: los hidruros metálicos (HM), es decir, compuestos químicos formados por un metal (M) e hidrógeno (H), cuya reacción se expresa de la siguiente manera:



Una de las ventajas que presenta el uso de los hidruros metálicos es, que a diferencia de las fuentes de energía no renovables, éstos no producen contaminación al quemarse, pues su subproducto es el agua; por esta razón se habla del hidrógeno como un combustible limpio. En la figura 1.1 se muestra el diagrama esquemático del sistema energético del hidrógeno, en el cual se tiene al agua como inicio y final del ciclo.

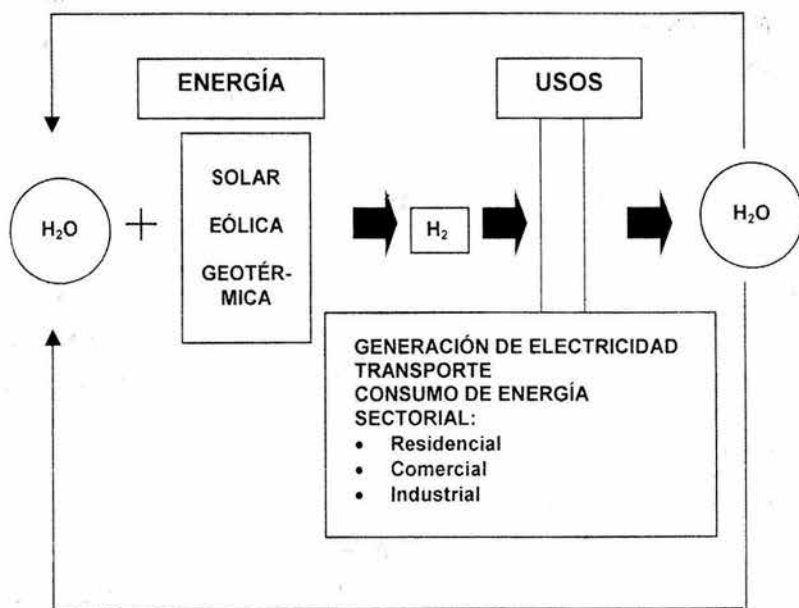


Figura 1.1 Diagrama esquemático del sistema energético del hidrógeno.

Otra de las razones por la cual se ha escogido a los hidruros metálicos como medio para contener hidrógeno es debido a su gran capacidad de almacenar energía, lo cual se lleva a cabo de la siguiente manera. Al poner en contacto al hidrógeno con un metal que forme hidruros, las moléculas del gas (H_2) son adsorbidas en la superficie del metal. Posteriormente estas moléculas se disocian en hidrógeno atómico, entrando en la red

cristalina del metal y ocupando sitios intersticiales específicos. A medida que la presión del gas aumenta, un número limitado de átomos de hidrógeno son forzados a entrar al cristal, pero existe un punto de saturación donde la concentración y la presión son críticas; en este momento el metal se transforma en una nueva fase llamada hidruro metálico. Si la presión del gas continúa aumentando, entonces el metal empieza a absorber grandes cantidades de hidrógeno, funcionando como contenedor de hidrógeno.

En la literatura se reportan algunos estudios de desorción de hidrógeno en metales. Para entender este proceso primero se explicará la manera en la cual algunos grupos [QIAL2004] llevan a cabo la absorción del hidrógeno que penetra en los metales. El sistema de absorción consiste en una cámara que mantiene a la muestra a una temperatura constante, la cual se mide utilizando un termopar. Con el fin de remover cualquier gas del sistema, se hace vacío en la cámara hasta alcanzar una presión $P_0=0.133$ Pa. En este momento se introduce el hidrógeno a la cámara, observándose un descenso en la presión del sistema, causado por el incremento del volumen, es decir, por la absorción del hidrógeno; el hidrógeno continúa entrando al sistema hasta que alcanza una presión de equilibrio. Los cambios de presión son medidos y relacionados con la cantidad de hidrógeno absorbido por el metal. Para desorber el hidrógeno del metal, la muestra cargada con hidrógeno se introduce en la cámara, a la cual se le hace vacío hasta que alcanza una presión $P_0=0.133$ Pa (menor que la presión de descomposición del hidruro) provocando la salida del hidrógeno. Mientras el hidrógeno sale del metal, la presión del sistema aumenta; al medir estos aumentos en la presión de la cámara es posible conocer de manera indirecta la cantidad de hidrógeno que sale de la muestra.

Otra forma que se utiliza para desorber hidrógeno [GAOS1999] consiste en hacer vacío en la cámara hasta alcanzar una presión de 10^{-3} Pa. Una vez alcanzada esta presión, la muestra se calienta hasta que inicia la desorción de hidrógeno.

Los resultados experimentales obtenidos durante la desorción de hidrógeno en algunos metales se presentan a continuación. Fernández y Sánchez [FERJ2002] reportan

que el Ti presenta su máxima desorción a 600°C, sometido a una presión de 2×10^2 Pa; mientras que el TiCr la alcanza a 550°C, bajo las mismas condiciones de presión. En este trabajo también se manifiesta que el incremento en Cr mejora la cinética durante el proceso de desorción.

Por otro lado, Gao y Huang [GAOS1999] reportan que la temperatura de desorción del hidrógeno en Ti-5Ni es 690°C, mientras que la energía de activación de desorción de hidrógeno en Ti es 67kJ/mol ($=0.694$ eV/molécula de Ti). Si se compara este valor con la energía de activación de absorción de hidrógeno en Ti (1.14 eV/molécula de Ti) se observa que es mucho más fácil llevar a cabo la desorción que la absorción de H en Ti.

Reule, et al. [REUH2000] utilizan un espectrómetro de masas para detectar la desorción de hidrógeno en MgH_2 , la cual se lleva a cabo a 450°C.

Por último, Reilly y Sandrock [REIJ1980] reportan que el $CaNi_5$ desorbe hidrógeno a 80°C.

Tecnológicamente hablando [REIJ1980] el sistema Metal-Hidrógeno puede actuar como el análogo químico de una batería. Si se desea utilizar hidrógeno como combustible en un motor de combustión interna, es necesario realizar algunas adaptaciones para que el sistema quemé gas. El calor de descomposición requerido para liberar hidrógeno del hidruro metálico se obtiene al hacer circular agua caliente dentro de la reserva que contiene al hidruro. El calor necesario para liberar hidrógeno debe suministrarse a un ritmo similar a la demanda de combustible del motor. Por ejemplo, en el caso del sistema TiFe-H, debe mantenerse una temperatura de al menos 10°C en el agua circulante para entregar un flujo continuo de hidrógeno. Si el calor es insuficiente para mantener esta temperatura, el almacenador de hidrógeno se enfriará, provocando la disminución en el flujo de hidrógeno.

En la actualidad existen prototipos de autos que funcionan con baterías formadas de hidruros metálicos. Un ejemplo es el auto TOYOTA RAV4L movido por una batería de

Ni-HM. Su peso aproximado es de 1410 kg, muy similar al de un carro convencional, la máxima velocidad que alcanza es de 125 km/h, mientras que la distancia alcanzada por carga es del orden de 215 km [UEHI1997].

Aunque se ha manifestado la utilidad de los hidruros metálicos como fuente energética en la industria automotriz, también presentan otras aplicaciones que se mencionan a continuación:

- Almacenamiento y transporte del hidrógeno
- Separación del hidrógeno y purificación
- Fijación del hidrógeno
- Separación de isótopos del hidrógeno
- Fabricación de electrodos híbridos como es el caso de baterías de Ni-HM, baterías de HM-aire, celdas de combustible
- Refrigeración y aire acondicionado
- Sensores de temperatura y presión (detectores de hidrógeno, termómetros)
- Procesos metalúrgicos
- Catálisis

La lista de metales que pueden servir para almacenar hidrógeno en la forma de hidruros metálicos es amplia. Algunos de estos materiales se muestran en la siguiente lista [BOWR2002]:

- Mg
- Mg_2Ni
- V
- Ti
- TiFe
- $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$

- $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$
- $\text{TiMn}_{1.5}$
- $\text{TiCr}_{1.8}$
- ZrNi
- $\text{TiMn}_{1.4}\text{V}_{0.62}$
- LaNi_5

Aun cuando ya se cuenta con metales que podrían funcionar como almacenadores de hidrógeno, la búsqueda de nuevos materiales continúa para encontrar y caracterizar a aquéllos que cumplen las características que los hacen útiles, tales como su capacidad de absorber suficiente hidrógeno y mantenerlo por el tiempo suficiente para que pueda utilizarse posteriormente como fuente de energía.

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES DEL Ti Y DEL Ti-6Al-4V

Aún cuando el titanio es el cuarto elemento más abundante sobre la corteza terrestre y se le conoce desde hace más de 200 años, fue hasta principios de los años cincuenta cuando este material empezó a cobrar importancia estratégica en industrias tales como la espacial, la energética y la química [TREF1985].

La combinación de ciertas características como la dureza, la gran resistencia a la corrosión y el hecho de ser inerte al entrar en contacto con los fluidos del cuerpo, hacen que el titanio y sus aleaciones sean considerados como excelentes materiales con extensas aplicaciones. Algunos ejemplos de estas aplicaciones se presentan en plantas nucleares, plantas de procesamiento de alimentos, intercambiadores de calor, refinerías petroleras, implantes quirúrgicos y prótesis médicas, siendo el Ti-6Al-4V una de las mejores aleaciones del titanio para este último uso. Una lista más detallada de las aplicaciones del titanio y de sus aleaciones se muestra en la tabla 2.1 [KRAK1988].

Tabla 2.1 Algunas aplicaciones del Ti y de sus aleaciones

Area de aplicación	Usos frecuentes
<p><i>Industria aeroespacial:</i></p> <p>a) <i>Aviones</i></p> <p>b) <i>Satélites y cohetes</i></p>	<p>Estructura del fuselaje, tornillos, turbinas hidráulicas, soportes del motor, montura de los frenos.</p> <p>Cubierta del motor del cohete, tanque de combustible.</p>
<p><i>Procesos químicos</i></p>	<p>Tanques de almacenamiento, agitadores, bombas, mezcladoras, válvulas, filtros, intercambiadores de calor.</p>
<p><i>Industria energética:</i></p> <p>a) <i>Plantas generadoras de energía</i></p> <p>b) <i>Industria geotérmica</i></p>	<p>Condensadores, sistemas de enfriamiento, cuchillas de turbinas, recipientes para residuos nucleares.</p> <p>Intercambiadores de calor, evaporadoras, condensadores.</p>
<p><i>Ingeniería biomédica</i></p>	<p>Prótesis para uniones de cadera y rodilla, tornillos y clavos para fracturas, válvulas cardíacas, instrumentos dentales, dispositivos auditivos, centrifugadoras de alta velocidad para sangre, sillas de ruedas.</p>
<p><i>Ingeniería automotriz</i></p>	<p>Válvulas, componentes del embrague y de la suspensión, partes del motor.</p>
<p><i>Procesamiento de comida</i></p>	<p>Tanques, intercambiadores de calor, componentes de maquinaria para empaquetamiento.</p>
<p><i>Arte</i></p>	<p>Esculturas, bases para fuentes, ornamentos.</p>
<p><i>Industria joyera</i></p>	<p>Joyas, relojes.</p>
<p><i>Óptica</i></p>	<p>Armazones para lentes, disparadores de cámaras.</p>
<p><i>Equipo deportivo</i></p>	<p>Estructuras para bicicleta, raquetas, equipos para esalar, componentes para el equipo de luge y bobsled.</p>
<p><i>Instrumentos musicales</i></p>	<p>Campanas.</p>

2.1 PROPIEDADES DEL TITANIO

El titanio existe en dos formas cristalográficas. A temperatura ambiente, y sin ningún tipo de aleación, presenta una estructura hexagonal compacta (hcp), conocida como fase α . Cuando la temperatura alcanza los 883°C, esta estructura se transforma en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) conocida como la fase β . La aleación del titanio con otros elementos y los procesos termomecánicos son la base para el desarrollo de materiales con propiedades muy variadas.

La estructura cristalina del titanio se modifica dependiendo de la fase en la que se encuentre. Los parámetros de red en la fase α son $a= 0.29508\pm 0.0002$ nm y $c= 0.46855\pm 0.0003$ nm [PAWA1968]; mientras que en la fase β a 900°C, $a= 0.332$ nm [BOYR1994].

La temperatura de fusión del titanio es de $1670\pm 5^\circ\text{C}$ y su punto de ebullición es de 3260°C , este metal es fácilmente oxidable; formándose películas delgadas de óxido a temperaturas entre los 315°C y los 650°C . El óxido que se forma después de la exposición a 315°C es poco perceptible, pero se vuelve más oscuro y grueso a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de exposición. El titanio también, experimenta cierto daño al entrar en contacto con el hidrógeno, como consecuencia de la formación de hidruros en el material, los cuales debilitan la estructura, produciendo fracturas en la superficie del metal que facilitan la entrada del hidrógeno [COBA1999, REIJ1980].

La reacción del hidrógeno con titanio es reversible, ya que ésta presenta una entalpía positiva, que permite que el hidrógeno sea removido fácilmente por medio de un tratamiento de templado al vacío [SENO1999]. Aunque el titanio y sus aleaciones resultan ser buenos receptores de hidrógeno, si se introduce demasiado puede resultar contraproducente para los materiales, pues las estructuras se saturan de hidrógeno,

volviéndose duras pero frágiles. Es tal la versatilidad del titanio, que aún el problema anterior puede presentar ventajas, ya que ésta es la manera más fácil y barata de producir polvo de titanio, pues la estructura se fractura fácilmente al saturarla con hidrógeno.

El hidrógeno también se puede utilizar para mejorar las propiedades microestructurales y mecánicas de las aleaciones del titanio, a lo cual se le conoce como procesos de termohidrogenado, que se basan en la modificación, por parte del hidrógeno, de las composiciones de las fases, el desarrollo de fases metaestables y la cinética de la transformación de fases. Por ejemplo, al introducir hidrógeno al material, éste desestabiliza la fase α de la estructura hcp que se presenta a bajas temperaturas, y estabiliza la fase β de la estructura bcc que es más dúctil, pero que se da a altas temperaturas. Como consecuencia, la fase α se transforma parcialmente en fase β por arriba de la temperatura eutectoide, la temperatura de transformación entre las fases α y β disminuye y aumenta el intervalo de temperatura de coexistencia de las dos fases ($\alpha+\beta$). Este proceso permite llevar a cabo tratamientos térmicos que serían imposibles sin el hidrógeno [SENO1999].

Las proporciones en las que se encuentren las fases α y β en las aleaciones del titanio producen diferentes tipos de microestructuras que se pueden clasificar en cinco clases: alfa, cercana a la alfa o superalfa, alfa-beta, cercana a la beta y beta [DONM1988].

Las aleaciones alfa contienen elementos tales como aluminio, oxígeno y estaño, a los cuales se les conoce como elementos estabilizadores alfa. Estos elementos aumentan la temperatura a la cual la fase α es estable.

Las aleaciones beta que contienen elementos estabilizadores como el vanadio, el niobio y el molibdeno se encargan de reducir la temperatura de transición entre las fases α y β , facilitando el desarrollo de la fase β con estructura bcc.

Las aleaciones alfa+beta están formadas por una mezcla entre las fases α y β , siendo la aleación más común de este tipo el Ti-6Al-4V.

2.2. PROPIEDADES DEL Ti-6Al-4V

El Ti-6Al-4V es una aleación alfa+beta que se compone de hasta un 6.75% de aluminio, hasta 4.5% de vanadio y aproximadamente 90% de titanio. Esta aleación presenta algunas impurezas como el oxígeno, que puede variar desde el 0.08% hasta el 0.2%, y el nitrógeno, que puede alcanzar hasta el 0.05%, las que son responsables de proporcionar al material propiedades tales como la resistencia, la ductilidad y la dureza.

Los parámetros de red típicos del Ti-6Al-4V para la fase α son $a=0.2925\pm 0.0002$ nm y $c=0.4670\pm 0.0005$ nm, mientras que para la fase β , $a=0.319\pm 0.001$ nm [BOYR1994]. Sin embargo, estos parámetros pueden verse modificados de diversas maneras como se muestra a continuación. Por ejemplo, al aumentar la concentración de vanadio, disminuye el parámetro de red en la fase β ; mientras que al introducir elementos intersticiales, éstos producen aumentos en los parámetros de red en la fase α al ocupar una fracción de los sitios intersticiales octaédricos.

El Ti-6Al-4V tiene gran aceptación en la ingeniería biomédica por la excepcional resistencia a la corrosión que presenta, lo cual se debe a que a temperatura ambiente forma una capa delgada protectora de óxido de titanio (TiO_2) que crece por difusión de oxígeno.

Como función de la temperatura de oxidación, la cinética de oxidación del Ti-6Al-4V presenta el siguiente comportamiento: la relación es logarítmica entre los 300-500°C, es parabólica entre los 500-750°C y es lineal por arriba de los 750°C. Arriba de los 400°C, el oxígeno empieza a separarse del óxido y se introduce al sustrato, lo cual produce que el material se vuelva quebradizo en la superficie; sin embargo, si la temperatura pasa de los 500°C, el óxido crece y el comportamiento anterior se extiende por todo el metal.

El hidrógeno también puede provocar graves daños en el Ti-6Al-4V, manifestándose como la pérdida en la ductilidad y reduciendo el umbral de esfuerzo que provoca la propagación de grietas. Este daño se debe a los hidruros que se forman a medida que el hidrógeno se difunde en el material durante la exposición a hidrógeno gaseoso o catódico.

2.3 DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO EN METALES HCP Y BCC

El hidrógeno es un elemento químico muy activo que reacciona fácilmente con materiales metálicos como el titanio, pues presenta una gran movilidad al comportarse como impureza en estos sistemas [ELIR2002].

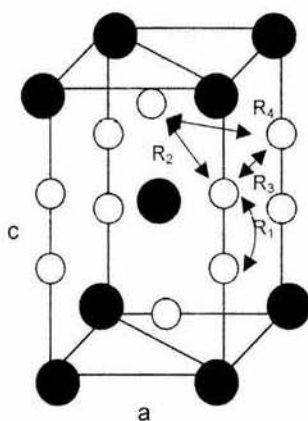


Figura 2.1 Celda hcp de α -Ti. Los círculos oscuros representan átomos de titanio, mientras que los círculos claros son los sitios tetraedrales que pueden ser ocupados por el hidrógeno. Las flechas indican las trayectorias posibles que puede seguir el hidrógeno al difundirse dentro del titanio. [WIPH1997, cap.3]

El titanio en su fase α presenta una estructura hexagonal compacta. Esta estructura puede contener hasta doce sitios tetraedrales y seis octaedrales por celda "unitaria", lugares en los cuales pueden ser alojados como impurezas los átomos de hidrógeno. Resulta oportuno aclarar que para facilitar los cálculos posteriores se consideró a la celda "unitaria" del titanio fase α como la unión de tres celdas unitarias como las observadas en la figura 2.1, formando así un hexágono. En varios estudios [PINH1979, KHOR1982, WIPH1997, p.69] se ha visto que el hidrógeno tiende a ocupar casi exclusivamente sitios intersticiales tetraedrales, tal como se observa en la figura 2.1, donde los círculos oscuros representan átomos de titanio, mientras que los círculos claros son los sitios intersticiales tetraedrales que puede ocupar el hidrógeno dentro del cristal.

Como se mencionó en la sección 2.2, la aleación Ti-6Al-4V está formada por una fase α , con una estructura hcp y una fase β con una estructura bcc. La estructura bcc o cúbica centrada en el cuerpo puede alojar hasta 12 átomos de hidrógeno ocupando sitios tetraedrales y otros seis ocupando sitios octaedrales, por celda unitaria. En esta fase, también se ha visto que el hidrógeno tiene preferencias por alojarse en sitios tetraedrales, más que en octaedrales. La fase α de la aleación presenta las mismas características de la fase α del Ti, con pequeñas variaciones en los parámetros de red a y c , tal como se manifiesta en los apartados 2.1 y 2.2.

La difusión vía intersticios que presenta el hidrógeno tanto en el Ti como en la aleación Ti-6Al-4V, es un ejemplo típico de un proceso de difusión por medio de saltos. Para estudiar la difusión del hidrógeno a través del metal es necesario tomar en cuenta el tiempo medio de residencia de un átomo de hidrógeno en algún sitio intersticial, además de algunas consideraciones relativas con las trayectorias de los saltos. Las consideraciones más sencillas y comunes que se toman en cuenta durante un proceso de difusión por medio de saltos es que no existen correlaciones entre las direcciones de los saltos y las probabilidades de los subsecuentes saltos; además de que el hidrógeno sólo saltará a los sitios intersticiales más cercanos. De esta manera, la difusión (D) se define como [WIPH1997]:

$$D = \frac{d^2}{6\tau} \quad (2.1)$$

donde d es la distancia entre los sitios intersticiales más cercanos y τ es el tiempo medio de residencia del hidrógeno en un sitio intersticial.

Geoméricamente es posible calcular d para todos los sitios intersticiales donde se puede alojar el hidrógeno en cada una de las estructuras cristalinas. Para ello se supondrá, como se mencionó anteriormente, que el hidrógeno sólo se aloja en sitios tetraedrales y que ocupa los sitios octaedrales sólo como una vía de paso para llegar al siguiente sitio tetraedral vacante. Así pues, las distancias entre sitios tetraedrales más próximos para las estructuras hcp y bcc, obtenidos geoméricamente, se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 2.2 Distancia entre sitios intersticiales tetraedrales donde se puede alojar el H.

	Ti fase α (hcp)	Ti-6Al-4V α (hcp)	Ti-6Al-4V β (bcc)
$d_1 (H_T - H_O - H_T)$ (nm)	1.192 a	1.2 a	0.5 a
$d_2 (H_T - H_T)$ (nm)	0.397 a	0.399 a	0.35 a
a (nm)	0.2950	0.2925	0.3190

donde $d_1 (H_T - H_O - H_T)$ se refiere a la distancia que recorre un átomo de hidrógeno para pasar entre dos sitios tetraedrales, cuando para ello es necesario pasar a través de un sitio octaedral,

$d_2 (H_T - H_T)$ se refiere a la distancia que recorre el átomo de hidrógeno para pasar directamente entre dos sitios tetraedrales próximos y

a es el parámetro de red para cada estructura cristalina en cada material.

De acuerdo con la ecuación (2.1), el valor del coeficiente de difusión se incrementa a medida que el átomo de hidrógeno tiene que recorrer una mayor distancia dentro del cristal; de aquí es posible inferir que el coeficiente de difusión es mayor en el Ti-6Al-4V

que en el Ti, suponiendo que el tiempo medio de residencia es igual en ambos casos. Sin embargo, también existen otros factores que modifican el proceso de la difusión, como lo son las fuerzas electrostáticas dentro del material, pues la mayor dependencia en la energía de un átomo de hidrógeno al pasar por el cristal viene de las interacciones electrostáticas del hidrógeno con el resto del material. A partir de este hecho se propone un modelo para estudiar el proceso de la difusión del hidrógeno en el Ti (metal hcp) y la aleación Ti-6Al-4V (combinación de metal hexagonal compacto y cúbico centrado en el cuerpo). Este modelo permitirá calcular la energía potencial de un ion hidrógeno al moverse, vía un mecanismo de vacancias, entre sitios intersticiales tetraedrales, usando como ruta de paso a los sitios intersticiales octaedrales. La energía que necesita un átomo de hidrógeno para ir de un sitio tetraedral a otra vacancia tetraedral, pasando por un sitio octaedral, se definirá como la energía de activación (E_a) del hidrógeno en el cristal [COOC1962].

$$E_a = E_{Oct} - E_{Tet} \quad (2.2)$$

donde E_{Oct} es la energía potencial que tiene el hidrógeno al estar en un sitio octaedral y E_{Tet} es la energía potencial que tiene el hidrógeno al estar en un sitio tetraedral.

En este modelo se considera que se cuenta con un sistema compuesto por un grupo de átomos de titanio dispuestos de manera ordinaria en las estructuras hcp y bcc, interactuando con iones de hidrógeno. Al ingresar el hidrógeno al cristal, se producen enlaces covalentes entre el titanio y el hidrógeno, modificándose las cargas de los elementos, antes neutros, de la siguiente manera:

$$q_{Ti} = -Ze = -22e$$

$$q_H = +Ze = +e$$

Posteriormente se considera un potencial coulombiano apantallado, es decir el potencial coulombiano multiplicado por una función de pantalla, la cual simula la presencia de los electrones atómicos del metal. Dicho potencial toma la siguiente forma:

$$V = \frac{q_1}{r} \exp(-Ar) \quad (2.3)$$

con energía potencial

$$E = \frac{q_1 q_2}{r} \exp(-Ar) \quad (2.4)$$

donde r es la distancia entre el hidrógeno en un sitio tetraedral u octaedral y los átomos de titanio adyacentes de la red y

A es una constante que se relaciona con la conductividad del material [COOC1962].

A partir de la ecuación (2.4) es posible obtener los valores de la energía potencial del hidrógeno en los sitios intersticiales tetraedrales y octaedrales para cada estructura. Resulta oportuno mencionar que los átomos de hidrógeno se mueven a través de las caras de los octaedros y de los tetraedros, y no a través de los lados de estos poliedros. pues energéticamente es menos probable que lo hagan, ya que la energía que deben vencer es mucho mayor. A continuación se presentan los resultados de la energía de activación obtenidos para cada material

1. Material: Ti

Fase: α Estructura: hcp

a) Energía potencial del hidrógeno en sitios tetraedrales

Geoméricamente se obtiene la distancia $d(M-H_{Te})$ entre el punto donde se sitúa un átomo metálico (M), en este caso el titanio, y el centroide del tetraedro donde se encuentra el hidrógeno (H_{Te}) o a donde éste llegará.

$$d(M-H_{Te}) = \frac{\sqrt{6}}{4} a$$

donde $a = 0.29508 \text{ nm}$

A partir de la ecuación (2.4), se obtiene la energía potencial en el centroide de un tetraedro debido a un solo átomo de titanio

$$E = \frac{(-Z_{Ti}e)(+Z_H e)}{0.18 \text{ nm}} \exp[-(20 \text{ nm}^{-1})(0.18 \text{ nm})] \quad (2.6)$$

$$E = (-0.15 \text{ nm}^{-1}) Z e^2$$

$$E = -4.75 \text{ eV/at}$$

con $A = 20 \text{ nm}^{-1}$ [COOC1962]

$Z = 22$ (el número atómico del Ti) y

$$e^2 = 1.44 \text{ eV nm}$$

Esta energía es la misma considerando el potencial originado por los 4 titanios que forman el tetraedro. Si las contribuciones de la energía se consideran sólo a primeros vecinos, se obtiene que la energía potencial sobre el hidrógeno al estar en un sitio tetraedral es:

$$E_{Te} = -19 \text{ eV/at} \quad (2.7)$$

b) Energía potencial del hidrógeno en sitios octaedrales

Al igual que para los sitios tetraedrales, se obtiene geoméricamente la distancia $d(M-H_{Oct})$ entre el punto donde se sitúa un átomo metálico (M) adyacente, en este caso el titanio, y el centroide del octaedro donde se encuentra el hidrógeno (H_{Te}) o a donde éste llegará.

$$d(M-H_{Oct}) = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

donde $a = 0.295 \text{ nm}$

De la misma manera que en el caso anterior, la energía potencial que siente el hidrógeno al estar en el centroide de un sitio octaedral debido al potencial creado por un solo átomo de titanio ubicado en uno de sus vértices es:

$$E = (-0.077 \text{ nm}^{-1})Ze^2$$

$$E = -2.44 \text{ eV/at}$$

En este caso, el hidrógeno tiene seis vecinos cercanos de Ti, que forman el octaedro, por lo cual la energía debida a un sitio octaedral (E_{Oct}) es:

$$E_{Oct} = -14.6 \text{ eV/at} \quad (2.8)$$

De la relación (2.2) y de los resultados (2.7) y (2.8), se obtiene la energía de activación de un átomo de hidrógeno dentro de una estructura hep de Ti.

$$E_a(Ti \alpha) = 4.4 \text{ eV/at} \quad (2.9)$$

Este valor corresponde al tamaño de la barrera que debe vencer el hidrógeno al ir de una vacancia tetraedral a otra, pasando por una vacancia octaedral, lo cual se muestra en la figura 2.2.

El valor de la energía de activación del hidrógeno en el titanio fase α encontrado en la literatura [GAOS1999] es igual a $110.1 \text{ kJ/mol} = 1.14 \text{ eV/at}$. Como se puede observar, el valor de la energía de activación encontrado con el modelo propuesto en este trabajo coincide en orden de magnitud con el reportado en la literatura.

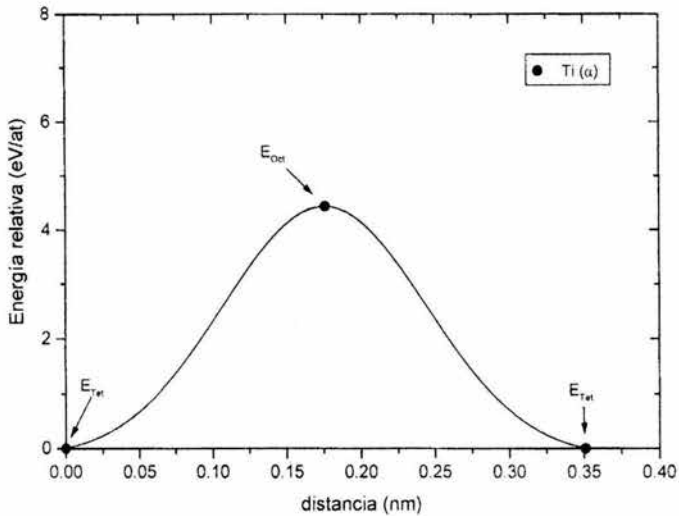


Figura 2.2. Variación en la energía de un ion hidrógeno al pasar de un sitio tetraedral a una vacancia tetraedral, pasando a través de un sitio octaedral, para el Ti fase α . Las energías son relativas a la energía del sitio tetraedral (E_{tet}). En el eje de las abscisas se representan las distancias entre los centroides de los sitios intersticiales octaedrales y tetraedrales

2. Material: Ti-6Al-4V

Fase α Estructura hcp

Para obtener la energía E_a se procede de la misma manera que en el caso del titanio. Las distancias entre los sitios tetraedrales u octaedrales y el punto donde se encuentra un titanio se obtienen geoméricamente.

a) Energía potencial del hidrógeno en sitios tetraedrales

$$d(M-H_{Tet}) = \frac{\sqrt{6}}{4} a$$

donde $a = 0.2925 \text{ nm}$

$$E = (-0.16 \text{ nm}^{-1}) Ze^2$$

$$E = -5.07 \text{ eV/at}$$

La contribución se da por cuatro vecinos cercanos

$$E_{\text{Tet}} = -20.28 \text{ eV/at} \quad (2.10)$$

b) Energía potencial del hidrógeno en sitios octaedrales

$$d(M-H_{\text{Oct}}) = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

donde $a = 0.2925 \text{ nm}$

$$E = (-0.077 \text{ nm}^{-1}) Ze^2$$

$$E = -2.44 \text{ eV/at}$$

Y la energía total debido a los seis vecinos próximos en el octaedro es

$$E_{\text{Oct}} = -14.64 \text{ eV/at} \quad (2.11)$$

Entonces de los resultados (2.10), (2.11) y de la relación (2.2), la energía para pasar entre dos sitios tetraedrales a través de un sitio octaedral es:

$$E_a(\text{Ti-6Al-4V } \alpha) = 5.64 \text{ eV/at} \quad (2.12)$$

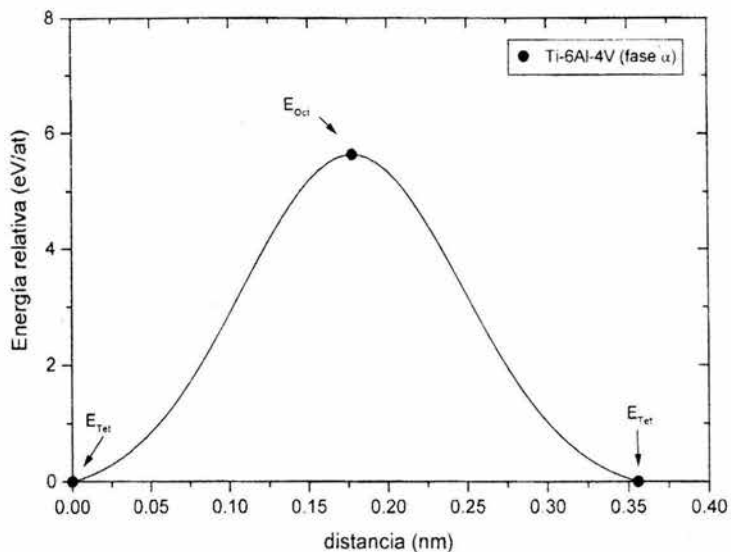


Figura 2.3. Variación en la energía de un ion hidrógeno al pasar de un sitio tetraedral a una vacancia tetraedral, pasando a través de un sitio octaedral, para el Ti-6Al-4V fase α . Las energías son relativas a la energía del sitio tetraedral (E_{Tet}). En el eje de las abscisas se representan las distancias entre los centroides de los sitios intersticiales octaedrales y tetraedrales

Fase β Estructura bcc

a) Energía potencial del hidrógeno en sitios tetraedrales

$$d(M-H_{Tet}) = \frac{\sqrt{5}}{4} a$$

con $a = 0.319 \text{ nm}$

$$E = (-0.194 \text{ nm}^{-1}) Ze^2$$

$$E = -6.15 \text{ eV/at}$$

La contribución se da por cuatro vecinos cercanos

$$E_{Tet} = -24.6 \text{ eV/at} \quad (2.13)$$

b) Energía potencial del hidrógeno en sitios octaedrales

$$d_1(M-H_{Oct}) = \frac{\sqrt{2}}{2} a \quad (\text{para cuatro vecinos})$$

donde $a = 0.319 \text{ nm}$

$$E_1 = (-0.04 \text{ nm}^{-1}) Ze^2$$

$$E_1 = -1.26 \text{ eV/at}$$

$$d_2(M-H_{Oct}) = \frac{1}{2} a \quad (\text{para los dos vecinos restantes})$$

$$E_2 = (-0.25 \text{ nm}^{-1}) Ze^2$$

$$E_2 = -7.9 \text{ eV/at}$$

Por lo que la energía total debido a los seis vecinos próximos en el octaedro es

$$E_{Oct} = 4E_1 + 2E_2 = -20.84 \text{ eV/at} \quad (2.14)$$

Por lo tanto de la relación (2.2) y de los resultados (2.13) y (2.14), se obtiene que la energía para pasar entre dos sitios tetraedrales a través de un sitio octaedral es:

$$E_a(Ti-6Al-4V \beta) = 3.76 \text{ eV/at} \quad (2.15)$$

Como se puede apreciar de los resultados (2.9), (2.12) y (2.15), la energía de activación es mayor para el Ti-6Al-4V (fase α) que para el Ti (fase α) y aún para la fase β de la aleación. El hecho de que la difusión de hidrógeno se lleve a cabo con mayor facilidad a través de la fase β de la aleación Ti-6Al-4V, se debe en gran parte a que la energía de activación es pequeña; pero además, también es consecuencia de la estructura (bcc), ya que en ésta existe un mayor número de vecinos tetraedrales cercanos (a través de los cuales no

se tiene que pasar por sitios octaedrales) que en el caso de la estructura hcp. Lo anterior puede apreciarse con mayor facilidad en la figura 2.5. En ella se observa una cara de la estructura bcc. Cada cara del cubo puede contener hasta cuatro sitios tetraedrales (representados por triángulos) para alojar al hidrógeno, los cuales pueden pasar de un sitio tetraedral a otro en diagonal, es decir desplazarse entre los sitios $1 \leftrightarrow 2$, $2 \leftrightarrow 3$, $3 \leftrightarrow 4$ y $4 \leftrightarrow 1$ sin pasar por sitios octaedrales (cuadrados). Los únicos caminos en los cuales el hidrógeno pasa a través de un sitio octaedral es al seguir ruta entre los sitios $1 \leftrightarrow 3$ o los sitios $2 \leftrightarrow 4$. El movimiento a través de las diferentes caras también lo hace vía sitios tetraedrales. Por otro lado, en el caso de la estructura hcp, todos los saltos entre sitios tetraedrales que haga el hidrógeno en el plano basal, tendrán que ser vía sitios octaedrales, tal como se observa en la figura 2.1 a través de las rutas R_2 , R_3 y R_4 , y sólo aquellos movimientos que realice en el eje c , serán entre sitios tetraedrales directamente, que corresponde a la ruta R_1 de la figura 2.1. De aquí la diferencia entre estas dos estructuras cristalinas.

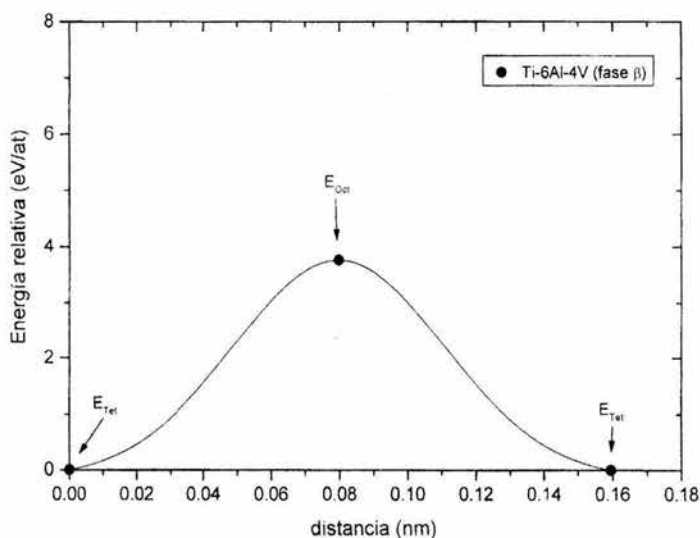


Figura 2.4. Variación en la energía de un ion hidrógeno al pasar de un sitio tetraedral a una vacancia tetraedral, pasando a través de un sitio octaedral, para el Ti-6Al-4V fase β . Las energías son relativas a la energía del sitio tetraedral (E_{tet}). En el eje de las abscisas se representan las distancias entre los centroides de los sitios intersticiales octaedrales y tetraedrales.

De la misma manera como se calculó el número de sitios intersticiales donde se puede alojar el hidrógeno en las estructuras hcp y bcc, también es posible calcular estos sitios para otras estructuras cristalinas, lo cual se convertiría en una base para estimar la cantidad de hidrógeno que podría entrar en cierto material antes de realizar cualquier tipo de experimento. Por ejemplo, otra estructura ampliamente encontrada en ciertos materiales es la cúbica centrada en las caras (fcc); ésta contiene sólo ocho sitios tetraedrales y tres sitios octaedrales por celda unitaria. Materiales del tipo fcc son cobre, plata, oro, platino, níquel, paladio. Al considerar que el hidrógeno se aloja en sitios tetraedrales, se deduce que las celdas bcc y hcp pueden contener mayor cantidad de hidrógeno.

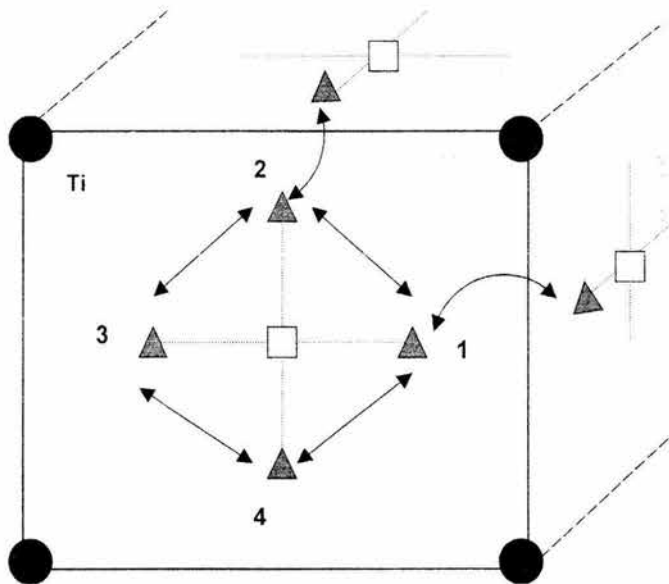


Figura 2.5. Rutas que puede seguir el hidrógeno al difundirse en una estructura bcc. Se observan tres caras de una estructura bcc con átomos de Ti en cada vértice. Los triángulos representan los centroides de los sitios tetraedrales donde se puede alojar el hidrógeno, mientras que el cuadrado representa el centro del sitio octaedral. La difusión vía solamente sitios tetraedrales la puede hacer del sitio 1→2, 2→3, 3→4 y 4→1; sin embargo, para pasar de 1→3 ó de 2→4 es necesario que pase por un sitio octaedral.

Con relación a los materiales utilizados en este estudio, se puede decir que la aleación Ti-6Al-4V aceptará más hidrógeno que el Ti puro, pues la cantidad de hidrógeno por centímetro cúbico que puede almacenar es mayor para la aleación. Para realizar este cálculo se supondrá que el hidrógeno se aloja sólo en los espacios tetraedrales de las estructuras hcp y bcc. Como se mencionó en párrafos anteriores, ambas estructuras cuentan con 12 sitios tetraedrales y 6 sitios octaedrales por celda “unitaria”.

El volumen (V) de la celda unitaria de la estructura bcc es $V=a^3$, con a el parámetro de red. En el caso del Ti-6Al-4V (fase β), $a=0.319\pm 0.001$ nm [BOYR1994], por lo que $V=(3.25\times 10^{-23}\pm 3.05\times 10^{-25})$ cm³. De donde el número de hidrógenos por centímetro cúbico para una ocupación máxima es

$$C_{Ti-6Al-4V(\beta)} = \frac{H}{V} = \frac{12}{(3.25\times 10^{-23}\pm 3.05\times 10^{-25})\text{cm}^3} = (3.692\pm 0.035)\times 10^{23} \text{ H/cm}^3 \quad (2.16)$$

Para la estructura hcp, ésta tiene un volumen $V=\frac{3}{2}\cdot\sqrt{3}a^2c$. En el caso del Ti-6Al-4V (fase α), $a=0.2925\pm 0.0002$ nm y $c=0.4670\pm 0.0005$ nm [BOYR1994], de aquí que $V=(1.04\times 10^{-22}\pm 1.81\times 10^{-25})$ cm³. Así que el número de hidrógenos por centímetro cúbico en el caso de una ocupación máxima es

$$C_{Ti-6Al-4V(\alpha)} = \frac{H}{V} = \frac{12}{(1.04\times 10^{-22}\pm 1.81\times 10^{-25})\text{cm}^3} = (1.154\pm 0.002\times 10^{23}) \text{ H/cm}^3 \quad (2.17)$$

Para el Ti (fase α), $a=0.29508\pm 0.00002$ nm y $c=0.46855\pm 0.00003$ nm [PAWA1968], de aquí que $V=(1.06\times 10^{-22}\pm 1.58\times 10^{-26})$ cm³. De esta manera, considerando una ocupación máxima, el número de hidrógenos por centímetro cúbico es

$$C_{Ti(\alpha)} = \frac{H}{V} = \frac{12}{(1.06 \times 10^{-22} \pm 1.58 \times 10^{-26}) \text{ cm}^3} = (11.321 \pm 0.0017) \times 10^{22} \text{ H/cm}^3 \quad (2.18)$$

Para obtener exactamente la concentración de H por unidad de volumen en la aleación es necesario conocer la proporción de fase α y β que contiene. El Ti-6Al-4V contiene del orden de 94% de fase α contra un 6% de fase β . De acuerdo a los resultados de (2.16) y (2.17), la concentración de hidrógeno en el Ti-6Al-4V será la siguiente:

$$C_{Ti-6Al-4V} = (3.692 \pm 0.035) \times 10^{23} \text{ H/cm}^3 (6\%) + (1.154 \pm 0.002) \times 10^{23} \text{ H/cm}^3 (94\%)$$

$$C_{Ti-6Al-4V} = (13.061 \pm 0.065) \times 10^{22} \text{ H/cm}^3 \quad (2.19)$$

Al comparar (2.18) con (2.19) se obtiene que para una ocupación máxima de hidrógeno, la aleación de Ti-6Al-4V acepta mayor cantidad de hidrógeno por unidad de volumen que el Ti, tal como se resume en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Concentración de hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V, considerando una ocupación máxima de hidrógeno dentro de cada material

Material	Concentración máxima de hidrógeno
Ti (α)	$(1.1321 \pm 0.0002) \times 10^{23} \text{ H/cm}^3$
Ti-6Al-4V	$(1.306 \pm 0.006) \times 10^{23} \text{ H/cm}^3$

Otra forma de abordar el problema de la difusión, es por medio de la ley de Fick. Cuando en un sólido existe un gradiente de concentración de átomos, en el caso de este estudio serán átomos de hidrógeno que son tratados como impurezas, entonces se lleva a cabo un flujo de éstos a través del sólido. El flujo neto de las impurezas se relaciona con su gradiente de concentración por medio de la primera ley de Fick:

$$J = -D \text{ grad}N \quad (2.20)$$

donde J es el flujo, o número de átomos que atraviesan una unidad de área en una unidad de tiempo.

D es el coeficiente de difusión o difusividad.

N es la concentración total de impurezas.

El signo menos significa que la difusión se lleva a cabo de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración.

La facilidad en la difusión de los átomos de hidrógeno entre dos sitios intersticiales depende en gran medida de la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso, ya que de esta manera se proporciona la energía necesaria para que los átomos puedan atravesar la barrera de energía y alcancen su nueva posición en la red cristalina. Esta energía necesaria para atravesar la barrera energética se llama energía de activación (E_a), y su valor varía con cada material. Por ejemplo la energía de activación de H en Ti en la fase α es $110.1 \text{ kJ/mol} = 1.14 \text{ eV/at}$ [GAOS1999], mientras que para la fase β éste valor cambia a $6641.4 \text{ cal/mol} = 0.288 \text{ eV/at}$ [WASR1954]. El coeficiente de difusión está relacionado con la temperatura por medio de la ecuación de Arrhenius [JOHD1973]:

$$D = 0.092 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.21)$$

donde k es la constante de Boltzman, y

T es la temperatura (K)

La gráfica de Arrhenius de la difusión de hidrógeno en el titanio fase α para temperaturas en el intervalo de 150°C a 750°C se puede apreciar en la figura 2.6 [WIPH1997].

Como se mencionó anteriormente, durante el proceso de difusión, el átomo de hidrógeno debe pasar la barrera de potencial que producen sus vecinos cercanos. Si esta barrera presenta una altura E_a , el átomo tendrá la suficiente energía térmica para pasar sobre la barrera una fracción de tiempo igual a $\exp(-E_a/kT)$.

Si se considera que el átomo impureza tiene una frecuencia vibracional característica igual a ν , entonces la probabilidad p de que el átomo tenga la suficiente energía térmica para pasar la barrera durante la unidad de tiempo t , es [KITC1991, cap.18]

$$p \equiv \nu \exp(-E_a/kT) \quad (2.22)$$

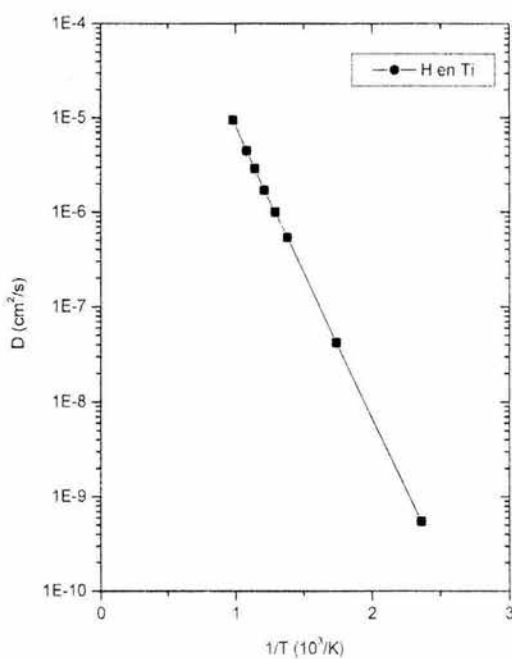


Figura 2.6. Gráfica de Arrhenius para la difusión de hidrógeno en titanio fase α .

Por lo cual en una unidad de tiempo, el átomo realiza ν saltos a la barrera con una probabilidad $\exp(-E_a/kT)$ de atravesarla en cada intento. Por esta razón a ν se le conoce como frecuencia de salto.

A continuación se relacionará la frecuencia de saltos con el coeficiente de difusión haciendo uso de la primera Ley de Fick.

Supóngase que se tienen dos planos paralelos de átomos impurezas en ciertos sitios intersticiales. Los planos se encuentran separados por una distancia a (constante de red). Si se tienen S átomos impureza en un plano y $S+a(dS/dx)$ en el otro, entonces el número total de átomos que cruzan entre los planos por unidad de tiempo t es $-pa(dS/dx)$. Además, el número de impurezas por unidad de área en un plano es $S=aN$.

Entonces, el flujo se puede escribir de la siguiente manera:

$$J \cong -pa^2 \frac{dN}{dx} \quad (2.23)$$

Si se comparan las ecuaciones (2.23) y (2.21) se llega al resultado

$$D = pa^2 = \nu a^2 \exp(-E_a/kT) \quad (2.24)$$

que es comparable con la ecuación de Arrhenius (2.21).

Si las impurezas tienen carga, como en el caso del hidrógeno, se puede relacionar la difusividad con la conductividad y la movilidad iónica a través de la relación [ASKD1994, cap.18]

$$qD = kTM \quad (2.25)$$

donde M es la movilidad de los iones impureza y

q es la carga del ion.

Esta movilidad iónica es varios órdenes de magnitud menor que la movilidad de los electrones libres, de aquí que la conductividad iónica σ sea pequeña

$$\sigma = NqM \quad (2.26)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.24) y (2.25) en la ecuación (2.26), la conductividad iónica toma la forma

$$\sigma = (Nq^2 a^2 v/kT) \exp(-E_a/kT) \quad (2.27)$$

Experimentalmente, la difusión de hidrógeno en un metal se puede estudiar al tener una distribución fuera de equilibrio, midiendo el tiempo que le toma al sistema alcanzar el equilibrio. Existen algunos métodos [ALEG1978], [BUSL1980], [KORC1978], [STAB1961] por medio de los cuales se ha estudiado la difusión de hidrógeno en sistemas metálicos, como por ejemplo: como lo son la resonancia magnética nuclear, dispersión cuasiestática de neutrones, efecto Mössbauer (ver apéndice 3).

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ORIGEN NUCLEAR: RBS Y ERDA

El entendimiento de la estructura atómica y nuclear se basa en experimentos de dispersión, cuyo fundamento es la interacción de un haz de partículas (iones, electrones, neutrones, fotones, etc.) con el átomo que se desea estudiar. Un ejemplo de ello se presenta con la espectrometría RBS, del inglés *Rutherford Backscattering Spectrometry*, que es una técnica de origen nuclear no destructiva que permite realizar análisis cuantitativos de diversos materiales, así como medir la cantidad de impurezas en sólidos y obtener perfiles de concentración.

No obstante que RBS resulta ser una herramienta poderosa, su uso es limitado cuando el objetivo del estudio es registrar elementos ligeros que se encuentran sobre matrices formadas por elementos pesados [DYTN2000], ya que las secciones de Rutherford de los primeros son muy pequeñas comparadas con aquéllas de los elementos pesados, lo que hace prácticamente imposible registrar algún indicio de elementos ligeros como el hidrógeno, el carbono, el nitrógeno.

Ante este problema, en 1976, L'Ecuyer [LECJ1976] introdujo una técnica de análisis llamada "Análisis de Iones de Retroceso" o ERDA del inglés "*Elastic Recoil Detection Analysis*", cuyos fundamentos físicos son similares a los de RBS.

3.1. RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD (RBS)

El principio físico de RBS consiste en hacer incidir un haz de partículas cargadas y monoenergéticas (normalmente iones ligeros como hidrógeno, helio, etc.) sobre el material que se desea analizar (véase fig. 3.2). Como consecuencia de la interacción, parte de la energía de la partícula incidente se transfiere al núcleo del átomo de la muestra; de manera que la partícula retrodispersada contiene información del blanco mismo, pues la reducción en la energía de la partícula incidente depende de las masas del proyectil y del núcleo.

3.1.1. CONCEPTOS FÍSICOS DE RBS

La técnica de análisis RBS se fundamenta básicamente en cuatro conceptos, a partir de los cuales se obtendrá información referente a la composición de la muestra, éstos son [CHUW1978]:

- Factor cinemático de dispersión
- Sección eficaz diferencial
- Poder de frenado
- Fluctuaciones de energía

Factor cinemático de dispersión

La transferencia de energía del proyectil al núcleo del blanco durante la colisión se relaciona por medio del factor cinemático de dispersión (K) de la siguiente manera:

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

donde E y E_0 son la energía del ion dispersado y del incidente, respectivamente.

Para calcular el valor de K , se considera a la interacción entre el proyectil y el núcleo como una colisión elástica, con lo cual se conserva la energía y la cantidad de momento lineal, de acuerdo a la situación mostrada en la figura 3.1.

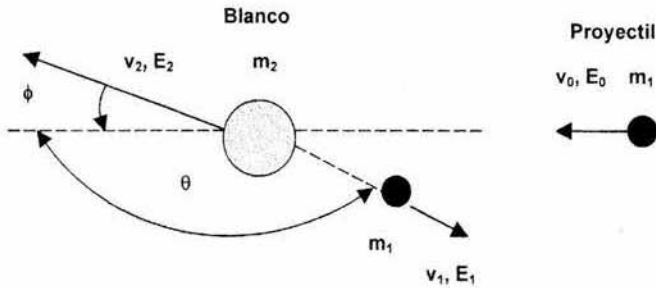


Figura 3.1 Diagrama de una colisión elástica para calcular el factor cinemático de dispersión.

En ella, una partícula de masa m_1 y velocidad v_1 (proyectil) choca elásticamente contra otra de masa m_2 (blanco) que se encuentra en reposo. Si se aplica la conservación de la energía y del momento lineal a este sistema, se obtiene el factor cinemático en el sistema de laboratorio (véase apéndice 1).

$$K = \left[\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (3.2)$$

donde θ es el ángulo al cual se retrodispersa el proyectil.

Ya que usualmente m_1 , E_o y θ son cantidades conocidas, resulta fácil determinar m_2 en la ecuación (3.2), identificando de esta manera a cualquier elemento que componga el blanco.

Sección eficaz

Una vez que se lleva a cabo la colisión, es posible cuantificar la probabilidad de que ésta finalice como un evento de dispersión a un ángulo θ . Para determinar dicha probabilidad se introduce el concepto de sección eficaz (σ), que se define a continuación.

Considérese un haz de partículas que incide sobre un blanco delgado como se muestra en la figura 3.2. A un ángulo θ respecto a la dirección de incidencia se coloca un detector que registra a cada una de las partículas dispersadas dentro de un ángulo sólido $d\Omega$. Si Q es el número total de partículas que chocan contra la muestra y dQ el número de estas partículas registradas por el detector, entonces la sección eficaz diferencial $d\sigma/d\Omega$ se define como

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

donde Nt es la densidad areal, o el número de átomos del blanco por unidad de área.

Si se considera un modelo de colisión elástica, en el cual la dispersión es puramente coulombiana, entonces la sección eficaz diferencial en el sistema de laboratorio toma la siguiente forma (véase Apéndice 2).

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

donde Z_1 y m_1 son respectivamente el número atómico y la masa del proyectil
 Z_2 y m_2 son respectivamente el número atómico y la masa del núcleo
 θ es el ángulo de dispersión
 E_0 es la energía del proyectil antes de la dispersión.

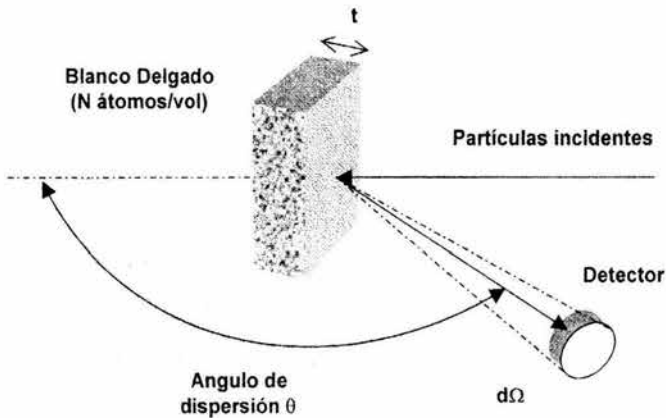


Figura 3.2 Experimento de dispersión donde se muestra el concepto de sección eficaz.

Por cuestiones de tipo práctico se utiliza la sección eficaz promedio σ (llamada simplemente sección eficaz o sección) definida por la siguiente ecuación

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

Una vez establecida la sección eficaz, entonces es posible obtener una relación entre los diferentes parámetros experimentales

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

La ecuación (3.6) es muy valiosa al realizar cualquier experimento, ya que de antemano se conocen o se miden las cantidades A (número de partículas registradas), σ , Ω y Q , con lo cual Nt puede ser determinado y de esta manera es posible obtener la composición cuantitativa de la muestra.

Poder de frenado

Cuando un ion atraviesa un material, pierde energía cinética gradualmente como consecuencia de las interacciones con las partículas cargadas que se encuentra a su paso, generalmente electrones, ya que son más abundantes que los núcleos. Durante las interacciones, el proyectil va cediendo parte de su energía de manera aleatoria, produciendo un frenado gradual; de tal manera que después de viajar una distancia Δx dentro del material, pierde una cantidad de energía ΔE (figura 3.3). Si el espesor de la capa de la muestra se hace tender a cero ($\Delta x \rightarrow 0$), entonces en un proceso límite se define el poder de frenado $S(E)$ como

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

de donde

$$S(E) = \frac{dE}{dx} \quad (3.7)$$

En ocasiones se utiliza el poder de frenado por densidad atómica N , que tiene la ventaja de ser independiente de la densidad volumétrica del material, obteniéndose la sección de frenado ε .

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (3.8)$$

Para el caso en el que se tenga una muestra con más de un elemento, la pérdida de energía se calcula sumando las pérdidas de energía de cada elemento multiplicadas por la abundancia del elemento. Este postulado se conoce como regla de Bragg y dice que la sección eficaz de frenado ε^{AmBn} de un compuesto A_mB_n está dada por

$$\varepsilon^{AmBn} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (3.9)$$

donde ε^A y ε^B son las secciones eficaces de frenado de los átomos A y B que conforman el compuesto.

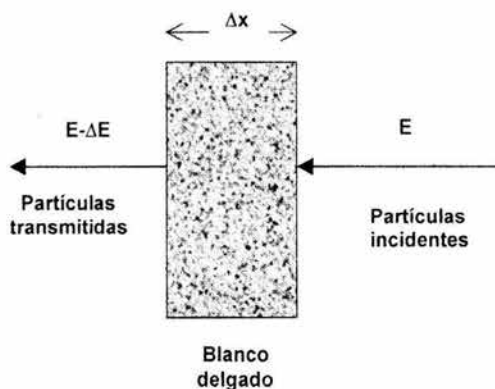


Figura 3.3 Pérdida de energía de una partícula al atravesar un material.

La diferencia de energía ΔE del ion al entrar y al retrodispersarse del blanco se relaciona directamente con el espesor del mismo de la siguiente manera

$$\Delta E = [S]t \quad (3.10)$$

donde $[S]$ es el factor de pérdida de energía y t es el espesor del blanco.

Para calcular $[S]$, se toma en cuenta que la diferencia de energía también se puede calcular por medio del factor cinemático y de la orientación de la muestra (véase la figura 3.4), de tal manera que

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad (3.11)$$

donde

$$E = E_0 - \frac{t}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad (3.12)$$

y

$$E_1 = KE - \frac{t}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE} \quad (3.13)$$

con $\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$. Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación (3.10), se llega a lo siguiente

$$[S] = \frac{K}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE} \quad (3.14)$$

Cuando el haz incide perpendicularmente a la muestra, entonces $\theta_1 = 0$ y $\theta_2 = 180 - \theta$, y la ecuación (3.14) se transforma

$$[S_0] = K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE} \quad (3.15)$$

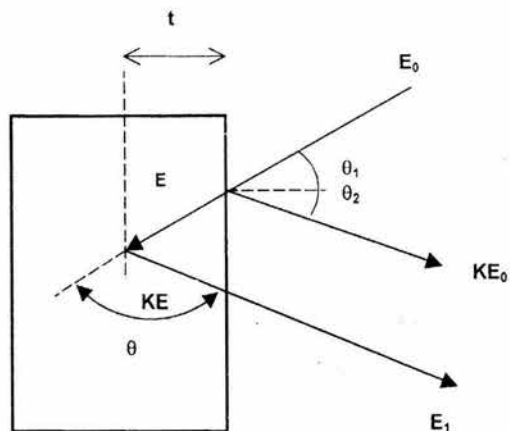


Figura 3.4 Diferencia de energías para un ion retrodispersado en la superficie y en el interior de la muestra.

Fluctuaciones de energía

Cuando una partícula se mueve a través de un medio, pierde energía en diferentes procesos, lo cual provoca que aunque las partículas lleven la misma velocidad a la entrada del material, no mantengan la misma energía después de recorrer una distancia Δx en el medio. La energía perdida ΔE está sujeta a variaciones o fluctuaciones (en inglés *energy straggling*), lo cual limita la precisión en la resolución de ciertos aspectos como la profundidad a la que llega el proyectil.

En 1915, Bohr desarrolló una teoría para las fluctuaciones de energía [CHUW1978], que se relaciona tanto con el proyectil como con el blanco de la siguiente manera

$$\Omega_B = 4\pi(Z_1e^2)^2Z_2Nt \quad (3.16)$$

donde Ω_B es la fluctuación de energía de Bohr, que se puede ver como la desviación normal del ensanchamiento de la energía, relacionado con el FWHM (ancho total a la mitad del máximo) a través de la siguiente expresión

$$\Omega_B = \frac{FWHM}{2(2\ln 2)^{1/2}} = \frac{FWHM}{2.35} \quad (3.17)$$

El modelo de Bohr supone que se lleva a cabo una transferencia individual de energía entre un electrón libre y un proyectil de carga Z_1e ionizado, pero sólo es válido en la región de energías altas (región Bethe-Bloch). A medida que la energía del proyectil disminuye es necesario considerar que los electrones están ligados a los átomos. Para solucionar esto, Linhard y Scharff extienden la teoría de Bohr para el intervalo de energías de bajas-intermedias y obtienen las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \Omega^2 &= \Omega_B^2 \chi L(\chi) & \chi < 3 \\ \Omega^2 &= \Omega_B^2 & \chi > 3 \end{aligned} \quad (3.18)$$

con $\chi = \frac{v^2}{Z_1 v_0^2}$

y v la velocidad del proyectil

$$v_0 = e^2/\hbar = 2.2 \times 10^8 \text{ cm/s}$$

$L(\chi)$ el número de frenado

3.1.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Los componentes de un experimento RBS se muestran en la figura 3.5. En ella se observa la fuente que genera el haz de partículas (iones) colimado y monoenergético con energía E_0 . Estos proyectiles chocan contra la muestra que se desea analizar. En ella se

quedan casi todas las partículas incidentes y sólo algunas son retrodispersadas. De éstas, una fracción aún menor llega hasta el sistema analizador (detector de barrera superficial SBD) produciendo pulsos eléctricos de acuerdo a la energía con la que las partículas abandonan el material. Posteriormente estas señales pasan a un preamplificador y a un amplificador, para ser finalmente analizadas por un multicanal. El analizador multicanal subdivide la magnitud de la señal en una serie de intervalos iguales que se definen como canales y realiza un conteo de señales asociadas a las partículas con una energía entre E y $E + \delta E$, donde δE es el ancho del canal. El número de cuentas registradas por el detector para cada energía corresponde a la altura del canal. El conjunto de todos los canales constituye un espectro RBS (véase la figura 3.6).

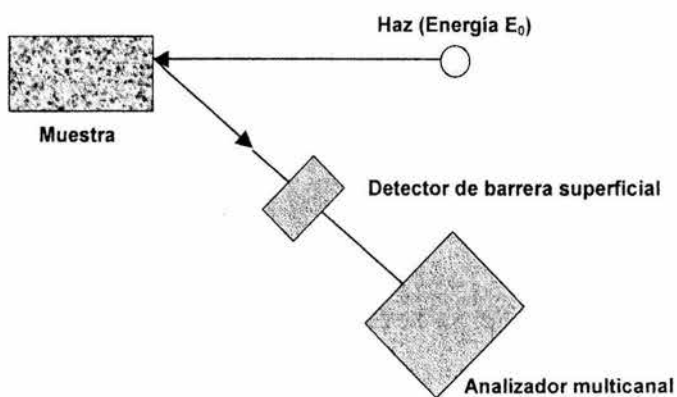


Figura 3.5 Diagrama de un experimento RBS.

La forma y la altura (número de cuentas por canal) del espectro encierran información cuantitativa de la composición elemental de la muestra, ya que la posición de la señal con la energía mayor para cada elemento corresponde a los iones dispersados por la

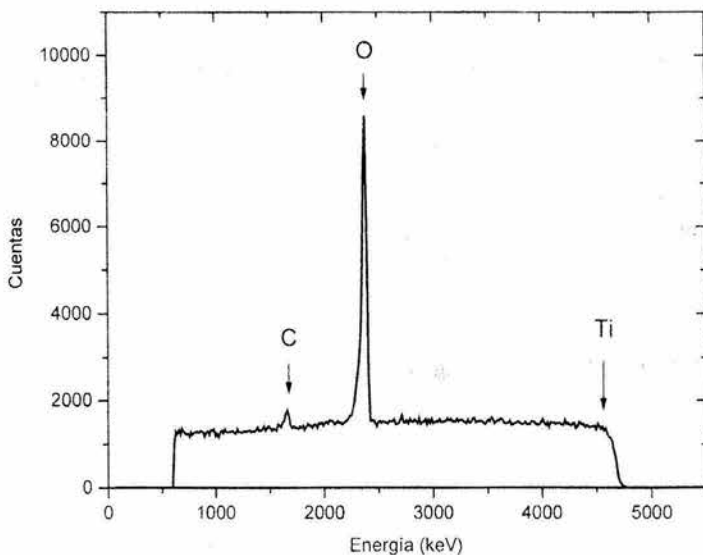


Figura 3.6 Espectro RBS de una muestra de Ti oxidado superficialmente. El material fue bombardeado con partículas α de 6.585 MeV, energía a la cual se presenta una resonancia del oxígeno.

superficie de la muestra. Por ejemplo, para el caso del oxígeno, la energía de los iones dispersados por la superficie se detecta con una energía de 2470 keV, tal como se observa en la figura 3.6. De esta manera se puede conocer la profundidad a la que se encuentra cada elemento dentro del material.

En el caso de un blanco monoelemental, la altura superficial H está directamente relacionada con el número total de iones incidentes Q , el ángulo sólido del detector Ω , la sección eficaz promedio σ evaluada en E_0 y la densidad areal $N\delta$. A partir de estas variables y de la ecuación (3.6) se obtiene la siguiente relación

$$H = Q\sigma\Omega N\delta \quad (3.19)$$

3.1.3 RESONANCIAS Y SECCIONES NO-RUTHERFORD

Muchas veces, al analizar un espectro RBS proveniente del bombardeo de energía baja, es imposible obtener la información necesaria, ya que los diferentes picos obtenidos en el espectro se encuentran sobrepuestos; o bien, el problema radica en analizar un elemento ligero sobre un sustrato pesado, lo cual hace que el pico del elemento en cuestión se pierda dentro del espectro del sustrato. La solución a estos problemas se obtiene al incrementar la energía del proyectil, aunque siempre trae consigo algunos inconvenientes [WETC1999, GIBG1999].

Para el primer caso se logra reducir la superposición de elementos, ya que se disminuye la pérdida de energía de los iones analizados al aumentar la energía; sin embargo, muchas veces la sección de Rutherford ya no es válida para estas energías y es necesario hacer correcciones al analizar la muestra.

Para el segundo caso se aumenta la energía del proyectil hasta que se presenten resonancias produciendo un aumento considerable en la sección del elemento a analizar, con lo cual se incrementa la sensibilidad de detección de un elemento ligero sobre o dentro de un sustrato pesado.

A estas secciones se les llama Secciones No-Rutherford [BOZM1990, GURA1997], puesto que no siguen el comportamiento típico de la sección de Rutherford a ciertas energías. Se han hecho medidas experimentales que indican las regiones para las cuales la sección es No-Rutherford, las cuales se presentan tanto en energías bajas como en altas [MCDL1960, HUNW1967, CHEH1993].

En la región de bajas energías este comportamiento se debe al apantallamiento parcial de las cargas nucleares por la capa electrónica que rodea al núcleo.

Una buena corrección a la sección la dio Lécuyer et al. en 1979 [LECI1979] por medio de:

$$\frac{\sigma}{\sigma_R} = 1 - \frac{0.049 Z_1 Z_2^{3/2}}{E_{CM}} \quad (3.20)$$

donde E_{CM} es la energía del ion en el sistema Centro de Masa (en keV).

Z_1 y Z_2 son el número atómico del proyectil y del blanco, respectivamente.

$\frac{\sigma}{\sigma_R}$ es el factor de enriquecimiento No-Rutherford.

Para energías altas, la falta de coincidencia con la sección de Rutherford se debe a la presencia de fuerzas nucleares de corto alcance. Resultados de medidas y cálculos hechos por varias personas [TESJ1995-Cap 4-] se presentan en la figura 3.7. Las líneas representan los límites, para tres proyectiles, entre la región donde la sección se comporta como Rutherford (por debajo de la línea) y No-Rutherford (por arriba de la línea). Ecuaciones obtenidas de los puntos experimentales permiten conocer mejor las regiones donde la sección es No-Rutherford [TESJ1995-Cap 4].

$${}^1H \quad E_{Lab}^{NR} \cong (0.12 \pm 0.01)Z_2 - (0.5 \pm 0.1)$$

$${}^4He \quad E_{Lab}^{NR} \cong (0.25 \pm 0.01)Z_2 - (0.4 \pm 0.2)$$

$${}^7Li \quad E_{Lab}^{NR} \cong (0.330 \pm 0.005)Z_2 - (1.4 \pm 0.1)$$

donde E_{Lab}^{NR} es la energía del proyectil en el sistema Laboratorio (en MeV).

Z_2 es al número atómico del blanco.

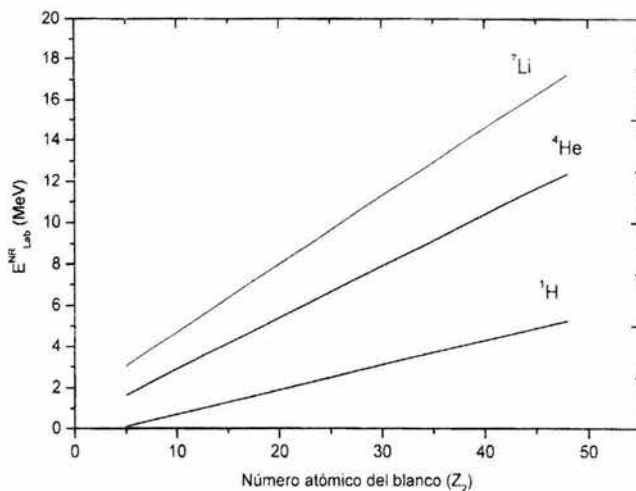


Fig. 3.7 Energías y proyectiles para los cuales la sección se desvía de la sección de Rutherford.

De esta manera resulta sencillo saber si la sección eficaz en la región de la energía donde se trabaja es Rutherford o no lo es.

3.2 ANÁLISIS DE IONES DE RETROCESO (ERDA)

La técnica consiste en hacer incidir sobre el material un haz de iones monoenergéticos, más pesados que aquéllos que se desean detectar. Los proyectiles chocan elásticamente con los núcleos de la muestra y como éstos son más ligeros que los proyectiles, adquieren velocidad suficiente para salir de la muestra. Simultáneamente a los iones ligeros salen proyectiles pesados que eventualmente alcanzarían al detector, y es por esta razón que es indispensable colocar un absorbedor de un material adecuado para detener a los proyectiles y sólo dejar pasar a las partículas de retroceso, que por ser más ligeras pierden menos energía al cruzar el absorbedor [WIEL1986, BAGJ1992].

Como en el caso de RBS, ERDA se fundamenta en los mismos cuatro conceptos físicos: factor cinemático de dispersión, sección eficaz, poder de frenado y fluctuaciones de energía.

Aunque ambas técnicas parezcan similares, presentan ciertas diferencias fundamentales, la principal radica en que la partícula detectada en el caso de RBS es el mismo ion incidente, mientras que en el caso de ERDA, ésta proviene de la muestra y es justamente el elemento que se quiere detectar. Otra diferencia no menos importante es la manera en la cual los átomos de retroceso aparecen a diferentes energías para diferentes elementos. Mientras que para RBS las masas ligeras producen señales a energías bajas, con bajos conteos y las masas pesadas producen señales a energías altas con grandes conteos, la energía y el conteo detectado en el caso de una señal en ERDA para diferentes masas depende fuertemente del poder de frenado y del espesor del absorbedor. Así pues, una masa pesada puede o no ser detectada a una energía mayor que una más ligera, todo depende de la manera en la cual se escoja el proyectil, su energía, y el tipo y espesor del absorbedor. Más aún, cada elemento en el espectro tiene su propia escala de profundidades que depende del poder de frenado de los diferentes átomos de retroceso. No obstante, al igual que en RBS, los átomos dispersados que salen de una profundidad mayor en la muestra, presentan menores energías que aquéllos que salen de la superficie, y también las escalas de profundidades en el espectro se incrementan hacia la izquierda, esto es, al disminuir la energía.

Existen algunos conceptos que deben conocerse al momento de realizar un experimento ERDA o RBS, ya que de éstos va a depender el éxito de la medida. Estos son [SIER1994]:

- Resolución de masa
- Sensibilidad
- Resolución en profundidad

Resolución de masa

Se define como la capacidad del detector de separar en el eje de la energía la señal de los diferentes átomos de retroceso. Si la dispersión se lleva a cabo en la superficie, la energía detectada del átomo de retroceso depende tanto de la energía con la cual sale del blanco, relacionada directamente con K , como del frenado que experimenta en el absorbedor.

Un claro ejemplo de esto último se da al analizar la resolución de masa entre el hidrógeno y el deuterio. Si se utiliza como proyectil partículas alfa (^4He) de 4 MeV, la diferencia de energía entre ambos isótopos es de 0.8 MeV; sin embargo, si el proyectil se modifica a ^{28}Si a 28 MeV, esta diferencia de energía aumenta hasta 2.5 MeV. No obstante, esta relación no es lineal, pues la resolución de la masa aumenta muy poco al variar el proyectil del ^{28}Si a 28 MeV al ^{35}Cl a 35 MeV.

Sensibilidad

Se puede definir a la sensibilidad como la medida de la menor densidad areal (número de átomos por centímetro cuadrado) detectable. En el ámbito de la ciencia de materiales, la sensibilidad es de suma importancia, pues muchas veces los niveles de impurezas que se desean detectar están en el intervalo de partes por millón (ppm), así que se debe buscar la manera de incrementar esta medida. Esto se puede lograr incrementando el ángulo sólido, la carga del proyectil, la sección eficaz o el ángulo de incidencia del haz (θ_i), ya que estas cantidades están directamente relacionadas con el número de partículas registradas, lo cual se puede apreciar de la ecuación:

$$Y = (N_I) \frac{Q\Omega\sigma}{\cos\theta_i} \quad (3.21)$$

Sin embargo, no se debe abusar en el aumento de estas cantidades para incrementar la sensibilidad, ya que existe el riesgo de disminuir considerablemente otras cantidades importantes, como se explica a continuación. Si Ω es muy grande, puede provocar que la resolución en profundidad en la muestra se degrade; por otro lado, si Q aumenta desmedidamente, es posible producir daño en la muestra, aunado a una alta señal de fondo, que afecta el conteo estadístico.

Resolución en profundidad

Se define como la capacidad de separar en el eje de la energía a las señales provenientes de diferentes profundidades en la muestra. Así pues, el menor intervalo en profundidad δx que se puede medir está íntimamente relacionado con el mínimo intervalo de energía detectada δE_d (ancho del canal)

$$\delta x = \frac{\delta E_d}{dE_d/dx} \quad (3.22)$$

donde dE_d/dx es la pérdida de energía.

Experimentalmente, δE_d se toma en la superficie de la muestra para las energías que corresponden al 12% y 88% de la altura total de la señal. Sin embargo, teóricamente esto no es tan sencillo, ya que el ancho del canal se ve afectado por factores tales como la resolución del detector, las fluctuaciones de energía (straggling) en la muestra y el absorbedor, la rugosidad de la muestra y la no uniformidad del absorbedor, además de la cinemática. En una aproximación gaussiana, estas contribuciones se suman en cuadratura de la siguiente manera

$$(\delta E_d)^2 = (\Delta E_d)_{\text{det}}^2 + (\delta E_d)_{\text{abs}}^2 + [S_r^0(E_d)\delta x^0]^2 + \left[\frac{S_r^0(E_d)}{S_r^0(E_3)} \right] (\delta E_3)^2 \quad (3.23)$$

El primer término de la ecuación (3.23) se debe a la resolución del detector, la cual es limitada; el segundo término se relaciona con las fluctuaciones de energía que dependen del absorbedor. Desgraciadamente estas cantidades no dependen directamente del experimentador. El tercer término se relaciona con la no-uniformidad en el espesor del absorbedor y con los blancos cuyos números atómicos están entre 3 y 9, ya que prácticamente la mitad de la energía de estos elementos se pierde en el absorbedor. En este término S_r^0 se refiere al frenado en el absorbedor. El último término proviene de la incertidumbre de la energía de los átomos de retroceso justo antes de entrar al absorbedor. En éste, δE_3 depende, entre otros factores, de la dispersión del ion de retroceso y de la no-uniformidad en el espesor de la muestra.

3.2.1 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

La geometría de un experimento ERDA se muestra a continuación [TESJ1995-Cap. 5-]. En el marco de referencia de laboratorio, un haz monoenergético de energía E_0 , masa M_1 y número atómico Z_1 , incide sobre una muestra de masa M_2 y número atómico Z_2 a un ángulo θ_1 medido normal a la superficie (véase figura 3.8). El átomo en retroceso es dispersado a un ángulo $\phi = \pi - (\theta_1 - \theta_2)$, con θ_2 el ángulo de detección medido, de igual manera, normal a la superficie. Este átomo sale con una energía E_2 , que se relaciona con la energía del proyectil E_0 por medio del factor cinemático K , tal que

$$E_2 = KE_0 \quad (3.24)$$

Donde

$$K = \frac{4 M_1 M_2 \cos \phi}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3.25)$$

Después de atravesar la muestra, el átomo proveniente del blanco tiene que pasar a través de un absorbedor, donde pierde parte de su energía, siendo registrado con una

energía E_d en un detector de barrera superficial. Posteriormente la señal pasa a través de un preamplificador y un amplificador hasta llegar al analizador multicanal, por medio del cual se obtiene el espectro ERDA. En el espectro se grafica el número de partículas por canal contra el número de canal (véase figura 3.9). Normalmente, lo que se busca es obtener la concentración de cierto elemento en el material y no el número de cuentas de éste; para lo cual se debe realizar un escalamiento, es decir, la conversión de la escala de la energía en profundidad y la escala del número de partículas en concentración. Este procedimiento se realiza utilizando la ecuación que a continuación se menciona y por medio del análisis de pérdida de energía en cada uno de los procesos en los que interaccionan el proyectil y los iones de retroceso con la muestra o el absorbedor.

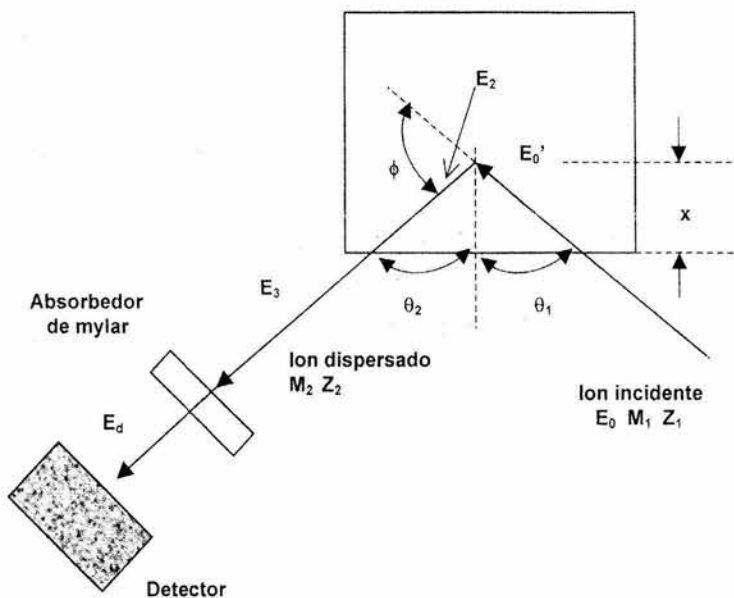


Figura 3.8 Configuración de un experimento ERDA.

El número de cuentas (Y_r) de cierto elemento registradas a una energía E_d con ancho de canal δE_d se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$Y_r(E_d) = \frac{QN_r(x)\sigma_r(E_0, \phi)\Omega\delta E_d}{(\cos\theta_1)dE_d/dx} \quad (3.26)$$

donde el subíndice r se refiere al átomo en retroceso

Q es el número de partículas incidentes

N_r es la densidad atómica

Ω es el ángulo sólido

dx es el incremento en profundidad en x correspondiente a un incremento de energía E_d .

$\sigma_r(E_0, \phi)$ es la sección eficaz diferencial en el sistema de referencia de laboratorio.

En el sistema de laboratorio, esta última cantidad se calcula por medio de [BAGJ1992, TESJ1995-Cap 5-]

$$\sigma_r(E_0, \phi) = \frac{[Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)]^2}{[2M_2 E_0]^2 \cos^3 \phi} \quad (3.27)$$

donde $(e^2/E_0) = 0.020731$ barns, para $E_0 = 1$ MeV.

3.2.2. ABSORBEDOR

Uno de los factores más importantes de la técnica resulta ser la selección óptima del absorbedor, tanto en su tipo como en su espesor, el cual depende del alcance del proyectil en el material y del átomo de retroceso.

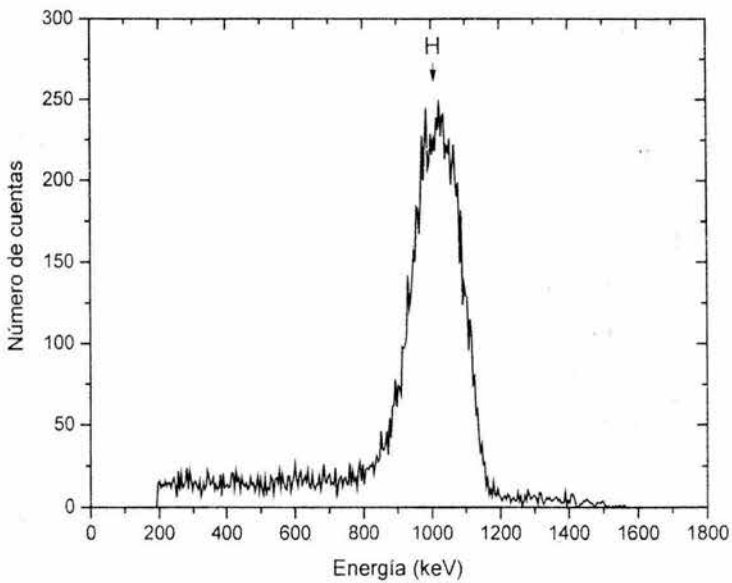


Figura 3.9 Espectro ERDA de una muestra de Ti-6Al-4V con hidrógeno absorbido en la superficie. El material fue bombardeado con partículas alfa de 3 MeV y se utilizó un absorbedor de mylar de 12 μm .

El absorbedor debe ser uniforme, sin imperfecciones y su espesor debe ser mayor o igual al alcance del proyectil, pero menor que el alcance de los átomos de retroceso, de tal manera que estos últimos puedan ser detectados. Los materiales usados más frecuentemente son el aluminio, el mylar y el kapton. La tabla 3.1 muestra la manera de determinar el espesor del mylar y del aluminio para algunos iones y las energías típicas usadas en el análisis ERDA [CHEM1999, TESJ1995-Ap 9-].

Tabla 3.1 Alcance de proyectiles en mylar y aluminio

Ion E (MeV)	Alcance en mylar (μm)	Alcance en Al (μm)
He de 2.8	12.32	10.01
Si de 8	5.24	4.27
Si de 12	6.70	5.51
Si de 20	9.44	7.64
Si de 28	12.21	9.68
Cl de 24	8.98	9.75
Cl de 36	12.30	9.75
Au de 8	2.13	1.72
Au de 16	3.87	3.22
Au de 20	4.65	3.89

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS DE ANÁLISIS: DIFRACCIÓN DE RAYOS X, MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y DE FUERZA ATÓMICA Y ESTUDIO DE MICRODUREZA.

Para complementar el estudio y la caracterización de las muestras, éstas se someten a las siguientes técnicas de análisis de materiales: Difracción de Rayos X (XRD), pruebas de dureza y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de fuerza atómica (MFA).

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La primera noción que se tiene del uso del término difracción data del siglo XV, cuando Francesco Grimaldi publicó un estudio detallado de la desviación de la dirección de la luz. El efecto es una característica del fenómeno ondulatorio que ocurre cuando se altera de alguna manera (en amplitud o fase) una porción del frente de ondas. Estas ideas se pueden trasladar al concepto de difracción de rayos X, en cuyo caso las ondas serían los rayos X (ondas electromagnéticas) y los objetos que alterarían los frentes de onda serían los

átomos en un arreglo cristalino. Fue en 1912 que el físico alemán Von Laue abordó el problema de la difracción de la siguiente manera [CULB1978]:

"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".

4.1.1 LEY DE BRAGG

La difracción se lleva a cabo debido a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas, las cuales son producidas por diferencias en la longitud de la trayectoria recorrida por la onda, después de haber sido dispersadas por un conjunto de centros dispersores (átomos). Se dice que dos rayos están completamente en fase si sus trayectorias difieren en cero o por un múltiplo entero de la longitud de onda (λ), es decir, si satisfacen:

$$n\lambda = 2d' \sin\theta \quad (4.1)$$

Esta relación, que establece la condición para que se detecte una difracción, fue formulada por Bragg y se conoce como ley de Bragg. En ella se supone que un haz de rayos X de longitud de onda λ , perfectamente paralelo y monocromático, incide sobre un cristal a un ángulo θ , ángulo de Bragg; siendo d' la distancia entre planos definidos en el cristal (véase figura 4.1).

A partir de la ley de Bragg, se tiene que para valores fijos de λ y d' , existen varios ángulos $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, para los cuales se da la difracción y los cuales corresponden a $n=1, 2, 3, \dots, \infty$. Si en la ecuación (4.1) se toma $d=d'/n$, se obtiene la ecuación usada en difracción de rayos X

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

donde d es ahora un submúltiplo entero de las distancias interplanares que pueden definirse en el cristal.

La ley de Bragg puede ser utilizada para dos fines, dependiendo de los parámetros que se conozcan. Si se usan rayos X con una longitud de onda conocida y se mide θ , entonces se puede conocer el espaciamiento d correspondiente a los planos del cristal, y de esta manera saber qué tipo de simetría tiene la red cristalina; a esto se le llama análisis estructural. Por otro lado, si se usa un cristal con espaciamientos de planos conocidos y se mide θ , entonces se puede determinar la longitud de onda de la radiación utilizada; a lo cual se le conoce como espectroscopía de rayos X.

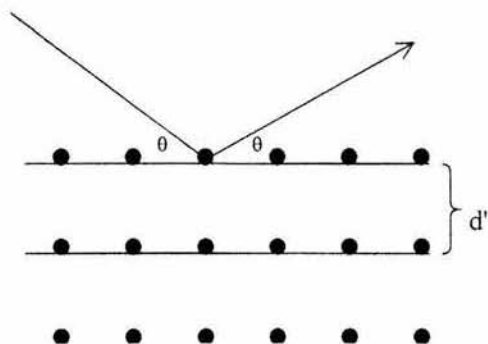


Figura 4.1 Parámetros cristalinos relacionados con la ley de Bragg. Se observan la distancia interplanar d , así como la familia de planos.

4.1.2 GEOMETRÍA CRISTALINA

¿Qué estructura tiene un cristal que permite que los rayos X se difracten? Un cristal es un sólido compuesto por átomos que se encuentran acomodados en forma periódica. De manera abstracta, a todo cristal se le asocia un conjunto de nodos que forma una red periódica en tres dimensiones, donde es posible definir familias de planos paralelos e igualmente espaciados. El paralelepípedo más pequeño formado al unir los nodos de la red se llama celda unitaria o primitiva. El tamaño y la forma de la celda unitaria se describe con tres vectores cristalinos a , b y c , cuyo origen es una de las esquinas de la celda. También se pueden describir en términos de las longitudes de sus lados (a , b , c) y de los ángulos entre ellos (α , β , γ), llamados parámetros de red (véase la figura 4.2).

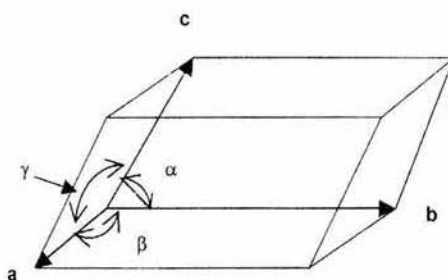


Figura 4.2 Celda unitaria

De acuerdo con su simetría puntual, sólo existen siete tipos de celdas o sistemas cristalinos con características diferentes. Por otro lado, en 1848 el cristalógrafo francés Bravais se percató que de acuerdo con la simetría de las redes cristalinas, era posible obtener sólo catorce redes distintas, obteniéndose lo que ahora se conoce como redes de

Bravais, que se muestran en la tabla 4.1. Para representar la orientación de un plano en una red se utilizan los índices de Miller (hkl) [CULB1978].

Tabla 4.1 Sistemas Cristalográficos y Redes de Bravais

Sistema cristalino	Parámetros de red	Red de Bravais	Símbolo
Cúbico	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva Centrada en el cuerpo Centrada en la cara	P I F
Tetragonal	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva Centrada en el cuerpo	P I
Ortorrómbica	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva Centrada en el cuerpo Centrada en la base Centrada en la cara	P I C F
Romboedral	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma$	Primitiva	R
Hexagonal	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Primitiva	P
Monoclínica	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	Primitiva Centrada en la cara c	P C
Triclínica		Primitiva	P

Las distancias interplanares para cada sistema cristalino se relacionan con los índices de Miller y con como de los parámetros de red ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) de la siguiente forma:

$$\text{Cúbico} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.3)$$

$$\text{Tetragonal} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.4)$$

$$\text{Hexagonal} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.5)$$

$$\text{Ortorr\u00f3mbico} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.6)$$

$$\text{Monoclinico} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (4.7)$$

$$\text{Rombohedral} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^3 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)} \quad (4.8)$$

$$\text{Tricl\u00ednico} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad (4.9)$$

Donde

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

es el volumen de la celda unitaria y

$$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$$

$$S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$$

$$S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$$

De esta manera, al conocer la distancia interplanar en un cristal, es posible caracterizarlo, pues a partir de las ecuaciones anteriores se pueden deducir sus parámetros de red.

El desarrollo que se ha hecho hasta ahora es principalmente matemático, pero surgen las preguntas: ¿cómo es la estructura cristalina?, ¿simplemente se pueden colocar átomos del mismo tipo sobre los puntos de la red de Bravais y tener un cristal? La respuesta es que muchas de las estructuras formadas de esta manera existen. Las estructuras más sencillas son la cúbica simple, la cúbica centrada en el cuerpo y la cúbica centrada en las caras.

Existen otros tipo de estructuras como es el caso de la estructura hexagonal compacta, muy común en muchos metales como el Zn, Mg, Be y Ti.

4.1.3 REGLA DE SELECCIÓN $\Delta K=G$

Otra manera de atacar el problema de la difracción es por medio de la regla de selección $\Delta K=G$ [KITC1991, ASHN1976].

Para ello es necesario pensar en la red cristalina como el conjunto de puntos cuyos vectores de posición están dados por

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (4.10)$$

con n_i número enteros y \mathbf{a}_i vectores primitivos.

Cada estructura cristalina tiene asociada a ella 2 redes: la red cristalina y la red recíproca. Por ejemplo, la imagen microscópica de un cristal sería el resultado del mapeo de su estructura en el espacio real; mientras que el patrón de difracción de este cristal es un mapeo de la red recíproca del cristal. Esta red recíproca se genera con los tres vectores primitivos de una red, tal que

$$\begin{aligned}\bar{b}_1 &= 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} \\ \bar{b}_2 &= 2\pi \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{\bar{a}_2 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)} \\ \bar{b}_3 &= 2\pi \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{\bar{a}_3 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)}\end{aligned}\tag{4.11}$$

con \bar{b}_i los vectores primitivos de la red recíproca y que cumplen $\bar{b}_i \cdot \bar{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$

De aquí que los puntos en la red recíproca se mapean por medio del conjunto de vectores

$$\bar{G} = v_1 \bar{b}_1 + v_2 \bar{b}_2 + v_3 \bar{b}_3\tag{4.12}$$

con v_i enteros. En este caso \bar{G} es un vector en la red recíproca, la cual es una red asociada al cristal, pero que se encuentra en el espacio de Fourier.

En esta red recíproca también se dan condiciones para la difracción de rayos X, y es justamente este conjunto de vectores \bar{G} los que determinan las posibles reflexiones de los rayos X. En la figura 4.3 se observa que la diferencia en la fase de los dos haces dispersados por un elemento de volumen y separados por r es

$$\exp[i(\bar{k} - \bar{k}') \cdot \vec{r}]\tag{4.13}$$

donde \vec{k} y \vec{k}' son los vectores de onda de los haces que entran y que salen, respectivamente. La amplitud de la onda dispersada por un elemento de volumen dV es proporcional a la concentración local de electrones $n(\vec{r})$; mientras que la amplitud total de la onda dispersada en la dirección de \vec{k}' , es decir, la amplitud de los vectores de campo eléctrico o magnético en la onda electromagnética dispersada es proporcional a la amplitud de dispersión F .

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (4.14)$$

$$\text{donde } \Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (4.15)$$

es el vector de dispersión.

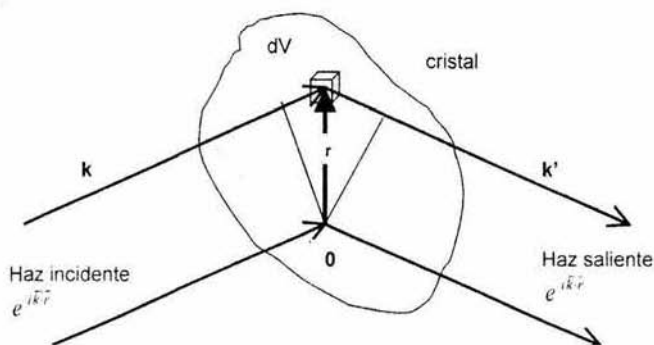


Figura 4.3 Diferencia en la fase de dos haces dispersados por un elemento de volumen y separados por r . La onda dispersada por dV en r tiene una fase $\exp[i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}]$ relativa a la onda dispersada de un elemento de volumen localizado en el origen.

Si se supone que la concentración local de electrones está dada por

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (4.16)$$

con \vec{G} el vector recíproco de la red, y se sustituye la ecuación (4.16) en la (4.14), se encuentra que la amplitud de dispersión toma la forma

$$F = \sum_G \int dV n_G \exp[i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}] \quad (4.17)$$

En el caso de la dispersión de fotones, la frecuencia del haz saliente es igual a la del haz incidente, pues su energía se conserva. Ante esta situación $\bar{k} = \bar{k}'$ y $k^2 = k'^2$. Para la dispersión de Bragg de una red periódica se debe cumplir que $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, entonces de acuerdo a la ecuación (4.15) $\bar{k} + \vec{G} = \bar{k}'$, por lo que la condición para que se produzca la difracción se escribe como $(\bar{k} + \vec{G})^2 = \bar{k}^2$, o bien

$$2\bar{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (4.18)$$

4.1.4 FACTOR DE ESTRUCTURA

El factor de estructura [CULB1978] se relaciona con la intensidad del haz difractado. Para obtener una expresión del factor de estructura es necesario analizar las ondas producto de la dispersión de los átomos que conforman al cristal. La diferencia de fase entre la onda dispersada por dos átomos, sean A y B, tal que A se encuentra en el origen, para la reflexión hkl está dada por

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz) \quad (4.19)$$

La expresión matemática para cualquier onda dispersada es $Ae^{i\phi}$, con ϕ dado por la ecuación (4.19).

Ahora bien, la onda resultante dispersada por todos los átomos de la celda unitaria se llama factor de estructura (F), y describe la manera en la cual el arreglo atómico afecta al haz dispersado. Matemáticamente esta relación toma la siguiente forma:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (4.20)$$

donde f_n es el factor de dispersión o factor de forma y depende de la manera en la cual se distribuyen los electrones alrededor del núcleo.

4.1.5 MÉTODOS DE DIFRACCIÓN

La difracción ocurre cuando se satisface la ley de Bragg, en la cual intervienen dos parámetros que se pueden variar para optimizar las medidas. De acuerdo a la manera en la que éstas varían, se tienen tres métodos de difracción, que se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Relación entre el método de difracción, la longitud de onda de los rayos X y el ángulo de difracción.

Método de difracción	λ	θ
Método de Laue	Variable	Fija
Método del cristal que rota	Fijo	Variable (en parte)
Método de polvos	Fijo	Variable

El difractómetro utilizado en este estudio se basa en la técnica de polvos, por esta razón será el único que se aborde (véase [KITC1991, CULB1978]).

El método de polvos se desarrolló en 1916 en Alemania por Debye y Scherrer y en 1917 en Estados Unidos por Hull. Básicamente consiste en hacer incidir radiación monocromática sobre una muestra en forma de polvo muy fino o sobre una muestra

policristalina dispuesta en un tubo capilar de paredes muy delgadas. Cada cristalito individual está orientado al azar respecto al haz incidente (si no es así, entonces existe una orientación preferencial de los cristalitos, y se dice que el material tiene textura), de tal manera que difracta los rayos X cuando su orientación es tal, que contiene planos que forman un ángulo θ con el haz incidente. Los rayos difractados salen de la muestra a lo largo de generatrices de conos concéntricos que tienen al haz incidente como eje, y que forman con él un ángulo 2θ , siendo θ el ángulo de Bragg (véase figura 4.4).

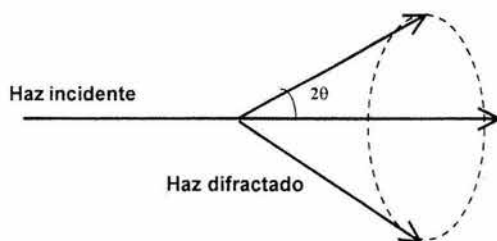


Figura 4.4. Haz difractado utilizando el método de polvos.

4.2 PRUEBAS DE DUREZA

La dureza se puede definir como la resistencia que opone un material a una indentación plástica [CARG1998].

La indentación en un material se produce cuando un balín, un diamante o cualquier otro objeto cuyo peso sea conocido, entra en contacto con la superficie del material y lo penetra. Al medir el tamaño de la indentación, es posible conocer la dureza del material, ya que para un peso conocido el tamaño de la indentación es inversamente proporcional a la dureza del material.

No todos los materiales sirven como indentadores, pues éstos deben ser más duros que el material en estudio para evitar la deformación del indentador. Algunos materiales utilizados para la fabricación de los indentadores son el diamante, el carburo de tungsteno y el acero. Las pruebas de dureza más comunes se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Pruebas de dureza más comunes

Prueba	Indentador
Rockwell	Cono de diamante o esfera de acero duro
Brinell	Esfera de 10 mm de acero o carburo de tungsteno
Vickers	Pirámide de base cuadrada de diamante
Knoop	Diamante en forma de pirámide elongada

Cuando el peso del indentador es pequeño, se habla de microdureza del material. En este caso, como la indentación es tan pequeña, es necesario utilizar un microscopio para medir el tamaño de la indentación, y sólo es posible usar la pruebas Vickers y Knoop, pues es indispensable utilizar un indentador de diamante.

En el caso de la prueba Vickers, se miden las diagonales de la indentación producida en el material, y estos valores se sustituyen la ecuación (4.21) para obtener la dureza del mismo. [MATSMHT2].

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F \operatorname{sen} \theta/2}{d^2} = 1854 \frac{F}{d^2} \quad (4.21)$$

donde HV : dureza Vickers

F : fuerza aplicada al indentador [gramos fuerza]

A : área de indentación [μm^2]

d : promedio de la diagonales de la indentación [μm]

θ : ángulo entre las caras opuestas del indentador de diamante

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Cuando un haz de electrones choca con la superficie de un material, éste interacciona con los núcleos y los electrones de los átomos de la muestra. Durante estas interacciones aparecen productos secundarios, como electrones de diferente energía, rayos X y fotones, los cuales dan información de la muestra.

Al atravesar un medio, los electrones sufren tres tipos principales de interacciones:

- a) colisiones elásticas con núcleos y electrones atómicos. Durante estas interacciones el electrón incidente sufre grandes desviaciones, pero la pérdida de energía que experimenta es poca.
- b) colisiones inelásticas con un núcleo. En este caso el electrón es desviado y se emite radiación electromagnética conocida como bremsstrahlung o radiación de frenado.
- c) colisiones inelásticas con electrones atómicos. Se caracterizan porque el electrón incidente sufre pequeñas desviaciones; sin embargo, pierde mucha energía durante el proceso.

La forma de operar de un microscopio electrónico de barrido o SEM (del inglés *Scanning Electron Microscope*) [FLES1993] se basa en la detección de electrones secundarios producto de interacciones inelásticas entre electrones incidentes y electrones que se encuentran débilmente ligados a la banda de conducción de los átomos de la muestra. Como la energía de los electrones secundarios oscila entre 3 eV y 5 eV, éstos son fácilmente atrapados por la jaula de Faraday del microscopio. Como consecuencia, una gran proporción de los electrones secundarios emitidos por la muestra, son detectados.

4.3.1 FUNCIONAMIENTO DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

En la figura 4.5 se puede observar un diagrama básico de un microscopio electrónico de barrido. En ella se observa un cañón de electrones que produce el haz de electrones que es conducido a través de un ánodo, después es condensado por lentes condensadoras, y por último es enfocado sobre la muestra por medio de lentes objetivas. Dentro de estas lentes, se encuentran unas bobinas de escaneo a las cuales se les proporciona energía al variar un voltaje producido por el generador de escaneo o de barrido, creando así un campo magnético que mueve al haz de electrones en una especie de zigzag.

Al momento que el haz de electrones choca contra la muestra se producen electrones secundarios provenientes del material. Estos se colectan con un detector; posteriormente se convierten en una señal de voltaje y se amplifican para formar la imagen SEM (imagen del microscopio), la cual se compone por miles de puntos de intensidad variable que corresponden a la topografía de la muestra.

Uno de los detectores utilizados en los SEM se conoce como detector Everhart-Thornley. Este detector presenta una jaula de Faraday que atrapa a los electrones secundarios de bajas energías. Una vez dentro de la jaula de Faraday, estos electrones son acelerados por un potencial positivo de 12 kV aplicado a un centellador, que actúa como colector. Cuando los electrones secundarios chocan contra el centellador, se generan fotones que son transmitidos a través de la pipa de luz.

Posteriormente los fotones salen de la pipa de luz y entran al tubo fotomultiplicador (que es un pequeño disco cuyo diámetro oscila entre 8 mm y 20 mm) donde chocan con un primer electrodo, emitiendo electrones. Estos electrones son acelerados por la diferencia de potencial existente entre las placas que se encuentran dentro del tubo. Al chocar con ellas, los electrones ionizan al material expulsando más electrones de las placas, produciendo la

multiplicación en cascada de éstos. Por último, el voltaje de salida del fotomultiplicador es amplificado por el preamplificador.

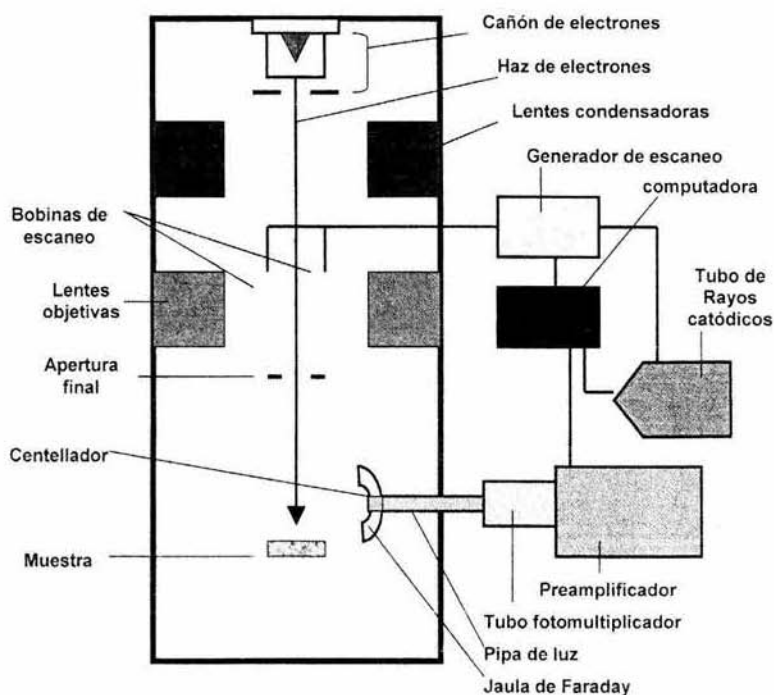


Figura 4.5. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido

El detector Everhart-Thornley es capaz de detectar casi todos los electrones secundarios que escapan de la superficie de la muestra ya que éstos son de baja energía y se desvían fácilmente hacia muchos ángulos.

Las imágenes provenientes del microscopio se producen en el tubo de rayos catódicos (TRC). La mayoría de los microscopios de barrido emplean dos pantallas que se

utilizan para observar la muestra, en una de ellas se realiza el barrido de los electrones, mientras que en la segunda se almacena la información. En esta pantalla la imagen es grabada línea por línea, obteniéndose la fotografía de cualquier muestra.

4.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El microscopio de fuerza atómica (MFA) fue inventado en 1986 por Binnig, y se utiliza ampliamente para conocer la topografía de una muestra. El MFA se compone básicamente de un portapuntas, una punta, un cristal piezo-eléctrico, un láser y un fotodiodo, los cuales se muestran en la figura 4.6.

El portapuntas tiene una longitud de unos 100 a 200 μm , con una pequeña punta (con un área de contacto de algunos nanómetros cuadrados) colocada en un extremo de su parte inferior, la cual escanea la superficie de la muestra. A medida que la punta se acerca a la superficie y hace contacto con ella, el portapuntas se curva. Para mantener constante esta posición, el portapuntas sube o baja por medio de un cristal piezo-eléctrico. La luz proveniente de un láser se dirige a la superficie reflectiva del portapuntas (que se comporta como espejo gracias a una cubierta de oro con la cual es preparada). La luz es deflectada y detectada por medio de un fotodiodo, registrando cualquier inclinación del portapuntas. Por medio de la gráfica del haz deflectado contra la posición de la punta sobre la superficie de la muestra se obtienen los valles y montañas que constituyen la topografía de la superficie de la muestra.

La interacción entre la punta y la muestra puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes: en el modo de contacto y en el modo dinámico (tapping). En el modo de contacto la punta y la muestra permanecen siempre en contacto durante el escaneo. Con esta configuración se puede lograr una máxima resolución, pero se sugiere su uso para el caso de muestras que resistan el contacto continuo (especie de rasgado) de la punta. En el modo dinámico, el portamuestras oscila a su frecuencia de resonancia (cientos de kilohertz)

y se coloca sobre la superficie de la muestra, de tal manera que sólo le da golpecitos por una fracción de tiempo pequeña.

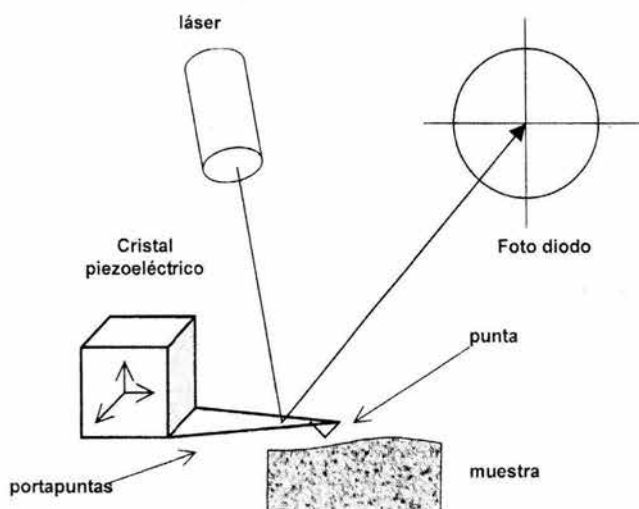


Figura 4.6. Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica

A través de las observaciones realizadas con el microscopio de fuerza atómica se trata de explicar la relación que se presenta entre el aumento en la dureza del material y la absorción de hidrógeno y la posterior formación de hidruros en la superficie de éste.

CAPÍTULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las muestras utilizadas en los experimentos y su preparación antes de ser sometidas a cualquier proceso. Por otro lado, también se describen los dispositivos usados para el tratamiento térmico de las muestras, así como para el análisis de las mismas.

5.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para este estudio se utilizaron muestras comerciales de Ti y de Ti-6Al-4V, ambas fabricadas por *Goodfellow*.

El fabricante indica que las muestras de Ti tienen una pureza de 99.6%, presentando algunas impurezas de Al, Cr, Mn, Ni y V en 500 ppm. Este material se adquiere en forma de tubo de 9.5 mm de diámetro y cuenta con un proceso térmico previo que consiste en un recocido en argón a 675°C.

Las muestras de Ti-6Al-4V presentan como principal impureza el oxígeno, en 650 ppm, tal como lo indica el fabricante. Este material también se compra en forma de tubo de 10 mm de diámetro.

El proceso de preparación de las muestras consiste primeramente en cortar los tubos de Ti y Ti-6Al-4V en pequeños cilindros de aproximadamente 10 mm de alto. Posteriormente éstos se lijan usando lijas de agua del número 400, 500, 600, 1200 y 4000, usando agua como lubricante. Por último se pulen sobre un paño *Microcloth* de *Buehler LTD* colocado sobre una cama giratoria usando pasta de diamante de 3 μ m, 1 μ m y 0.5 μ m de tamaño de grano, y alcohol etílico como lubricante. El material se considera listo para cualquier proceso posterior si al observarlo con el microscopio óptico no muestran imperfecciones.

5.2 OXIDACIÓN E HIDROGENACIÓN DE LAS MUESTRAS

Una vez finalizado el proceso de pulido, es necesario cuantificar las concentraciones de hidrógeno y oxígeno presentes en el material, lo cual se realiza utilizando las técnicas de origen nuclear ERDA y RBS, respectivamente.

Después de caracterizar las muestras, éstas se disponen en parejas de Ti y Ti-6Al-4V, que se someten al proceso de hidrogenación en un horno de atmósfera positiva que será descrito más adelante. Tal proceso consiste en calentar a cada pareja de metales a diferente temperatura, permaneciendo en contacto con una atmósfera de 50% de hidrógeno y 50% de argón, con un flujo de 50 cm³/min para cada gas, durante dos horas.

Como se ha mencionado, una de las maneras de modificar la estructura del Ti y del Ti-6Al-4V es mediante procesos térmicos; por esta razón se decidió tomar como variable a la temperatura interior del horno a la cual se realizaron los experimentos de hidrogenación,

y así estudiar la relación entre la absorción del hidrógeno y la temperatura del proceso. Dicha temperatura varió entre 150°C y 750°C, tal como lo muestra la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Temperaturas de las parejas formadas por muestras de Ti y Ti-6Al-4V.

Grupo	Temperatura de absorción (°C)	Muestras	
1	150	Ti	126
		Ti-6Al-4V	131
2	300	Ti	108
		Ti-6Al-4V	113
3	450	Ti	110
		Ti-6Al-4V	129
4	500	Ti	140
		Ti-6Al-4V	143
5	550	Ti	142
		Ti-6Al-4V	145
6	600	Ti	122
		Ti-6Al-4V	123
7	650	Ti	144
		Ti-6Al-4V	151
8	750	Ti	98
		Ti-6Al-4V	95

Una vez transcurridas las dos horas y finalizada la hidrogenación, se apaga el horno y se sigue un proceso de enfriamiento lento de las muestras hasta que alcanzan la temperatura ambiente. Es importante mencionar que durante el enfriamiento continúa el mismo flujo de gas que se tenía anteriormente (50% H₂, 50% Ar).

Posterior al proceso de hidrogenación se realizan diversos estudios que a continuación se mencionan:

- ERDA: se utiliza para obtener la cantidad de hidrógeno absorbida durante el proceso térmico.

- **Difracción de rayos X:** a través de ella es posible conocer las diferentes fases cristalinas presentes en la muestra, como óxidos y algunos hidruros formados en el Ti y en el Ti-6Al-4V, además da información de la estructura cristalina del material.
- **RBS:** proporciona la concentración de oxígeno en el Ti y en el Ti-6Al-4V después del proceso térmico al que fueron sometidos.
- **Microscopías óptica, electrónica de barrido y de fuerza atómica:** son de gran ayuda al estudiar la microestructura y la morfología de los materiales.
- **Estudios de microdureza:** sirve para conocer las modificaciones en las propiedades mecánicas de los materiales después de ser sometidos a procesos de hidrogenación.

5.2.1 HORNO

El sistema utilizado para realizar los procesos térmicos en las muestras es un horno marca Thermolyne 79300. Como se muestra en la figura 5.1, éste consiste en un tubo de cuarzo de 3.85 cm de diámetro interno y 115 cm de largo que se coloca dentro de un horno que calienta a los gases que circulan a través de él. El tubo presenta una conexión de metal desmontable, a través de la cual se introducen y se retiran las muestras. El sistema permite utilizar un solo tipo de gas o bien una combinación de ellos, con la posibilidad de usar diferentes flujos para cada uno. En la parte central del tubo se colocan las muestras a las que se les aplica el tratamiento térmico, las cuales se encuentran a presión atmosférica ya que el material del tubo no permite realizar vacío, por este motivo se le llama horno de atmósfera positiva.

El tipo de tratamiento al que fue sometida cada muestra se describió en la sección 5.2.

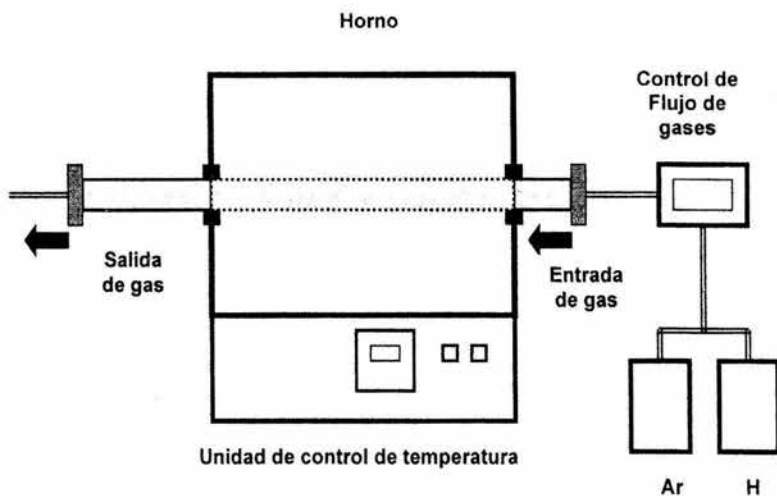


Figura 5.1 Esquema del horno de atmósfera positiva utilizado para realizar la hidrogenación de las muestras de Ti y de Ti-6Al-4V

5.3 ANÁLISIS DE MUESTRAS DE Ti Y Ti-6Al-4V UTILIZANDO RBS Y ERDA

El análisis de las muestras de Ti y Ti-6Al-4V por medio de las técnicas de origen nuclear RBS y ERDA se llevaron a cabo en el acelerador tipo Pelletron del Instituto de Física de la UNAM.

5.3.1 ACELERADOR PELLETRON

El acelerador Pelletron modelo 9SDH-2 de *National Electrostatics Corporation* es un acelerador *tandem* de 3 MV que puede entregar 300 μA en la terminal [SCHJ1987].

El acelerador se halla dentro de un tanque metálico y está inmerso en una atmósfera de hexafluoruro de azufre (SF_6) que le permite alcanzar grandes diferencias de potencial sin

correr el peligro de que se produzcan descargas (véase Fig. 5.2). Consiste en una estructura de alto voltaje, un sistema equipado con cadenas tipo cápsulas (pellets) que conducen la carga a la terminal donde se produce el alto voltaje y un tubo al vacío donde se lleva a cabo la aceleración de los iones, la cual se presenta en dos etapas

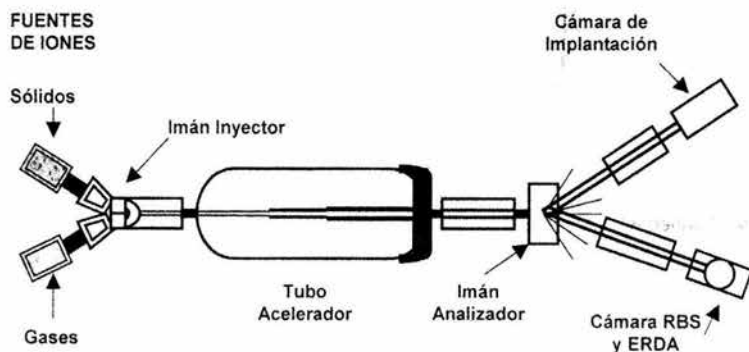


Figura 5.2. Esquema del Acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM.

El principio básico de operación del Pelletron se da de la siguiente manera [NECCORP]. El haz (de casi cualquier elemento y con energías de hasta 20 MeV [ADEE2000]) se produce en una fuente de iones donde éstos experimentan una preaceleración a energías que están entre 40 keV y 80 keV antes de introducirse al acelerador. Una vez preacelerado, el haz es inyectado por medio de un imán inyector en la sección de baja energía del acelerador (lado izquierdo de la Fig. 5.3), donde los iones negativos se aceleran debido a la presencia del generador de alto voltaje. Dentro de la terminal de alto voltaje, cargada positivamente, los iones entran a un dispositivo llamado *stripper* donde son despojados de dos o más electrones, convirtiéndose en iones positivos. Al momento en que estos iones

salen del *stripper* son repelidos por la terminal de alto voltaje y entran a la segunda etapa de aceleración (lado derecho de la Fig. 5.3). Debido a esta doble aceleración es posible obtener altas energías para los iones.

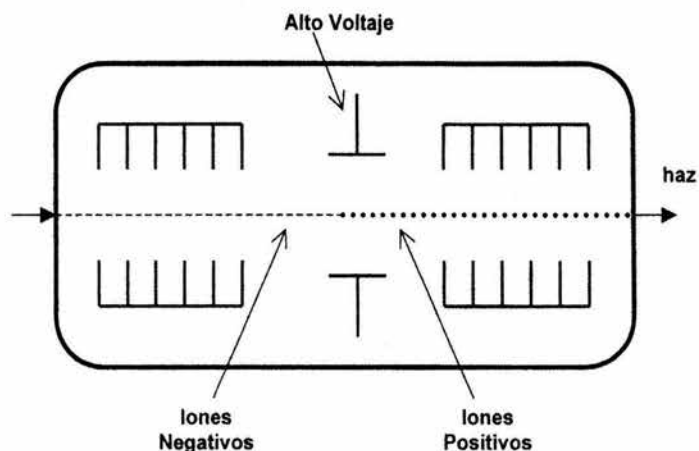


Figura 5.3. Vista esquemática de la sección de alto voltaje y el *stripper* del acelerador Pelletron.

El Pelletron está equipado con dos fuentes de iones que se localizan a $+30^\circ$ y -30° con respecto a la dirección del haz [OLIA1997]. Las características de cada una de ellas son las siguientes:

- a) **SNICS** (Fuente de iones secundarios producidos por erosión iónica debida al Cesio) que produce iones negativos. En esta fuente, parte del vapor de cesio que proviene de un horno de cesio colocado dentro de un espacio cerrado entre un cátodo refrigerado y una superficie caliente que sirve como ionizador, es condensado en la parte frontal del cátodo, mientras que otra porción de vapor es ionizada por la superficie caliente. El cesio ionizado es acelerado hacia el cátodo, el cual mediante una erosión iónica sacará

del material partículas neutras o positivas, que a su paso por la capa de cesio condensado atraparán electrones, produciendo iones negativos.

- b) Fuente de radiofrecuencia (*NEC Alphasross*), la cual produce iones positivos. Su funcionamiento se centra en verter un gas o una mezcla de gases en una botella de cuarzo, para que un oscilador de radiofrecuencia conectado a la botella disocie el gas. Una diferencia de potencial de entre 2-6 kV empuja a los iones fuera de la cámara produciendo un haz continuo. Para producir un haz negativo, el haz positivo es inyectado a un intercambiador de carga de rubidio.

El acelerador cuenta con cuatro líneas de análisis para diferentes usos; sin embargo las líneas más utilizadas se localizan a $+15^\circ$ y -15° con respecto a la dirección del haz (véase Fig. 5.2). Una de ellas se utiliza para realizar análisis de materiales por medio de las técnicas RBS, NRA, PIXE, ERDA, canalización, etc.; mientras que la segunda se usa para la implantación de iones.

5.3.2 CÁMARAS DE ANÁLISIS

Los experimentos RBS y ERDA se realizan en la cámara que se encuentra a -15° respecto a la dirección del haz. Ya que ambas técnicas de origen nuclear se llevan a cabo en la misma cámara, primero se hará una descripción general de ella y más adelante se mencionarán las diferencias en la geometría de la muestra y de los detectores para cada técnica.

Los elementos que constituyen la cámara de análisis donde se llevaron a cabo los experimentos son los siguientes: detector, sistema electrónico asociado al detector, sistema de vacío asociado a la cámara, colimador del haz y portamuestras.

Las señales producidas por el detector son amplificadas en el sistema electrónico del detector formado por el preamplificador y el amplificador, para ser enviadas posteriormente a un analizador multicanal y a una computadora, donde se forman los espectros RBS y ERDA de la muestras.

El portamuestras tiene capacidad para albergar hasta cinco muestras de las dimensiones de los materiales con los que se trabaja en este estudio. Presenta la posibilidad de moverse en tres direcciones gracias a la ayuda de un goniómetro, lo cual permite que el material pueda analizarse en distintas posiciones. Este movimiento puede realizarse de forma manual directamente en la cámara o de manera automatizada desde una computadora localizada en la consola de control.

El portamuestras también cuenta con un dispositivo que permite retirarlo sin perder el vacío de la cámara. Este dispositivo consiste en una pequeña cámara donde se aloja el portamuestras, el cual se cierra por medio de una válvula, de tal manera que queda aislada de la cámara de experimentación. Mientras permanece en esta camarita se corta el vacío en esta parte del sistema y se retira el portamuestras por la parte superior de la cámara principal. Para regresar el portamuestras a la cámara de experimentación se sigue el proceso anterior pero de manera inversa, cuidando que se alcance el vacío de todo el sistema antes de abrir la válvula que comunica las dos cámaras. La gran ventaja de este sistema es el ahorro de tiempo que se logra durante los análisis, ya que no es necesario restaurar el vacío en la cámara de experimentación.

Dentro de la cámara, tanto el portamuestras como el detector o detectores pueden colocarse con distintas geometrías, lo cual permite realizar diferentes espectrometrías, tales como RBS y ERDA.

CÁMARA RBS

Tal como se muestra en la figura 5.4, el portamuestras se localiza en dirección perpendicular al haz. Después de ser retrodispersadas, las partículas alfa son detectadas a un ángulo de 167° por medio de un detector de barrera superficial.

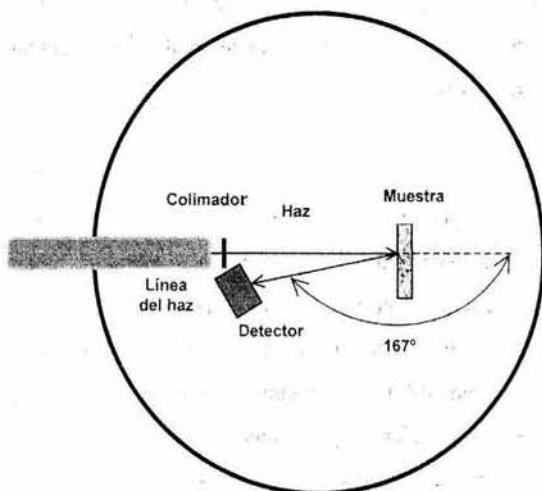


Figura 5.4. Cámara de análisis utilizada para la espectroscopia RBS

CÁMARA ERDA

La disposición de los elementos dentro de la cámara ERDA se puede observar en la figura 5.5. El portamuestras se sitúa a 15° respecto a la dirección del haz. El detector de barrera superficial utilizado para la espectroscopia ERDA y localizado a 30° respecto a la dirección de haz recibe sólo las partículas que son dispersadas por la muestra y que logran atravesar el absorbedor de mylar de $12\ \mu\text{m}$ localizado frente a él. Debido a las características del absorbedor y de la energía de incidencia del haz, el detector sólo recibe partículas de hidrógeno. Otro detector de barrera superficial se sitúa a 120° respecto a la dirección de haz y recibe las partículas retrodispersadas de la muestra. Debido a que se utilizan dos detectores, es necesario utilizar un sistema multiplexor conectado al sistema multicanal, que permite obtener los espectros provenientes de los detectores de manera simultánea.

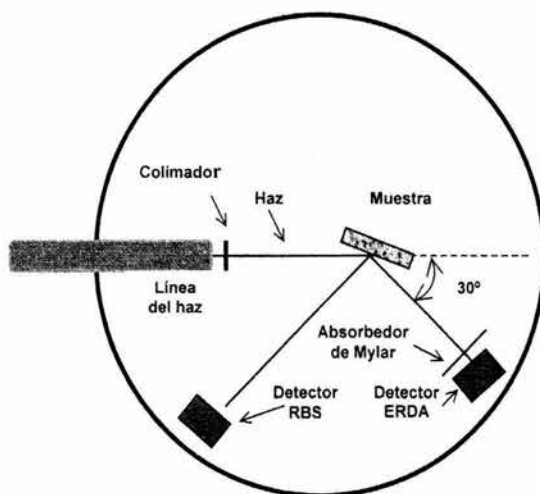


Figura 5.5. Cámara de análisis utilizada para la espectroscopia ERDA

5.3.3 DETECTORES DE ESTADO SÓLIDO

Los detectores de radiación [KNOG1989] son un medio utilizado para caracterizar y cuantificar la radiación que proviene de las interacciones que se producen entre el proyectil y los átomos del material que se estudia.

Se puede pensar que un detector es una caja negra en la cual entran partículas o radiación que provienen de la muestra, se producen interacciones de ionización o excitación y se obtiene una carga libre que más tarde será colectada para formar una señal eléctrica. El tipo de detector varía dependiendo de la radiación incidente. Los detectores de estado sólido se utilizan para detectar partículas.

Una de las propiedades más importantes que se busca en un detector es que tenga buena resolución en la detección, lo cual se logra con la producción de un gran número de cargas libres. En la actualidad, esta característica sólo se ha conseguido con el uso de materiales semiconductores, como el silicio y el germanio.

En un material semiconductor, la separación entre las bandas de valencia y de conducción es pequeña, por lo que resulta fácil llevar a un electrón desde la primera hasta la segunda, teniendo la posibilidad de conducir una corriente eléctrica. Ya que los átomos pueden ser excitados térmicamente o por el paso de una partícula cargada incidente, es posible ionizar al átomo y provocar la liberación de un electrón, creando una vacante (u hoyo), por esta razón se pueden considerar dos tipos de portadores de carga: el electrón y el hoyo. Cuando estas cargas se mueven a través de un campo eléctrico se produce un pulso.

La energía promedio necesaria para producir un par electrón-hoyo se le conoce como energía de ionización. Esta energía resulta ser muy baja en los detectores de semiconductor, provocando que la producción de cargas libres aumente considerablemente, lo cual representa una gran ventaja pues, como se ha dicho, beneficia la resolución en

energía del detector de la siguiente forma. Para un detector con energía alta, el límite de la resolución depende de las fluctuaciones estadísticas en el número de cargas libres por pulso, que se hacen cada vez menores a medida que estas cargas aumentan. Para energías bajas, la resolución está limitada por el ruido electrónico en el preamplificador, por lo que la gran cantidad de cargas por pulso mejora la razón señal/ruido.

En un semiconductor puro, la densidad de electrones n es igual a la densidad de hoyos p ; sin embargo, no es posible utilizar este tipo de semiconductor como detector de partículas por la aparición de una corriente de fuga. La mejor manera de reducir esta corriente es formar un contacto de bloqueo usando una unión semiconductor $n-p$. Esta se forma agregando impurezas al material, las cuales pueden ser impurezas donadoras si donan un electrón, aumentando de esta manera la posibilidad de tener un portador de carga negativo, o bien impurezas aceptoras si reciben un electrón, creándose un hoyo.

Con las uniones $n-p$ los electrones se difunden en la materia tipo p y los hoyos en la de tipo n , formándose un espacio con carga negativa en el lado p y un espacio con carga positiva en el lado n de la unión. Estos se difundirán hasta que ya no haya espacio para acumular más carga, disminuyendo la corriente de fuga y apareciendo una región de agotamiento dentro de los espacios de carga, que resulta de mucha utilidad para la detección de la radiación.

Las corrientes obtenidas al utilizar uniones $n-p$ como detectores son tan pequeñas que resulta necesario aumentar el tamaño de la región de agotamiento o capa activa del detector, ya que en esta zona se produce una neutralidad de carga y toda la carga libre que aparezca se deberá a la radiación incidente. El aumento de la capa activa del detector se realiza utilizando un voltaje externo llamado voltaje de polarización inverso.

Existen varios tipos de detectores de estado sólido que se diferencian en la fabricación del contacto de bloqueo. Algunos de los detectores más comunes son: de unión difundida, de barrera superficial, de capas implantadas iónicamente, etc.

El diagrama de un detector de barrera superficial se muestra en la figura 5.6.

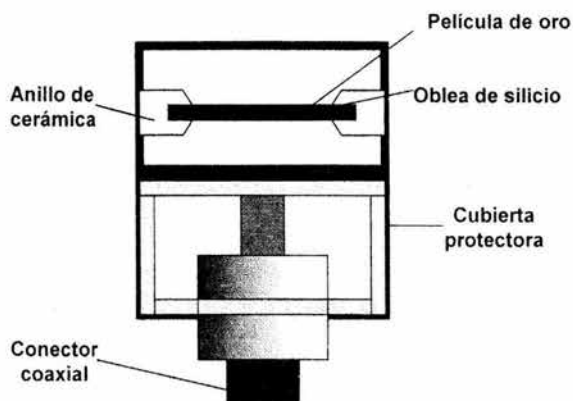


Figura 5.6. Vista esquemática de un detector de barrera superficial

5.3.4 EXPERIMENTO RBS

El análisis RBS para obtener las concentraciones de oxígeno en las muestras de Ti y Ti-6Al-4V se realizó en el acelerador tipo Pelletron del Instituto de Física de la UNAM siguiendo la geometría mostrada en la sección 5.3.2. La energía típica al realizar un análisis con RBS es del orden de 2 MeV; sin embargo con esta energía es imposible cuantificar el oxígeno que se encuentra en la matriz del titanio, pues como se ha mencionado, la sección eficaz del oxígeno es menor que la del titanio provocando que la resolución en masa sea pobre. Ante esta situación fue necesario aumentar la energía de bombardeo para incrementar la sección eficaz del oxígeno [LIUJ1991, WATM1996, PATB1998]. Se optó por utilizar la resonancia $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ cercana a los 6.6 MeV [TESJ1995-Ap.7-] ya que

$\sigma/\sigma_R \approx 80$ (con σ_R la sección de Rutherford del oxígeno) [CHEH1993], lo cual facilitaba el estudio .

El estudio de los materiales Ti y Ti-6Al-4V se realizó usando partículas α de 6.585 MeV, energía a la cual se encontró el punto máximo de la resonancia del oxígeno, con un ángulo de incidencia normal a la muestra. Se utilizó un haz colimado de 1mm de diámetro con una corriente de 50 nA y una carga de 30 μ C. Las partículas fueron detectadas a un ángulo de retrodispersión de 167° (véase Fig. 5.4), usando un detector de barrera superficial OXFORD 50-11, colocado a una distancia de 12 cm de la muestra, con un ángulo sólido $\Omega = 3$ msr.

Los espectros se analizaron con el programa SIMNRA [MAYM1997, MAYM1999], el cual presenta la gran ventaja de poder incorporar a sus archivos secciones No Rutherford, que para este caso eran necesarias. La calibración de la energía se realizó directamente con la resonancia del oxígeno y se corroboró utilizando una fuente triple. Esta calibración, así como los parámetros experimentales tales como el tipo de proyectil, su energía, los ángulos de incidencia y de detección de las partículas, el ángulo sólido del detector y la sección No Rutherford del oxígeno para la energía de bombardeo se introducen en un archivo SIMNRA.

El programa SIMNRA calcula y simula espectros RBS usando como base una propuesta elemental del material, la calibración y los parámetros experimentales proporcionados, obteniéndose un espectro RBS teórico. Este se compara con el experimental, refinándose paulatinamente la composición propuesta hasta que los espectros teórico y experimental alcanzan la máxima similitud. La composición del material se considera que ha sido determinada cuando se llega a este punto.

5.3.5 EXPERIMENTO ERDA

El estudio de hidrógeno en las muestras de Ti y Ti-6Al-4V también se realizó usando el acelerador tipo Pelletron del Instituto de Física y la geometría mostrada en la sección 5.3.3. Para llevar a cabo el análisis se utilizó un haz colimado de 1 mm de diámetro de partículas α a una energía de 3 MeV. La corriente del haz fue de 50 nA, mientras que la carga colectada fue de 30 μ C. Fue necesario colocar un absorbedor de mylar de 12 μ m frente al detector ERDA para impedir el paso de partículas más pesadas que el hidrógeno. La muestra se colocó a 15° con respecto a la dirección del haz, mientras que los detectores ERDA y RBS se fijaron en una dirección de 30° y 120°, respectivamente, respecto a la dirección del haz, y a una distancia de la muestra de 8 cm y 9.2 cm, respectivamente, como se muestra en la Fig. 5.5. Es importante mencionar que la técnica ERDA es muy sensible ante pequeños cambios en la geometría tanto de la muestra como de los detectores. Como se muestra en la figura 5.5, el haz entra en la muestra con un ángulo rasante, pero si este ángulo se modifica, entonces los iones se dispersarán en ángulos diferentes a los esperados y se obtendrán resultados erróneos; lo mismo sucede cuando los detectores están ligeramente fuera de la geometría preestablecida. Ya que lo que se busca es realizar una comparación entre las concentraciones de hidrógeno en las muestras, es necesario cuidar que tanto la muestra como los detectores siempre se encuentren en la misma posición para poder garantizar los resultados.

Para obtener la calibración y a manera de referencia para el hidrógeno, se realizó un análisis ERDA previo a una muestra de Kapton ($C_{22}H_{10}O_5N_2$) [CHEM1999] de 134 μ m de espesor.

Los espectros ERDA se registraron por medio de un detector de barrera superficial Canberra 50-11-300, con un ángulo sólido $\Omega=7.8$ msr; mientras que para los espectros RBS se utilizó un detector de barrera superficial OXFORD 50-11, con un ángulo sólido $\Omega=5.9$ msr. El espectro RBS permite obtener la concentración de aquellos elementos no

detectados por medio de ERDA, como es el caso de Ti, V, Al y O, y una vez establecida su composición, es posible obtener la concentración del H en los espectros ERDA.

Ambos espectros fueron analizados utilizando el programa SIMNRA. Para el caso de RBS, el análisis se realiza de manera análoga al de la sección 5.3.4. Para realizar el análisis ERDA, además de los parámetros experimentales y de calibración que deben introducirse, es necesario tomar en cuenta factores relacionados con la geometría que se tiene en la cámara durante los procesos de la detección, como lo son el tamaño y la forma del haz, el diámetro y la forma del detector y la distancia de éste a la muestra; sin olvidar las características del absorbedor como su composición química y su espesor. Estos factores permiten realizar ajustes más finos entre el espectro teórico y el experimental.

5.4 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE Ti Y Ti-6Al-4V UTILIZANDO EL MICRODURÍMETRO.

El microdurímetro es un aparato que permite medir de manera indirecta la dureza de un material. Debido a que en este trabajo se utiliza la técnica Vickers para obtener la microdureza de las muestras, es necesario usar un microscopio para medir el tamaño de la indentación producida al aplicar un peso definido sobre una muestra.

Se realizaron medidas de dureza a todas las muestras del estudio con el objeto de analizar la posible relación entre el hidrógeno absorbido y la dureza del material, utilizando un microdurímetro marca MATSUZAWA, modelo MHT2. Las indentaciones se realizaron aplicando cinco pesos diferentes a los metales, que fueron 25gf, 50gf, 100gf, 200gf y 300gf, con un tiempo de indentación de 15 segundos. La conversión entre el tamaño de las diagonales de la indentación y la microdureza Vickers se llevó a cabo usando las tablas del manual del microdurímetro [MATSMHT2] que surgen de la ecuación 4.11.

5.5 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE Ti Y Ti-6Al-4V UTILIZANDO LOS MICROSCOPIOS ÓPTICO Y ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

Una vez hidrogenadas, las muestras fueron analizadas con un microscopio óptico marca OLYMPUS, modelo BO71. Las ampliaciones utilizadas fueron 50×, 100×, 200× y 500×. Por otro lado, se usaron los microscopios de barrido electrónico JEOL JSMS200 y de bajo vacío LV5600, para obtener el tamaño de grano y observar la superficie de las mismas.

5.6 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE Ti Y Ti-6Al-4V UTILIZANDO DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Como se mencionó en el capítulo 4, los estudios de Difracción de rayos X proporcionan información tanto de la estructura cristalina de los materiales como de los compuestos que se puedan formar en ellos. Este último punto resultó de gran ayuda al realizar los análisis de los espectros obtenidos a partir de las espectroscopías ERDA y RBS, pues se conoció de antemano la estequiometría de los óxidos (TiO_2) e hidruros (TiH_2) formados en el Ti y el Ti-6Al-4V.

Después de ser hidrogenadas, las muestras de Ti y Ti-6Al-4V fueron analizadas en el Instituto de Investigación de Materiales (UNAM) por medio del método de polvos, utilizando la técnica de difracción convencional. Los estudios se realizaron con un difractómetro marca Bruker-axs, modelo D-8ADVANCE, con rayos X de longitud de onda $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ producto de la línea $k_{\alpha 1}$ del Cu. El voltaje aplicado al acelerador del tubo fue de 35 kV, mientras que la corriente de electrones sobre el blanco de Cu fue de 30 mA.

5.7 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE Ti Y Ti-6Al-4V UTILIZANDO EL MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA.

Para obtener la topografía de las muestras se utilizó el microscopio de fuerza atómica JSPM-4210 marca JEOL, del Instituto de Física de la UNAM. Las medidas se llevaron a cabo en el modo de contacto utilizando portapuntas triangulares de silicio recubiertas con aluminio marca MikroMasch, cuya punta presenta una constante de fuerza típica de 2.0 N/m. En el modo de contacto, la superficie de la muestra se escanea con la punta de manera constante, permaneciendo ésta siempre en contacto con la superficie.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

A lo largo del trabajo, cada muestra se denotará por medio de una clave formada por el nombre del material del cual están compuestas seguido por la temperatura a la cual fueron hidrogenadas, también llamada temperatura de hidrogenación. Por ejemplo, la muestra TiAlV-600, se refiere a la muestra compuesta por la aleación Ti-6Al-4V e hidrogenada a 600°C; mientras que la muestra Ti-150 denota a la muestra de Ti hidrogenada a 150°C.

Antes de cualquier tratamiento térmico, todas las muestras de Ti y de la aleación Ti-6Al-4V presentan un color plateado brillante producto del proceso de pulido a espejo y posterior lavado con ultrasonido. Este aspecto de las muestras se ve modificado después de que han sido sometidas a los procesos de oxidación e hidrogenación, adquiriendo diferentes coloraciones dependiendo del grado de oxidación del material [FUKT1980]. Algunas

muestras, como el Ti-450 y el Ti-550, presentan islas de color, lo que hace suponer que su oxidación no fue uniforme.

Para caracterizar la estructura de la muestra testigo de Ti y de la aleación Ti-6Al-4V, se realizó un estudio metalográfico en ambos materiales. El estudio consistió en atacar las muestras con diferentes reactivos encargados de revelar la estructura de cada metal. El ataque para el Ti se hizo al sumergir la muestra en una mezcla de 85 ml de H₂O, 10 ml de HF y 5 ml de HNO₃ durante 15 segundos. Una vez transcurrido este tiempo, ésta se lavó con agua y alcohol, y posteriormente fue secada. La fase α y β de la aleación Ti-6Al-4V se reveló al sumergir las muestras en una mezcla de 45 ml de H₂O, 45 ml de HNO₃ y 10 ml de HF durante 15 segundos. Posteriormente se siguió el mismo procedimiento de lavado y secado que para el Ti. La estructura de cada material se observó utilizando microscopía óptica y electrónica de barrido.

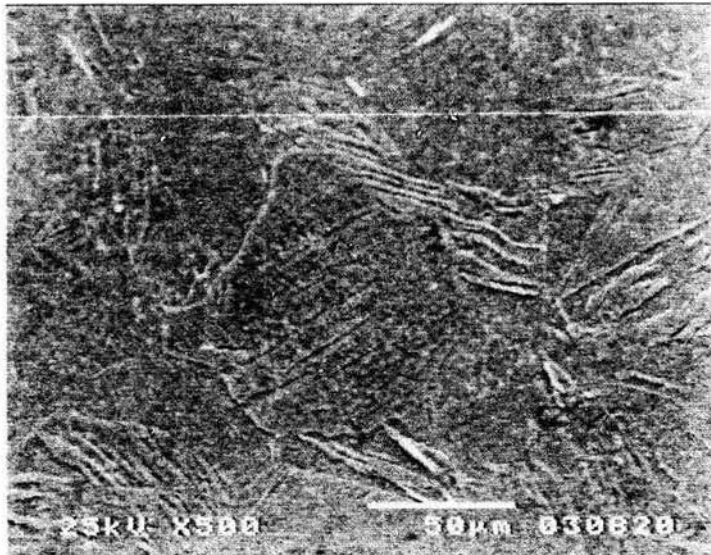


Figura 6.1 Micrografía SEM de una muestra de Ti testigo. Se observan los granos que corresponden a la fase α del Ti, así como bandas paralelas en diversas direcciones.

Las imágenes SEM de la muestra de Ti testigo muestran granos que corresponden a la fase α , del orden de 50 μm a 100 μm . En el material también se observan bandas paralelas en diferentes direcciones que atraviesan la mayoría de los granos (véase figura 6.1.) Utilizando el microscopio óptico a una amplificación de 125 \times , se observa en la figura 6.2 que estas bandas se forman a lo largo del material. En esta figura también es posible ver granos de diferente tamaño.

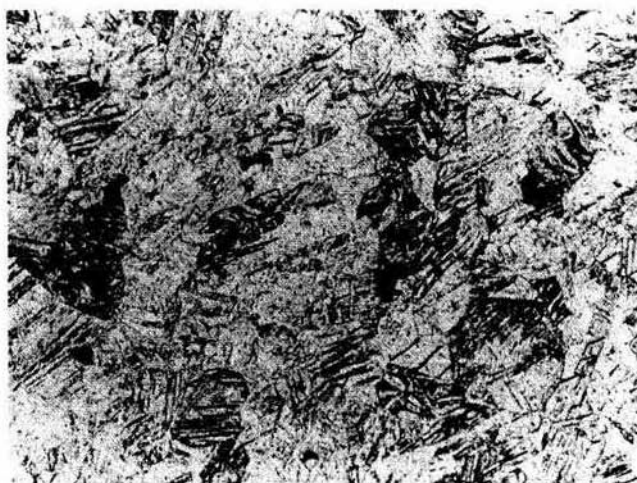


Figura 6.2 Fotografía de una muestra de Ti testigo realizada con microscopio óptico a una amplificación de 125 \times . Es posible observar los granos del material y las bandas paralelas sobre los granos.

Las imágenes SEM de la muestra del Ti-6Al-4V testigo muestran granos del orden de 5 a 10 μm . Se observan zonas oscuras que corresponden a la fase α del material compuesta por Ti y Al y algunas franjas claras que corresponden a la fase β compuestas por Ti y V, tal como se aprecia en la figura 6.3. Las señales producidas por estas dos fases se pueden apreciar en los estudios realizados con XRD.

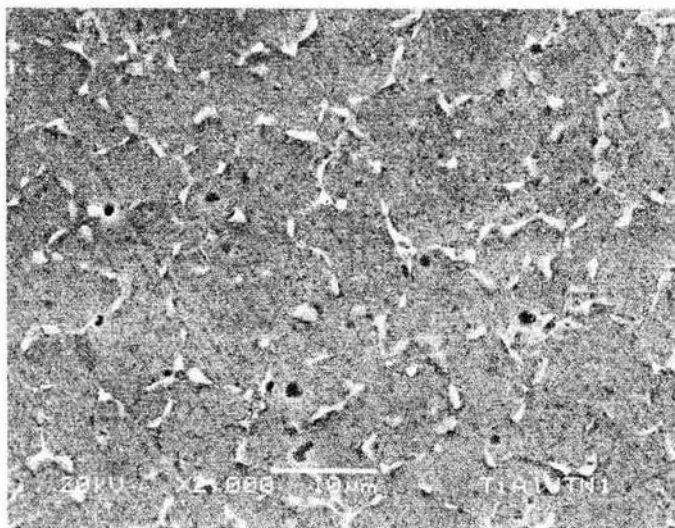


Figura 6.3. Micrografía SEM de una muestra de Ti-6Al-4V testigo (lote nuevo). Las zonas oscuras corresponden a la fase α del material, mientras que las pocas zonas claras corresponden a la fase β . En muestras con la cantidad adecuada de V, la fase β debería rodear a la fase α para formar el grano.

Resulta oportuno aclarar que la estructura del Ti-6Al-4V observada en la figura 6.3 no es la típica estructura de esta aleación presentada en la literatura, que se caracteriza por zonas oscuras correspondientes a la fase α , rodeadas por una zona clara que corresponde a la fase β . En la figura 6.4 se observa la micrografía de una muestra de Ti-6Al-4V utilizando el mismo proceso metalográfico que el de las anteriores muestras, con el mismo trabajo de pulido; es decir, ésta se preparó bajo las mismas condiciones que todas las muestras de Ti-6Al-4V utilizadas en este trabajo; sin embargo la estructura es diferente. En la figura 6.4 se observan las fases α y β que conforman el material, pero la fase β (zona clara) está mejor definida. La única diferencia entre ambas muestras es que estas últimas (véase figura 6.4) fueron adquiridas a Goodfellow tres años antes que aquellas con las cuales se realizó este trabajo (véase figura 6.3).

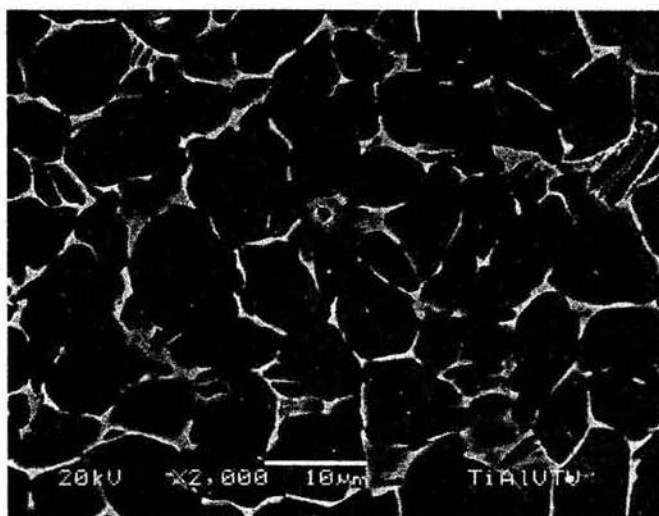


Figura 6.4. Micrografía SEM de una muestra de Ti-6Al-4V testigo (lote viejo). Es posible observar que la fase β de la aleación rodea a la fase α , formando los granos del material.

Se pensó que esta diferencia en la estructura de las muestras de Ti-6Al-4V se debía a la falta de algún proceso térmico previo por parte del proveedor, por esta razón se sometió a una de las muestras del lote nuevo (así se denominarán a las muestras de Ti-6Al-4V cuya fase β está incompleta y que fueron utilizadas en este trabajo) al siguiente proceso de tratamiento térmico. La muestra se calentó en una atmósfera de Ar a 600°C durante dos horas, y se enfrió lentamente. Una vez finalizado este proceso y después de ser pulida nuevamente, la muestra fue sometida al proceso de metalografía para revelar su estructura, mismo que se usó para las demás muestras de la aleación, y posteriormente fue observada con microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran que este proceso térmico no produjo cambio alguno en la estructura de la aleación; a partir de lo cual se concluyó que existe una diferencia notable entre los materiales comprados en diferentes fechas. De lo que se tiene certeza, es que todas las muestras utilizadas en este estudio pertenecen al mismo lote de material con la fase β incompleta.

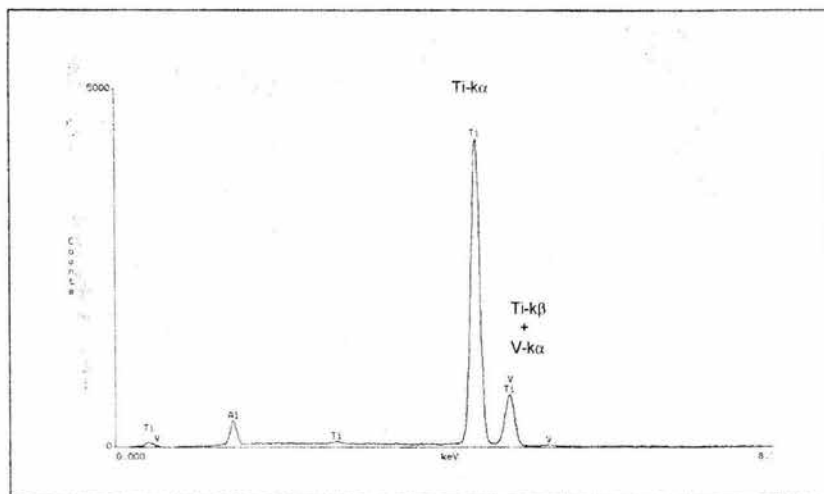


Figura 6.5. Espectro EDX de la fase β de una muestra testigo de Ti-6Al-4V correspondiente al lote nuevo. En el espectro se observan los picos del Ti k_{α} , y del Ti k_{β} encimado con el V k_{α} .

Una vez que se tenían indicios de que las muestras de Ti-6Al-4V del lote nuevo contenían menor proporción de fase β , y como consecuencia menor cantidad de V (se recuerda que la fase β del Ti-6Al-4V está formada predominantemente por Ti y V), se prosiguió a comparar las cantidades de V que contenían las muestras de Ti-6Al-4V del lote nuevo y lote viejo (muestras de Ti-6Al-4V con mayor cantidad de fase β), mediante un estudio EDX (Energy Dispersive X-ray Microanalysis) en la zona correspondiente a la fase β , utilizando para tal motivo el microscopio de barrido electrónico de bajo vacío del Instituto de Física de la UNAM. La técnica EDX consiste en hacer incidir electrones sobre la muestra para ionizarla, y detectar los fotones de rayos X producidos por los átomos al desexcitarse. Mediante este estudio es posible obtener el análisis elemental de la muestra, pues la energía del fotón emitido es característica del átomo sobre el cual inciden los electrones. De esta manera se puede comparar la cantidad de V presente en las muestras de aleación Ti-6Al-4V, tanto del lote nuevo como del viejo, y saber si se cuenta con dos

materiales distintos. Un problema que se presenta durante el análisis con EDX es la interferencia entre algunas líneas de emisión, en particular entre el pico de la línea K_{β} del Ti y la línea K_{α} del V, que son justamente dos de los elementos encontrados en la muestra. Sin embargo, existen correcciones que se hacen para obtener el área correcta debajo de cada pico. En la figura 6.5 se observa un espectro EDX de una muestra de Ti-6Al-4V del lote nuevo, en la cual se observan los picos del Ti K_{α} , Ti K_{β} encimado con el pico del V K_{α} , además de un pico pequeño de Al. Los resultados correspondientes al número de cuentas debajo del pico del V, que se presentan en la tabla 6.1, se obtuvieron al promediar los valores corregidos del pico K_{α} del V en cinco diferentes puntos de cada material.

Tabla 6.1. Comparación entre el V contenido en los diferentes lotes de muestras de Ti-6Al-4V

Ti-6Al-4V	Área bajo el pico de V
Lote viejo	5.58×10^4
Lote nuevo	2.25×10^4

Como se aprecia en la tabla 6.1, la proporción de V presente en el material del lote viejo es más del doble que el V del lote nuevo. Este resultado concuerda con lo observado en las micrografías de las muestras testigo de la aleación del lote nuevo, donde parece haber una menor cantidad de fase β .

Por otro lado, también se observaron diferencias estructurales entre el titanio y la aleación al someter ambos materiales a tratamientos térmicos [ELID2002]. A temperaturas de hidrogenación superiores a los 550°C, el titanio empieza a sufrir pequeñas fisuras macroscópicas; pero no es sino hasta que alcanza los 750°C, que el material se fractura totalmente. Sin embargo, la aleación sólo sufre fisuras microscópicas cuando alcanza los 550°C. Lo anterior se puede explicar básicamente por dos razones. La primera se debe a que el Ti es un metal que al calentarse se expande [ENTP2001], ya que su razón de Pilling-Bedworth es mayor que uno [PILN1923, REIJ1974]; mientras que el Ti-6Al-4V, al ser una

aleación, presenta dos fases en su estructura, la fase α constituida por Ti y Al y la fase β conformada por Ti y V, y que rodea a la primera. Cuando el material se calienta, la fase β se expande, permitiendo la libre expansión de la fase α sin producir fisuras macroscópicas en la estructura del material. La segunda razón se debe a la presencia de la capa de óxido (TiO_2) que se forma de manera natural en la superficie del material. A temperaturas por debajo de los 535°C , esta capa le proporciona al Ti resistencia a la corrosión; pero cuando la temperatura supera los 535°C , la capa de óxido se vuelve quebradiza, permitiendo la entrada de átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, provocando la fractura del material. [ASKD1994, LAGD1995].

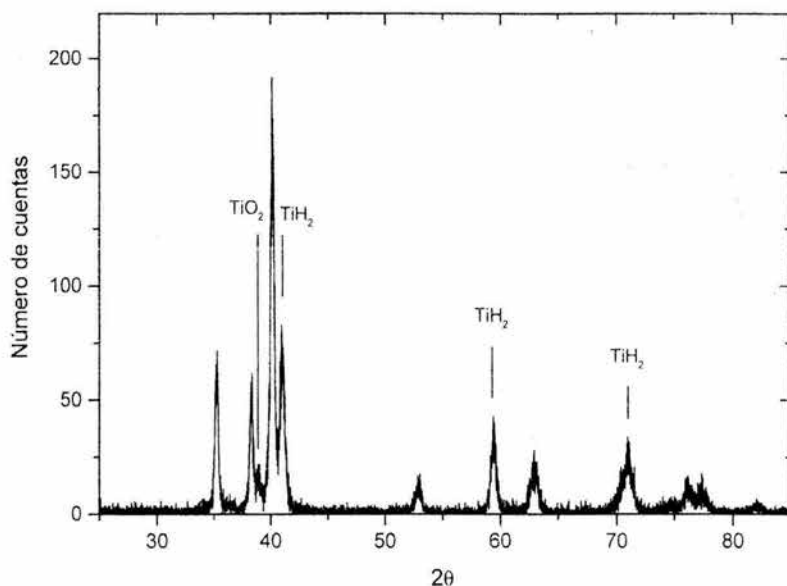


Figura 6.6. Espectro de difracción de rayos X de una muestra de Ti con una concentración de $2.95 \times 10^{22} \text{ H/cm}^3$. Se observan las tres principales líneas del TiH_2 , así como un pequeño pico de TiO_2 . Las líneas sin señalar corresponden a la estructura hcp del Ti.

El tipo de fisuras microscópicas que presentan ambos materiales y que se producen en su superficie son también consecuencia de la formación de hidruros metálicos durante el proceso de hidrogenación. Como el hidruro es menos denso que el metal, las tensiones inducidas en la estructura cristalina, causan que las partículas se fracturen, esto debido a un aumento volumétrico que sufre el cristal al llevarse a cabo la reacción para formar el hidruro [REIJ1980].

Para cuantificar las concentraciones de oxígeno e hidrógeno en las muestras se utilizaron las técnicas de origen nuclear RBS y ERDA, respectivamente; las cuales presentan una gran sensibilidad, factor indispensable para lograr obtener la pequeña concentración de oxígeno en las muestras sin procesos térmicos. Por otro lado, para obtener los tipos de hidruros y óxidos formados en los materiales, se recurrió al análisis por medio de difracción de rayos X. En las muestras con alta concentración de hidrógeno fue posible distinguir tres de las principales reflexiones de TiH_2 y en menor proporción algunas líneas de TiH en la fase γ . Estos compuestos se forman al penetrar el hidrógeno en la estructura del titanio y combinarse con éste. Por otro lado, también fue posible distinguir algunas líneas de TiO_2 en su variedad anatase. En la figura 6.6 se muestra el espectro de difracción convencional de rayos X para una muestra de titanio hidrogenada a $650^\circ C$, en el cual se observan tres líneas de TiH_2 [PD09-1997] y una de TiO_2 [PD21-1997]. Las líneas que no se señalan corresponden a la estructura hcp del Ti [PD44-1997], cuyas líneas de difracción fueron observadas en su totalidad.

6.2. RESULTADOS ERDA Y RBS

Una vez pulidas las muestras y antes de someterlas a cualquier proceso térmico, se realizaron estudios con RBS para obtener la cantidad de oxígeno presente en ellas. Los resultados reflejan la presencia de una capa superficial de TiO_2 en todas las muestras, cuya concentración varía entre $(19\pm 2)\times 10^{15}$ at/cm² y $(37\pm 3)\times 10^{15}$ at/cm². En la figura 6.7 se observa el espectro de una muestra de la aleación Ti-6Al-4V sin procesos térmicos previos, donde se aprecia la delgada capa de óxido superficial, que se debe a la oxidación natural que presentan ambos materiales a temperatura ambiente. En todos los espectros RBS se observa la presencia de un pico de carbono que se puede atribuir a una combinación de carbón orgánico, cristales de diamante producto del proceso de pulido y CO_2 adsorbido.

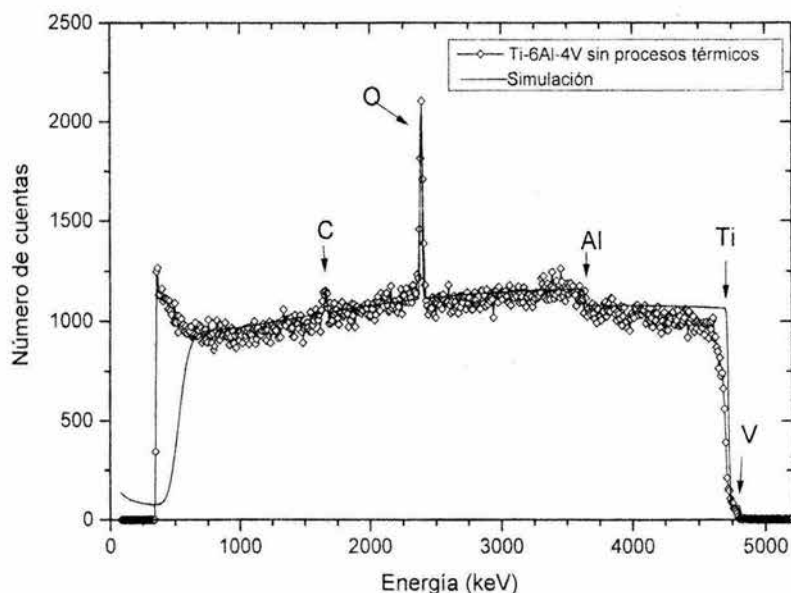


Figura 6.7. Espectro RBS de una muestra de Ti-6Al-4V sin ningún proceso térmico. Se observan las señales del Ti, Al y V; así como una capa superficial de óxido producida de manera natural.

Con el objeto de estudiar el efecto que la capa de óxido producía durante el proceso de absorción de hidrógeno, algunas muestras fueron oxidadas de manera intencional para formar en ellas una capa de óxido más gruesa que aquella que se forma de manera natural en la superficie de las muestras. La oxidación se realizó en el mismo horno donde se llevó a cabo la hidrogenación y consistió en calentar las muestras a 750°C durante una hora en una atmósfera de argón, con un flujo de $100\text{ cm}^3/\text{min}$. Posteriormente se cuantificó el oxígeno en las muestras oxidadas y por último éstas fueron sometidas al proceso de hidrogenación a las temperaturas de 300°C y 750°C , utilizando las mismas condiciones experimentales que se explican en la sección 5.2. Los resultados arrojados por RBS muestran que el espesor de la capa de óxido formada se incrementó en promedio de $0.14\pm 0.01\ \mu\text{m}$ después de ser pulidas a $1.48\pm 0.11\ \mu\text{m}$ una vez que fueron oxidadas, en ambos materiales.

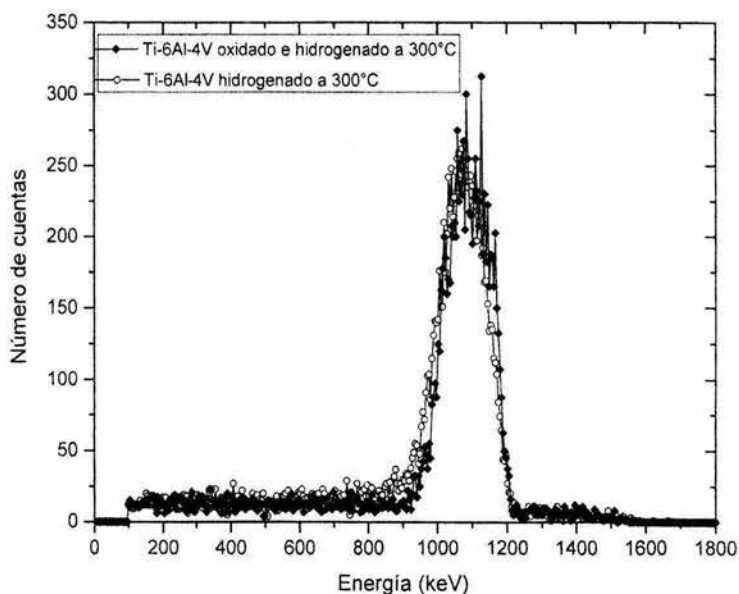


Figura 6.8. Comparación entre espectros ERDA de dos muestras de Ti-6Al-4V, una de ellas oxidada e hidrogenada a 300°C (diamantes oscuros), mientras que la otra solamente está hidrogenada a 300°C (círculos claros). No se observan cambios apreciables entre ellas.

Este comportamiento se observa posteriormente en la figura 6.10 a y b; en esta última se aprecia el ensanchamiento del pico de oxígeno, producto de la oxidación del material.

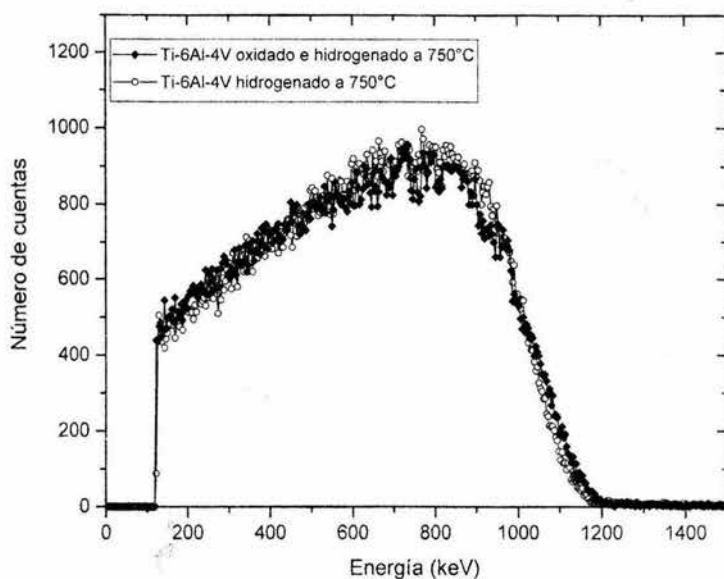


Figura 6.9. Comparación entre los espectros ERDA de dos muestra de Ti-6Al-4V sometidas a procesos térmicos. Una de ellas (diamantes oscuros) está oxidada e hidrogenada a 750°C, mientras que la segunda (círculos claros) sólo está hidrogenada a 750°C. Se observa una gran similitud entre ambos espectros.

Los resultados ERDA referentes a la concentración de hidrógeno en las muestras de Ti y la aleación Ti-6Al-4V previamente oxidadas fueron comparadas con aquéllas que no fueron sometidas al proceso de oxidación. En las figuras 6.8 y 6.9 se comparan los espectros ERDA de hidrógeno de muestras de Ti-6Al-4V oxidadas y no oxidadas después de ser hidrogenadas a 300° C y 750° C. En ellas se observa la gran similitud que existe entre los espectros correspondientes a las muestras oxidadas y no oxidadas, lo que hace pensar que una capa de óxido de 1.5 μm de espesor no afecta de manera considerable la

absorción de hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V. Un comportamiento similar se observa en la muestra de Ti-300; desgraciadamente la muestra Ti-750 se fracturó durante el proceso de hidrogenación, impidiendo la realización de medidas posteriores. Un cambio apreciable en estas muestras oxidadas e hidrogenadas, es el hecho de que la capa de óxido que se había formado durante el proceso de oxidación y que se observaba a simple vista como una coloración en su superficie, ya no se apreciaba; después de la hidrogenación las muestras adquieren un aspecto similar al observado inmediatamente después de ser pulidas. Para explicar este comportamiento, se cuantificó el oxígeno de las muestras de Ti y Ti-6Al-4V una vez que habían sido hidrogenadas, y se encontró que la cantidad de oxígeno había disminuido del orden de 1.5 veces. En la figura 6.10 se aprecia el efecto de disminución del oxígeno para la muestra de Ti-6Al-4V oxidada e hidrogenada a 750°C. Este hecho se puede deber a que el oxígeno en forma de óxido localizado sobre la superficie del titanio se combina con los átomos de hidrógeno durante el proceso de hidrogenación, convirtiéndose en agua, tal como se puede verificar a través de la reacción química $TiO_2 + 4H + 4e^- \Leftrightarrow Ti + 2H_2O$ [WEAR1977]. Así pues, el hidrógeno reduce la concentración de oxígeno en el titanio, permitiendo que la difusión del hidrógeno se lleve a cabo de la misma forma en la que se produciría en ausencia de esta capa de óxido. Por otro lado, también se ha reportado en la literatura [ALEG1978] que la capa de óxido puede migrar hacia el interior del material cuando éste es sometido a tratamientos térmicos en presencia de hidrógeno.

Como se observó que la capa de óxido formada de manera artificial con el proceso utilizado en este trabajo no producía cambios significativos durante la absorción del hidrógeno, se omitió esta parte del experimento, sometándose los materiales solamente al proceso de hidrogenación, ya sin experimentar con su réplica oxidada. Se pensó en cambiar algunos parámetros (temperatura y tiempo de oxidación) durante el proceso de oxidación de las muestras para incrementar el espesor de la capa de óxido; sin embargo, dadas las características en la estructura del Ti no fue posible modificarlos, ya que este material se fragiliza, con lo cual se corre el riesgo de sufrir fracturas durante el proceso de hidrogenación, o aún durante la oxidación misma, imposibilitando futuros estudios.

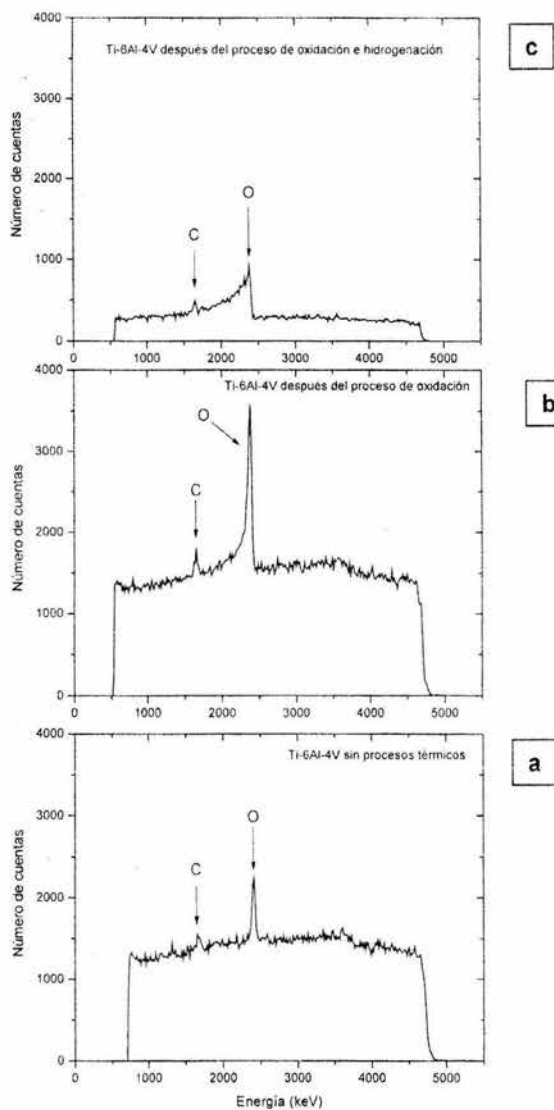


Figura 6.10. Espectros RBS de una muestra de Ti-6Al-4V: (a) sin ningún proceso térmico, (b) después de someterla al proceso de oxidación, donde se observa que el pico de oxígeno aumenta y (c) posterior a la hidrogenación a 750°C, en esta última se aprecia la disminución en la capa de óxido debido a la hidrogenación.

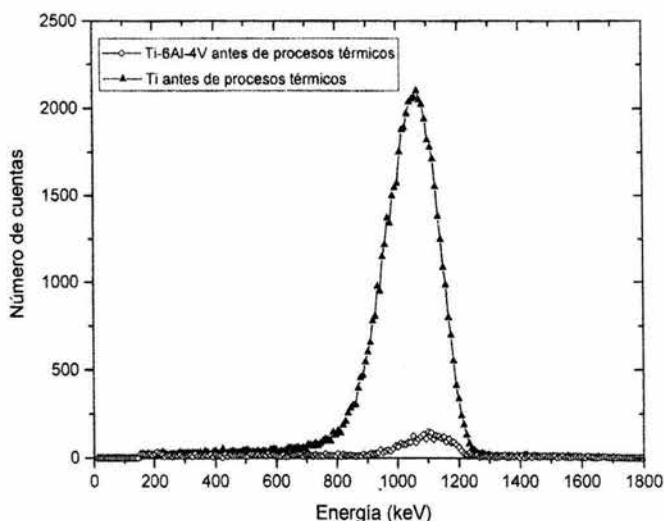


Figura 6.11. Espectro ERDA de hidrógeno de las muestras de Ti y Ti-6Al-4V previo a cualquier proceso térmico. Se aprecia la diferencia entre las concentraciones iniciales de hidrógeno entre ambos materiales.

Antes de llevar a cabo cualquier tipo de proceso de oxidación o hidrogenación, las muestras también fueron analizadas con ERDA para conocer la concentración inicial de hidrógeno. Los análisis mostraron la existencia de una capa superficial de hidrógeno en ambos materiales, además de una pequeña cantidad de hidrógeno al interior de la muestra, que en la figura 6.11 se puede ver como una pequeña cola a bajas energías, localizada a la izquierda del pico superficial de hidrógeno. La capa superficial se forma por la adsorción del hidrógeno, consecuencia del contacto que se tiene con las muestras durante su preparación y manejo, aún cuando se tiene el mayor cuidado durante su manejo. Los resultados ERDA muestran que la concentración de hidrógeno es en promedio 15 veces mayor en el Ti que en el Ti-6Al-4V; sin embargo, cuando los materiales se someten al proceso de hidrogenación a temperaturas altas, las concentraciones de hidrógeno en ambos materiales tienden a igualarse. Estos resultados se explican a continuación.

El hecho de que a temperatura ambiente la concentración de hidrógeno sea mayor en el Ti que en la aleación Ti-6Al-4V, se puede explicar en función de la energía de activación de ambos materiales. Tal como se manifestó en el capítulo 2, la energía de activación del Ti (fase α) es 4.4 eV/at, mientras que en el caso de la aleación Ti-6Al-4V (fase α), esta energía es 5.64 eV/at. De estos resultados se aprecia que resulta más fácil que penetre el H y se difunda a temperatura ambiente en el Ti que en el Ti-6Al-4V fase α . En el caso de la fase β de la aleación, la energía de activación disminuye y es igual a 3.76 eV/at; sin embargo, aunque en esta fase se presenten menores barreras para que el hidrógeno entre y se difunda en el material, su proporción dentro de la aleación es sólo del 6%, por lo que, aunque la mayor parte del hidrógeno se acumulara en esta fase, la concentración final sería muy poca debido a su baja proporción en el material. Sin embargo, al aumentar la temperatura durante el proceso de absorción de hidrógeno, los átomos de hidrógeno reciben la energía suficiente para pasar las barreras energéticas que antes impedían su paso, difundiéndose libremente dentro de ambos materiales. Si se supone, como se ha visto en trabajos experimentales [PINH1979, KHOR1982, WIPH1997, p.69], que el hidrógeno presenta preferencia por alojarse en los sitios tetraedrales más que en octaedrales, y si se calcula el número máximo (por "celda unitaria") de los sitios tetraedrales en las estructuras hcp y bcc (como se hizo en el capítulo 2), se encuentra que este número es igual para ambas estructuras, por lo cual no resulta raro el resultado encontrado, es decir, que a cierta temperatura la concentración de hidrógeno en ambos materiales tienda a ser muy parecida.

Una vez que se cuantificó la cantidad inicial de hidrógeno y oxígeno en las muestras, se procedió a hidrogenarlas a diferentes temperaturas, con el fin de obtener la temperatura a la cual se presenta la mayor absorción de hidrógeno. El intervalo de temperaturas utilizado en este estudio fue entre 150°C y 750°C, y se escogió de esta manera para evitar los cambios de fase en el Ti y en la aleación de Ti-6Al-4V, que se presentan a temperaturas mayores. La temperatura de transformación del Ti es de 882°C [BOYR1994], mientras que la del Ti-6Al-4V es 980°C [DONM1988]. También se cuidó que no se presentaran cambios de fase durante el intervalo de temperaturas estudiadas, tal como se puede verificar en los diagramas de fase de cada material [MAST1990, VILP1995].

Durante la hidrogenación se puso de manifiesto la diferencia estructural existente entre ambos materiales, relacionada con la máxima temperatura que éstos podían alcanzar sin dañar su estructura. Tal como se mencionó en la sección 6.1, el Ti-6Al-4V sólo sufrió algunas fisuras microscópicas; sin embargo, el Ti sufrió graves daños cuando se hidrogenó a 750°C, pues su estructura se fragilizó, fracturando el material; por esta razón no se muestran los resultados de la muestra Ti-750, pues resultó imposible realizarle los estudios posteriores de ERDA, RBS, microdureza o difracción de rayos X. La figura 6.12 fue tomada utilizando microscopía electrónica de barrido, en ella se observa la superficie de la muestra Ti-750 severamente dañada como consecuencia del proceso de hidrogenación. En esta figura es posible apreciar que la fractura no se da a lo largo de la frontera de grano, sino que atraviesa los granos del material.

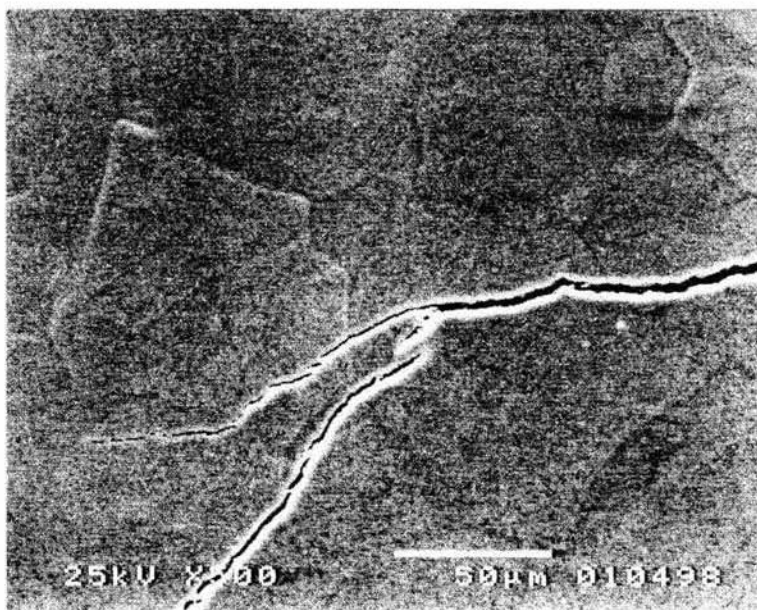


Figura 6.12. Muestra de Ti hidrogenada a 750°C. Se observan las fracturas que se produjeron en el material como consecuencia del proceso de hidrogenación.

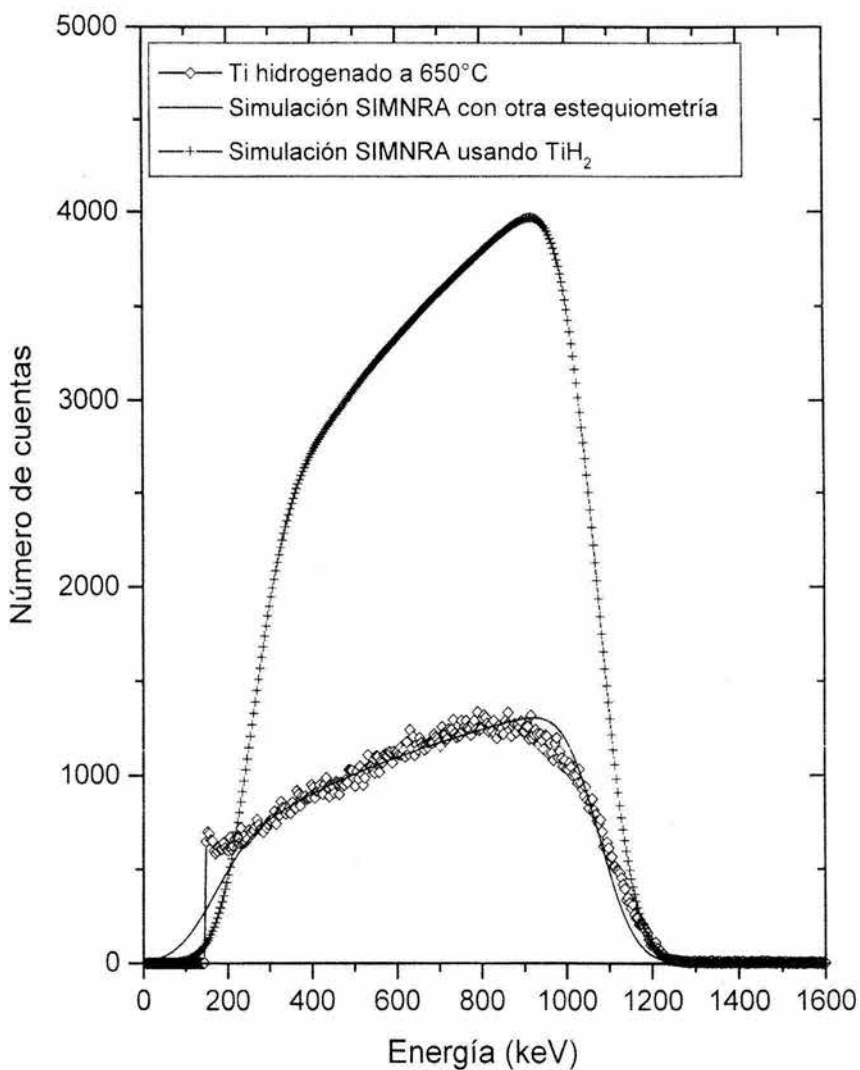


Figura 6.13. Muestra de Ti hidrogenada a 650°C, donde se observa la simulación usando TiH₂ para obtener la concentración de hidrógeno en la muestra.

Como se mencionó anteriormente, la difracción convencional de rayos-X arrojó datos importantes con relación a las fases en los materiales después de ser hidrogenados, los cuales reflejaban la existencia de TiH_2 . Este resultado fue utilizado como dato en el programa de simulación SIMNRA para realizar el ajuste entre el espectro ERDA experimental y el teórico. No obstante, que se conocía la existencia de este compuesto en el material, en la mayoría de los casos no fue posible ajustar ambos espectros. Lo anterior se puede entender al analizar la forma en la cual el hidrógeno penetra a los metales. Cuando se pone en contacto hidrógeno gaseoso con un metal, las moléculas de hidrógeno (H_2) son adsorbidas sobre la superficie; pero una vez que el material se somete al proceso de hidrogenación y a medida que la temperatura del gas aumenta, algunas moléculas de hidrógeno se disocian en átomos de hidrógeno (H) y entran en la red cristalina del metal ocupando sitios intersticiales. Pero sólo un número limitado de átomos de hidrógeno pueden entrar en la red cristalina; así que a medida que la temperatura del gas se incrementa, el cristal alcanza una concentración crítica y empieza a saturarse con hidrógeno, iniciando la formación de la fase del hidruro metálico [REIJ1980]. De esta manera, el hidrógeno en el metal se puede presentar en tres formas diferentes: adsorbido como moléculas de hidrógeno, ocupando sitios intersticiales como átomos de hidrógeno, o como hidruro metálico. Así pues, dentro de los materiales, parte del hidrógeno se encontraba en la forma de hidruros en cierta concentración, pero también existía hidrógeno atómico y molecular. Debido a que ERDA es una técnica de análisis elemental, no es posible diferenciar entre el hidrógeno atómico, el molecular o el que forma hidruros. Para resolver el problema del ajuste de la estequiometría y poder realizar una comparación de la concentración de hidrógeno en todas las muestras fue necesario realizar el proceso que se explica a continuación.

Se supuso que la estequiometría del material era de la forma TiH_2 y se obtuvo la densidad (n_2) molecular del TiH_2 .

$$n_2 = \frac{N_0 \rho}{M} = \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}) \times (3.9 \text{ g/cm}^3)}{49.92 \text{ g/mol}}$$

$$n_2 = 4.71 \times 10^{22} \text{ moléculas de TiH}_2 / \text{cm}^3 \quad (6.1)$$

donde N_0 es el número de Avogadro
 ρ es la densidad del TiH_2
 M es el peso de la fórmula TiH_2

Entonces, la concentración de hidrógeno en TiH_2 es

$$n_2 (\text{H en TiH}_2) = 9.41 \times 10^{22} \text{ H/cm}^3 \quad (6.2)$$

Ahora bien, esta es la concentración de hidrógeno si el material sólo estuviera compuesto por TiH_2 ; sin embargo se mencionó anteriormente que la mayoría de las muestras no ajustaban con esta estequiometría al tratar de simularlas. Fue así que al realizar la simulación con SIMNRA se utilizaron los datos de un espectro con la estequiometría TiH_2 , que cubriera en profundidad todo el espectro experimental, aún cuando la altura del espectro simulado fuera mucho mayor que la altura del experimental, tal como se observa en la figura 6.13. De esta manera se tenía un espectro que cubría en profundidad al espectro experimental y del cual se conocía la concentración de hidrógeno, por lo cual sólo fue necesario realizar una comparación entre ambos espectros para conocer la concentración de hidrógeno en la muestra. La comparación se realizó a partir de las alturas de los picos del hidrógeno. Para obtener la altura de los picos se tomó primero la altura máxima del pico simulado (h_s) y en este mismo canal se tomó la altura del pico experimental (h_e). Por último, para obtener la concentración de hidrógeno en las muestras (C_H) se utilizó la siguiente relación

$$C_H = 9.41 \times 10^{22} \text{ H/cm}^3 \left(\frac{h_e}{h_s} \right) \quad (6.3)$$

A partir de la relación (6.3) se obtuvieron las concentraciones de hidrógeno (H/cm^3) para las muestras de Ti y del Ti-6Al-4V correspondientes a cada una de las temperaturas de hidrogenación, las cuales se observan en las tablas 6.2 y 6.3 y en la figura 6.14. Es bueno

aclarar que las concentraciones de hidrógeno obtenidas de esta manera representa una cota superior del valor real, pues al calcular la densidad molecular del TiH_2 en la ecuación (6.1) no se tomó en cuenta la porosidad de los materiales, pues se consideró una densidad uniforme. En la figura 6.14 se realiza la comparación entre la capacidad de absorción de hidrógeno para ambos materiales. Es posible apreciar que el hidrógeno es absorbido hasta que se alcanza un cierto umbral de temperatura. Por arriba de este umbral, la concentración aumenta rápidamente hasta que alcanza un valor de saturación cercano a los 3×10^{22} H/cm³ para ambos materiales. En el titanio este umbral se presenta cercano a los 550°C, mientras que en el Ti-6Al-4V se alcanza cerca de los 600°C. En la figura 6.15 se observan los espectros ERDA de hidrógeno para una muestra de titanio antes y después de someterla al proceso de hidrogenación a 600°C. De acuerdo a la figura 6.14, la temperatura de hidrogenación de la muestra se encuentra en el intervalo de saturación de hidrógeno del material, lo cual se aprecia claramente en la figura 6.15 como una gran capacidad de absorción de hidrógeno por parte del material.

Tabla 6.2 Absorción de Hidrógeno en muestras de Ti.

Temperatura de absorción (°C)	Muestra	Concentración de hidrógeno $\times 10^{22}$ (H/cm ³)	Espesor de la capa de hidrógeno detectada (μ m)
T. ambiente	Testigo	0.061 \pm 0.005	0.40 \pm 0.036
150	Ti 126	0.063 \pm 0.005	0.37 \pm 0.033
300	Ti 108	0.054 \pm 0.004	0.77 \pm 0.069
450	Ti 110	0.023 \pm 0.002	0.55 \pm 0.050
500	Ti 140	0.032 \pm 0.003	0.66 \pm 0.059
550	Ti 142	1.32 \pm 0.11	2.49 \pm 0.224
600	Ti 122	2.90 \pm 0.23	2.36 \pm 0.212
650	Ti 144	2.95 \pm 0.24	2.47 \pm 0.222

Tabla 6.3 Absorción de Hidrógeno en muestras de Ti-6Al-4V

Temperatura de absorción (°C)	Muestra	Concentración de Hidrógeno $\times 10^{22}$ (H/cm ³)	Espesor de la capa de hidrógeno detectada (μm)
T. ambiente	Testigo	0.004 \pm 0.0003	0.49 \pm 0.044
150	TiAlV-131	0.010 \pm 0.001	0.46 \pm 0.041
300	TiAlV-113	0.022 \pm 0.002	0.62 \pm 0.056
450	TiAlV-129	0.013 \pm 0.001	0.45 \pm 0.041
500	TiAlV-143	0.021 \pm 0.002	0.55 \pm 0.050
550	TiAlV-145	0.16 \pm 0.013	2.49 \pm 0.224
600	TiAlV-123	1.86 \pm 0.15	2.41 \pm 0.217
650	TiAlV-151	2.79 \pm 0.22	2.49 \pm 0.224
750	TiAlV-95	2.82 \pm 0.22	2.50 \pm 0.225

De acuerdo a los resultados obtenidos en las tablas 6.2 y 6.3 y de las relaciones (2.18) y (2.19):

$$C_{Ti} = (11.321 \pm 0.0017) \times 10^{22} \text{ H/cm}^3 \quad (2.18)$$

$$C_{Ti-6Al-4V} = (13.061 \pm 0.065) \times 10^{22} \text{ H/cm}^3 \quad (2.19)$$

se observa que la máxima concentración de hidrógeno (obtenida teóricamente de las relaciones (2.18) y (2.19)) que podría alojarse dentro de cada material es casi cuatro veces mayor en el Ti y casi cinco en la aleación, que la mayor concentración de hidrógeno absorbido por ambos materiales (tablas 6.2 y 6.3). Lo anterior significa que los materiales sólo han absorbido parte de la máxima cantidad de hidrógeno que pueden almacenar. Ya que no se estudió la absorción de hidrógeno para temperaturas superiores a los 750°C, resulta imposible conocer la máxima temperatura a la cual el material seguirá absorbiendo hidrógeno, por esta razón sería muy conveniente en futuros estudios realizar medidas de hidrogenación de la aleación Ti-6Al-4V a temperaturas superiores a los 750°C para analizar la absorción de hidrógeno en esos intervalos de temperatura. Estudios de hidrogenación a

temperaturas mayores de 650°C en el titanio resultan imposibles de realizar, pues el material tiende a fracturarse.

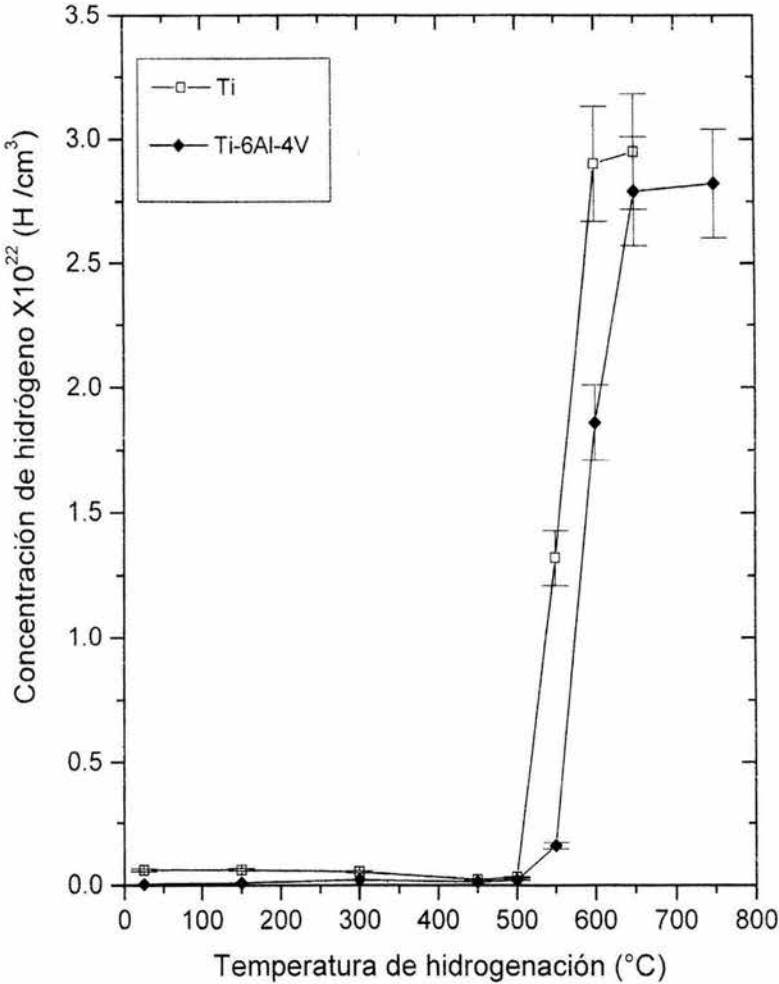


Figura 6.14 Comparación entre la capacidad de absorción de hidrógeno del Ti y del Ti-6Al-4V.

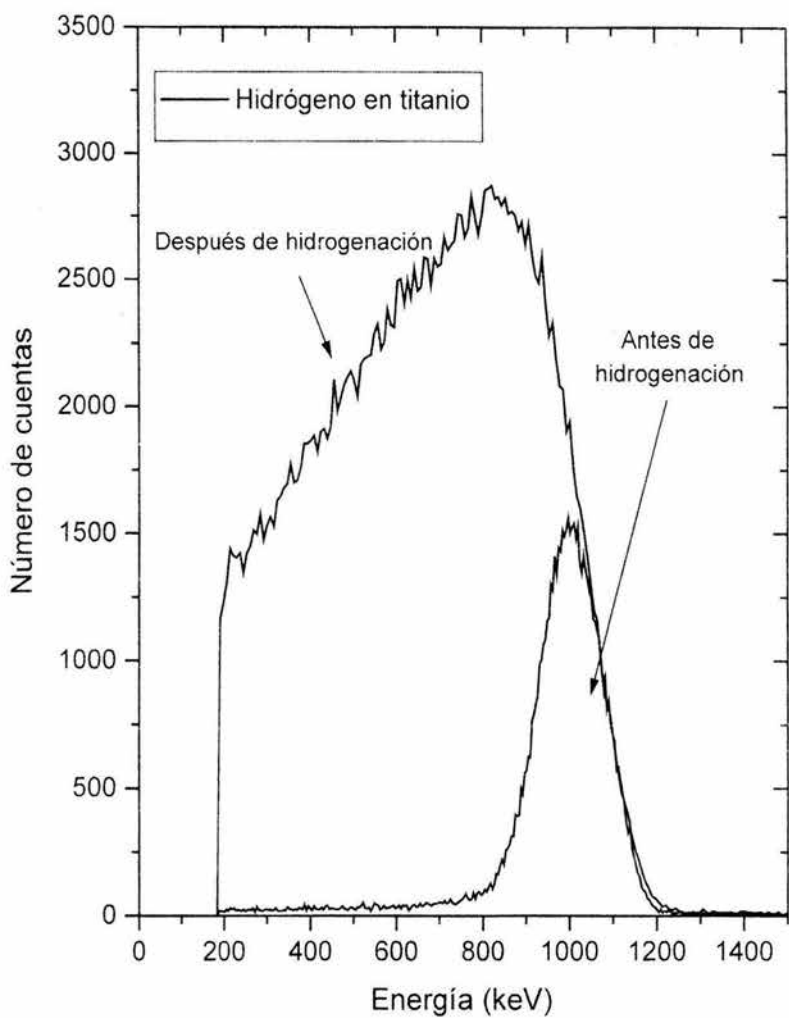


Figura 6.15. Espectro ERDA de una muestra de Ti donde se observa la capacidad de absorción de hidrógeno por parte del material. La concentración de hidrógeno en la muestra es producto de la hidrogenación que se llevó a cabo a 600°C.

En las muestras testigo de ambos materiales (véase figura 6.15), así como en aquéllas hidrogenadas a temperaturas menores de 550°C, en las cuales no se obtuvo gran absorción de hidrógeno, por lo que la concentración de éste era muy pequeño, los espectros presentaban un pequeño pico de hidrógeno localizado a altas energías y una pequeña cola a energías menores, tal como se observa en la figura 6.8. Para obtener la concentración de hidrógeno en estas muestras se contaba con el hidrógeno del pico superficial; pero hubiera resultado erróneo suponerlo como la concentración total de hidrógeno en la muestra, pues también se presentaba el continuo que se extendía a bajas energías y que representa una concentración típica de hidrógeno del bulto, tal como se pudo verificar con el espectro ERDA de una muestra de kapton con una concentración constante de hidrógeno, utilizada para calibrar. Es por esta razón que si se quería comparar el hidrógeno absorbido entre todas las muestras era necesario tomar el hidrógeno del bulto, por lo cual se utilizó el mismo procedimiento explicado anteriormente para obtener la concentración de hidrógeno. Es bueno aclarar, que las concentraciones de hidrógeno obtenidas de esta manera representan una cota superior de este valor, debido a que no fue posible diferenciar entre la cantidad de hidrógeno en el bulto y el efecto de dispersión doble que se presenta como pequeñas colas a bajas energías en el espectro ERDA [WIEL1996, WIEL1998].

El comportamiento de las muestras con poca concentración de hidrógeno se muestra en la figura 6.16. En ella es posible apreciar que hasta los 300°C, la concentración de hidrógeno en el Ti es mayor que en el Ti-6Al-4V, tal como se explicó en párrafos anteriores; pero entre 450°C y 500°C, las concentraciones de hidrógeno en ambos materiales tienden a igualarse y disminuir. Esta disminución se debe a que parte del hidrógeno en estas muestras es hidrógeno superficial, que se encuentra en forma de hidrocarburos o vapor de agua; al calentar los materiales parte de este hidrógeno se evapora, provocando una disminución en el hidrógeno de las muestras. Para los 550°C se supera la energía de activación del hidrógeno en ambos materiales, sobre todo en el Ti cuya energía de activación es menor, y aunque continúa la evaporación del hidrógeno superficial, los átomos de hidrógeno provenientes de la fuente de gas logran vencer la barrera energética y penetran al material, difundiéndose en él.

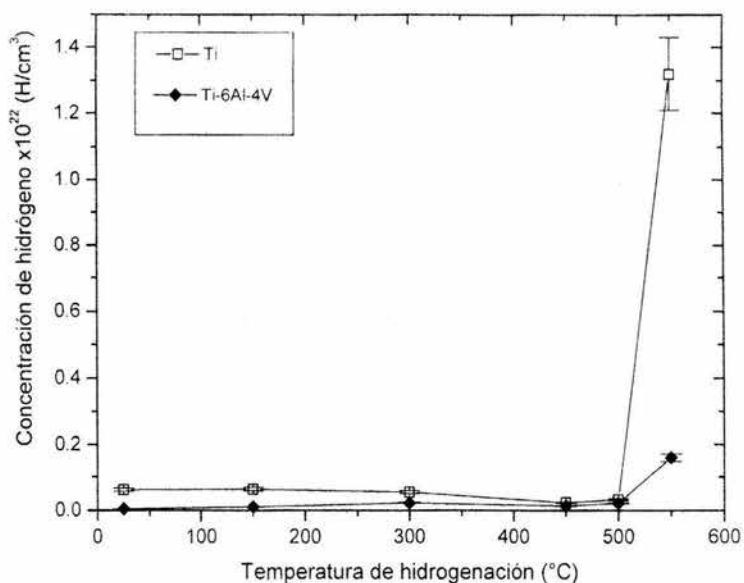


Figura 6.16. Concentración de hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V para temperaturas de absorción con baja concentración de hidrógeno.

Uno de los factores que más llamó la atención y que no se encontró reportado en la literatura fue la desorción natural del hidrógeno en las muestras hidrogenadas, después de permanecer almacenadas a temperatura ambiente durante algunos meses. Se entiende por desorción natural al proceso por el cual el hidrógeno es liberado del metal a temperatura ambiente, sin que para esto se lleve a cabo ningún proceso térmico para descomponer al hidruro metálico. Se realizaron análisis ERDA de hidrógeno en tres fechas posteriores a la hidrogenación en algunas muestras de Ti y de Ti-6Al-4V representativas. Estos análisis pretendían estudiar dos casos extremos en la absorción de hidrógeno, por lo cual se utilizaron muestras con muy poca cantidad de hidrógeno (aquellas hidrogenadas a 300°C) y otras para las cuales la absorción fue notable (600°C para ambos materiales). A partir de los resultados se obtuvieron algunas curvas de pérdida de hidrógeno para ambos materiales, las cuales se muestran en las figuras 6.17 para la aleación Ti-6Al-4V y 6.19 para el Ti. Las

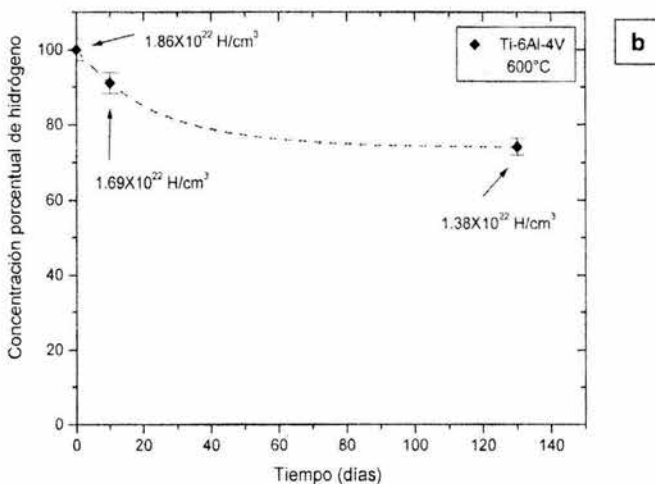
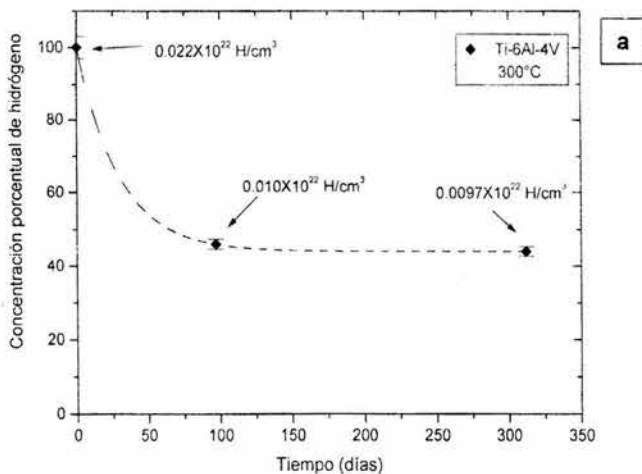


Figura 6.17. Pérdida de hidrógeno para dos muestras de Ti-6Al-4V después de permanecer almacenadas a temperatura ambiente (a) hidrogenada a 300°C y (b) hidrogenada a 600°C. Nota: la línea punteada sólo se usa a manera de ayuda visual.

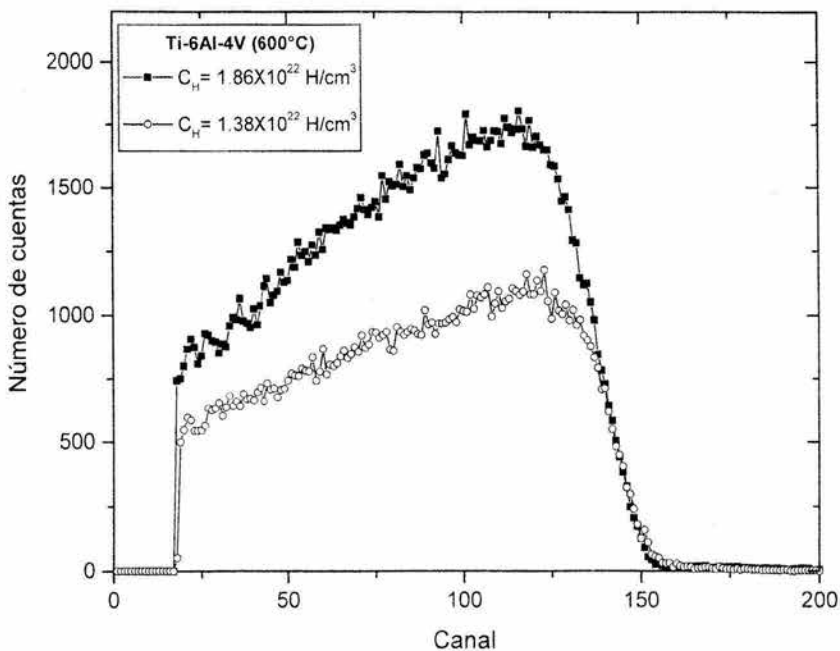


Figura 6.18. Espectros ERDA de una muestra de Ti-6Al-4V. La curva formada con los cuadrados sólidos representa la cantidad de hidrógeno presente en la muestra al momento de la hidrogenación, mientras que la curva formada por los círculos abiertos representa la concentración de hidrógeno de la muestra después de perder hidrógeno al permanecer almacenada por 130 días.

figuras 6.18 y 6.20 muestran los espectros ERDA de la aleación y del Ti, respectivamente, ambos hidrogenados a 600°C, es posible observar la pérdida de hidrógeno con el tiempo. En ellas se presentan las relaciones entre la concentración porcentual de hidrógeno y el tiempo que permanecieron almacenadas cada una de las muestras. La concentración porcentual es relativa a la máxima concentración de hidrógeno de cada material, y se obtuvo usando la ecuación 3.26. El *tiempo=0* se refiere al momento en el cual las muestras fueron analizadas con ERDA por primera vez. Como se puede observar en las figuras, la

pérdida de hidrógeno en ambos materiales presenta un comportamiento muy similar; sin embargo, el hidrógeno disminuye ligeramente más rápido en el Ti que en el Ti-6Al-4V para los primeros días del almacenamiento, pero para tiempos largos se estabiliza más rápido que en la aleación (véase fig. 6.17b), en un 75% de su concentración inicial después de 130 días de almacenamiento. Las muestras hidrogenadas a temperaturas de 300°C se muestran en las figuras 6.17(a) para el Ti-6Al-4V y 6.19(a) para el Ti, en ellas se observa un comportamiento de desorción similar al anterior, aunque para tiempos iguales de almacenamiento, su pérdida porcentual relativa de hidrógeno es mayor, logrando su estabilidad al alcanzar un 45% de su concentración relativa de hidrógeno.

Con relación a esta pérdida de hidrógeno en los materiales, se pensó en la posibilidad de que el fenómeno se debiera a un proceso de erosión iónica mientras se realizaba el análisis ERDA de las muestras; sin embargo se puede asegurar que la pérdida de hidrógeno no se debe a este proceso, pues se bombardeó una muestra de Ti-6Al-4V con abundante cantidad de hidrógeno, obteniéndose tres espectros de esta muestra, tal como se observa en la figura 6.21. Primero se bombardeó un punto en la muestra utilizando una corriente de 45 nA y una carga acumulada de 30 μ C, al cual se le denomina punto #1 dentro de la figura 6.21. Posteriormente, utilizando las mismas condiciones de carga y corriente, se realizó un segundo bombardeo en el mismo punto #1. Por último se llevó a cabo un tercer bombardeo siguiendo las mismas condiciones experimentales, pero cambiando el punto de impacto, al cual se le llamó punto #2. Como se puede observar en la figura 6.21, los tres espectros son prácticamente iguales, con lo cual se descarta un posible daño de la muestra ocasionado por erosión iónica.

En la figura 6.21 también es posible apreciar un aumento brusco en la señal de hidrógeno a energías altas, el cual se observa en los tres espectros tomados el mismo día, sin embargo no se presenta en el espectro de la misma muestra obtenido días antes, como se ve en la figura 6.22.

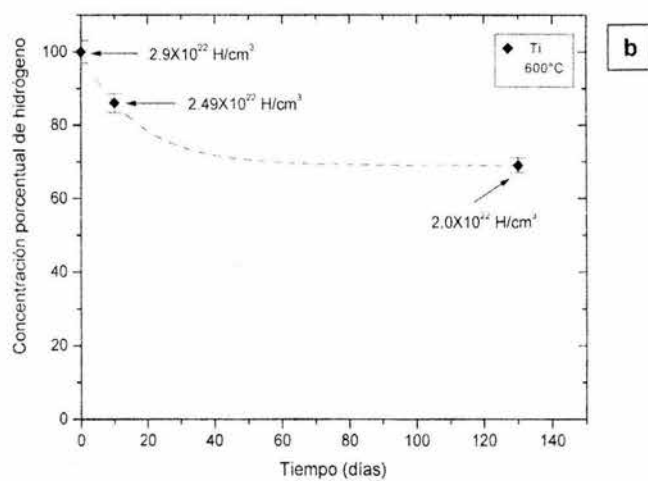
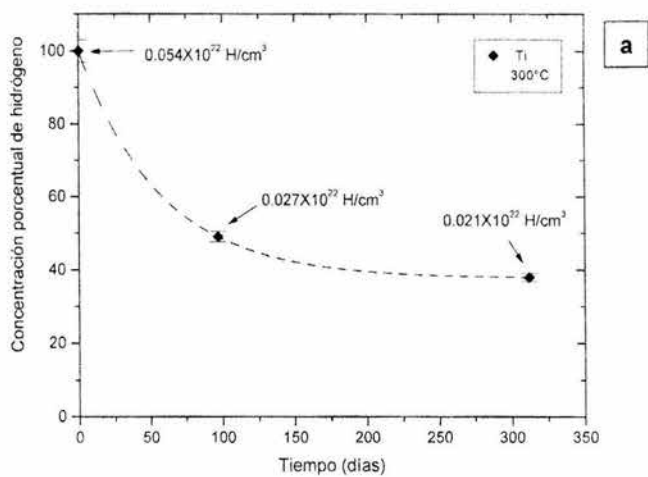


Figura 6.19. Pérdida de hidrógeno para dos muestras de Ti después de permanecer almacenadas a temperatura ambiente (a) hidrogenada a 300°C y (b) hidrogenada a 600°C.
Nota. la línea punteada sólo se usa a manera de ayuda visual.

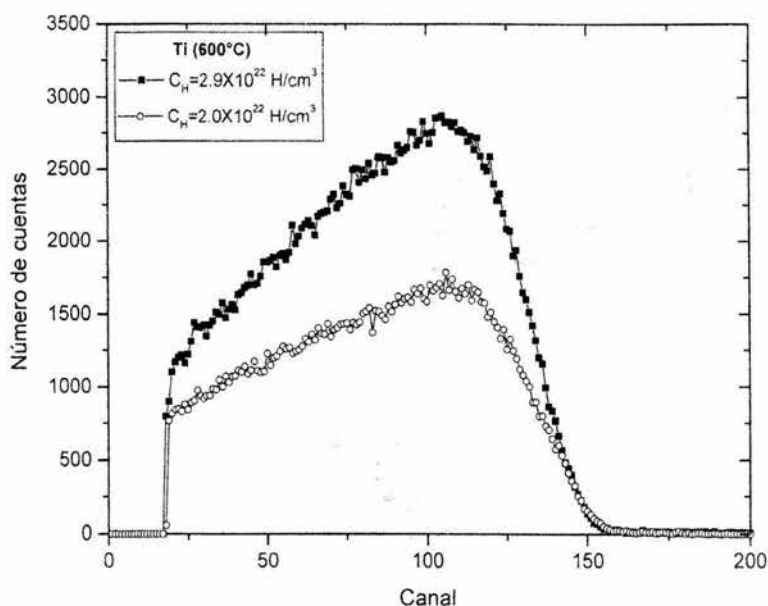


Figura 6.20. Espectros ERDA de una muestra de Ti. La curva formada con los cuadrados sólidos representa la cantidad de hidrógeno presente en la muestra al momento de la hidrogenación, mientras que la curva formada por los círculos abiertos representa la concentración de hidrógeno de la muestra después de perder hidrógeno al permanecer almacenada por 130 días.

En la figura 6.22 se realiza la comparación entre dos espectros de la muestra TiAlV-650 tomados en dos momentos diferentes. Se observa que la señal de hidrógeno en la muestra recién hidrogenada (representada por triángulos claros) empieza a disminuir para una energía cercana a los 930 keV, siguiendo el comportamiento propio de una muestra hidrogenada. A partir de esta misma energía y en el caso del bombardeo triple, presentado en la figura 6.21 y representado por los círculos oscuros en la figura 6.22, se observa un aumento en la señal del hidrógeno, tal como se mencionó anteriormente. Este comportamiento se puede interpretar como un aumento en la cantidad de hidrógeno superficial de la muestra posiblemente provocada por contaminación o vapor de agua, que pudo sufrir la muestra al momento de su manejo y almacenaje. A partir de este resultado se aprecia la gran sensibilidad de la técnica ERDA en la detección de hidrógeno.

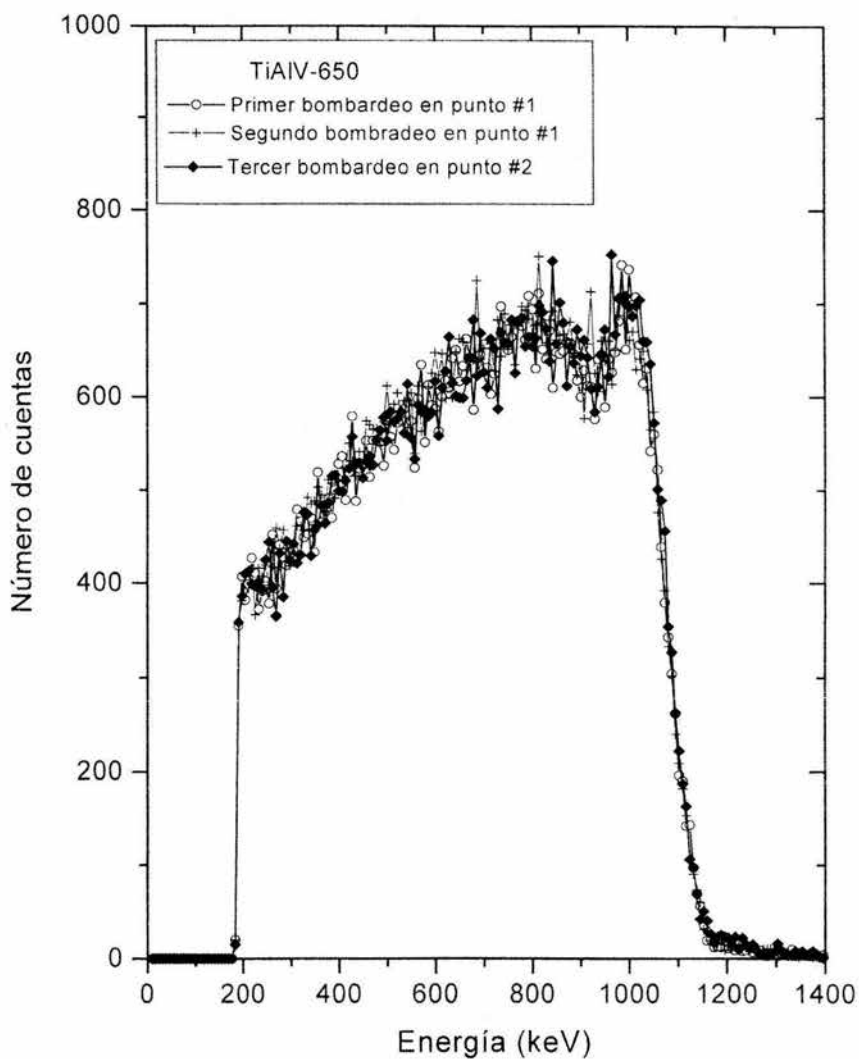


Figura 6.21. Espectro ERDA de una muestra con abundante hidrógeno sometida a tres bombardeos con partículas α de 3 MeV. Con este espectro se garantiza que la pérdida de hidrógeno de la muestra no se debe a un proceso de erosión iónica durante el bombardeo.

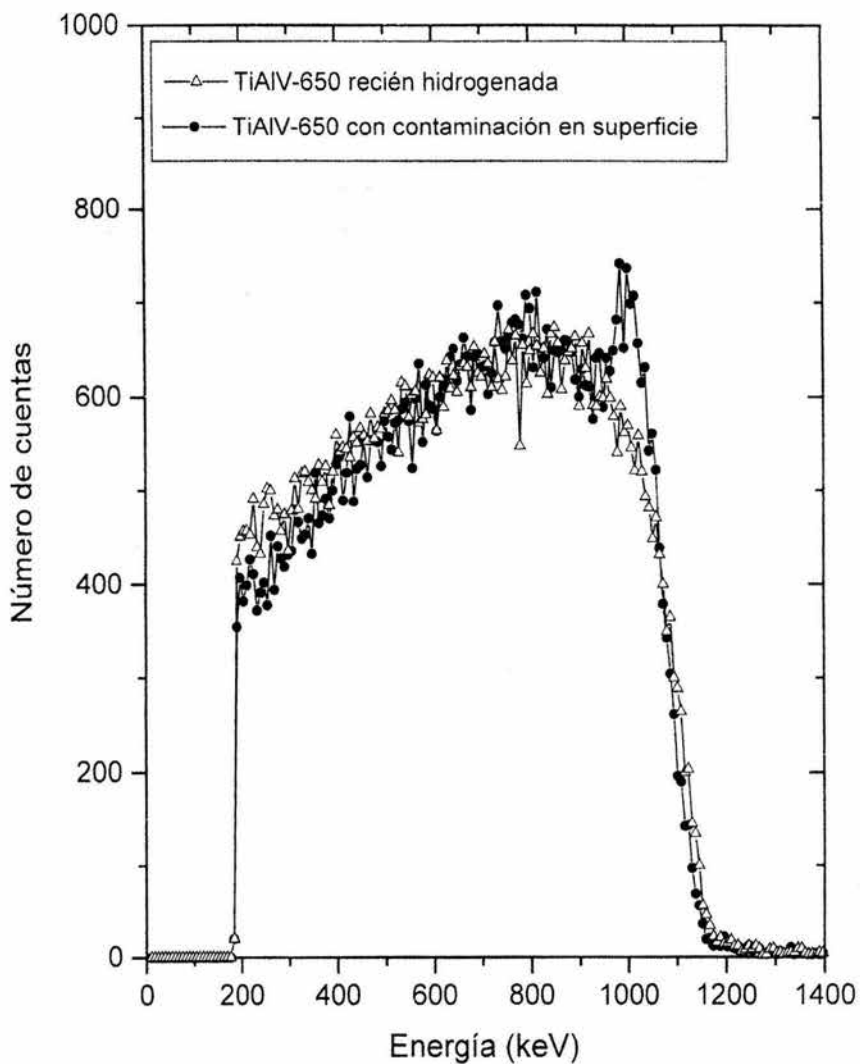


Figura 6.22. Muestra de Ti-6Al-4V hidrogenada a 650°C. Los triángulos representan el espectro de la muestra recién hidrogenada, mientras que el espectro representado por círculos oscuros muestra la contaminación superficial de hidrógeno que sufrió la muestra durante su manejo.

Una vez obtenida la concentración de hidrógeno en cada material, entonces fue posible comparar las concentraciones de hidrógeno absorbidas en el Ti y el Ti-6Al-4V con otros materiales reportados en la literatura. En tabla 6.4 se muestran los resultados referentes a la capacidad de almacenamiento del hidrógeno para algunos materiales [WROZ2001, MAJ2001]. En ella se observa que el mejor material para almacenar hidrógeno es el MgH_2 , sin embargo no se dice nada acerca de la pérdida de hidrógeno con el tiempo, así que es posible que este material absorba el hidrógeno de una manera muy eficiente, pero que lo pierda muy rápidamente de manera natural, además el Mg en polvo es altamente inflamable. En el caso del TiFe, el cual es muy sensible a la absorción de impurezas, y al igual que el Mg, su polvo es altamente inflamable e irritante, se presentan dos valores diferentes de la concentración de hidrógeno en el material, los cuales provienen de dos fuentes distintas [WROZ2001 y JAI2000] . De esta manera, aunque estos materiales presenten un mayor grado en la absorción de hidrógeno, su manejo resulta más difícil.

Tabla 6.4. Almacenamiento de hidrógeno en diferentes materiales

Material	Átomos de H/cm ³ ($\times 10^{22}$)	% de peso que es hidrógeno
H ₂ gaseoso a 200 bar	0.99*	100
H ₂ líquido a 20 K	4.2*	100
H ₂ sólido a 4.2 K	5.3*	100
MgH ₂	6.5*	7.6
Mg ₂ NiH ₄	5.9*	3.6
FeTiH ₂	6.0* 1.36**	1.89
LaNi ₅ H ₆	5.5*	1.37
TiH ₂	2.95***	4

* [WROZ2001]

** [JAI2000]

*** este trabajo

Durante el proceso de hidrogenación, las muestras de Ti y Ti-6Al-4V sufrieron una leve oxidación, la cual fue proporcional a la temperatura de hidrogenación. Los resultados de la penetración del oxígeno en cada uno de los materiales y para cada temperatura se muestran en las tablas 6.5 y 6.6. Estos valores se obtuvieron directamente de los espectros RBS de cada muestra, utilizando las relaciones (3.10), (3.11) y (3.15) correspondientes a la pérdida de energía del proyectil al atravesar el material. Para ambos materiales es posible observar que la capa de óxido aumenta con la temperatura de hidrogenación hasta llegar a los 550°C; a partir de este punto, empieza un descenso en el espesor de la capa del óxido. Este comportamiento se puede deber a que justo en esta temperatura (550°C) empieza la absorción de hidrógeno para ambos materiales; por lo que si se produce la combinación de hidrógeno molecular con oxígeno es posible que se forme agua, la cual escapa del material en forma de vapor. De esta manera se reduciría la cantidad de oxígeno en la muestra.

Tabla 6.5 Penetración del oxígeno en Ti después de someter las muestras al proceso de hidrogenación.

Temperatura (°C)	Muestra	Capa de oxígeno (μm)
Testigo		0.14 ± 0.011
150	Ti 126	0.17 ± 0.014
300	Ti 108	0.18 ± 0.014
450	Ti 110	0.29 ± 0.023
500	Ti 140	0.45 ± 0.036
550	Ti 142	0.56 ± 0.045
600	Ti 122	0.42 ± 0.034
650	Ti 144	0.39 ± 0.031

Tabla 6.6 Penetración del oxígeno en Ti-6Al-4V después de someter las muestras al proceso de hidrogenación.

Temperatura (°C)	Muestra	Capa de oxígeno (μm)
Testigo		0.15 ± 0.012
150	TiAlV-131	0.21 ± 0.017
300	TiAlV-113	0.18 ± 0.014
450	TiAlV-129	0.29 ± 0.023
500	TiAlV-143	0.45 ± 0.036
550	TiAlV-145	0.6 ± 0.048
600	TiAlV-123	0.48 ± 0.038
650	TiAlV-151	0.45 ± 0.036
750	TiAlV-95	0.33 ± 0.026

6.3. RESULTADOS XRD

El Ti presenta una fase α hasta los 882°C, que corresponde a una estructura hexagonal compacta (hcp). La existencia de esta estructura cristalina en las muestras fue posible comprobarla a través de los resultados que arrojó la difracción convencional de rayos X, ya que se contaba con la presencia de casi todas las líneas de difracción del titanio [PD44-1997], como se muestra en la parte inferior de las figuras 6.23 y 6.24.

En la figura 6.23 se observan los espectros de difracción de las muestras de Ti y Ti-6Al-4V hidrogenadas a 300°C. El patrón de difracción de la aleación Ti-6Al-4V ha sido estudiado y publicado por Trejo-Luna, et al. [TRER2001]. La fase α de la aleación puede compararse con el patrón del Ti, tal como puede apreciarse con ayuda de las líneas punteadas en la figura 6.23. En este espectro de difracción aparecen todas las líneas de difracción del Ti (en fase α), pero desplazadas hacia la derecha, esto se da como consecuencia de que la fase α de la aleación está compuesta por Ti y Al. En todos los espectros del Ti-6Al-4V también se observa un pico localizado en $2\theta=39,5^\circ$ que corresponde a una de las líneas bcc de la fase β del Ti-6Al-4V. No fue posible observar las demás líneas que conforman la fase β del material, y que han sido observadas en otros trabajos [TRER2001], debido a que la aleación de Ti-6Al-4V adquirida a Goodfellow contenía una menor cantidad de V. Este hecho se discutió previamente en la sección 6.1.

En la figura 6.24 se observan los espectros de dos muestras de titanio con diferentes concentraciones de hidrógeno, obtenidos por medio de difracción convencional. En la figura superior es posible identificar un pico del TiO_2 (en su forma anatase) [PD21-1997], generada como consecuencia del proceso térmico al que fueron sometidas las muestras, además de tres de las reflexiones principales del TiH_2 [PD09-1997], producto de la hidrogenación. En algunos espectros también se presentaron líneas aisladas de TiH (γ) [PD40-1997], que no se observan en los difractogramas presentados en este trabajo.

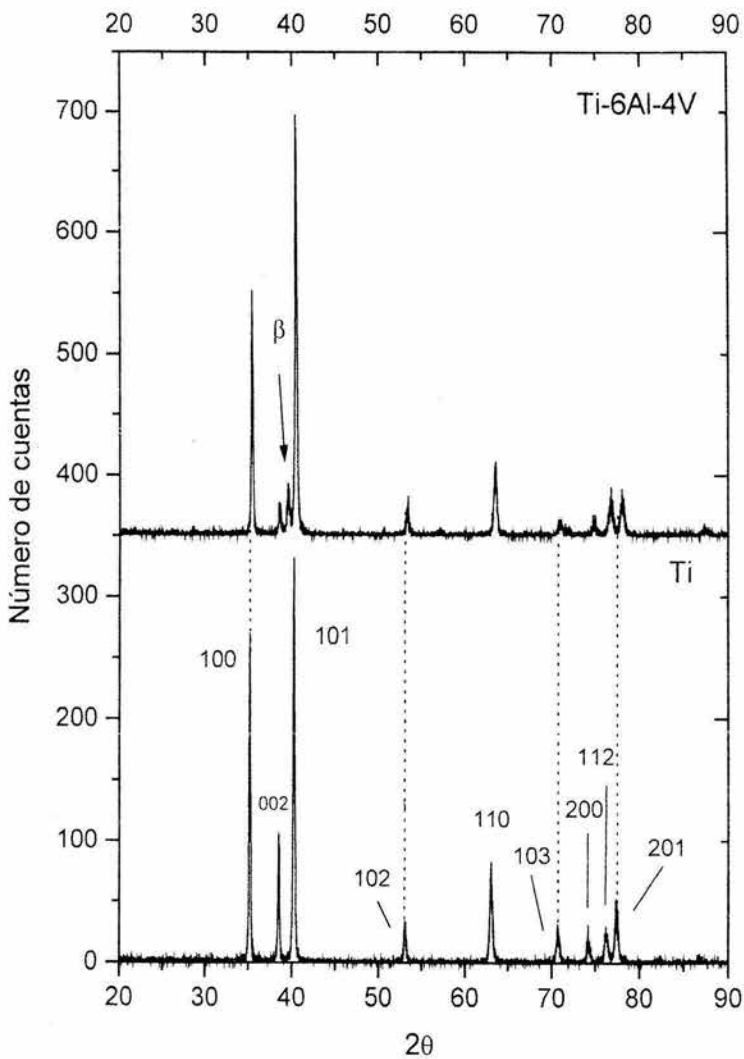


Figura 6.23. Comparación de dos espectros de Ti y Ti-6Al-4V hidrogenados a 300°C. Los picos de la aleación aparecen corridos hacia la derecha respecto al patrón del Ti. Se observa un pico que corresponde a la fase β del Ti-6Al-4V.

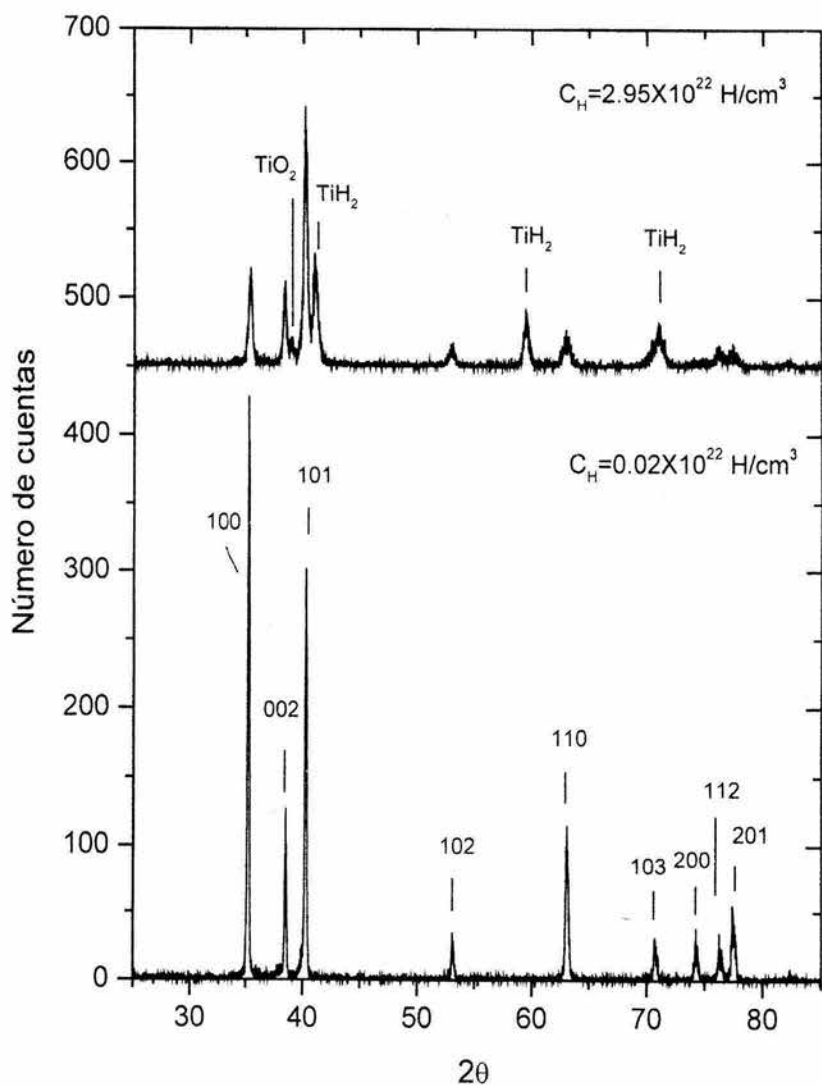


Figura 6.24. Difracción convencional de rayos X para dos muestras de Ti con diferentes concentraciones de hidrógeno. En el espectro superior es posible observar los picos de TiH_2 y TiO_2 .

En este punto se podría retomar la discusión referente a la máxima concentración de hidrógeno calculada que pueden aceptar ambos materiales (discutido anteriormente) y que se relaciona directamente con los resultados de los hidruros encontrados con la técnica XRD. El hecho de que sólo se observen tres picos de TiH_2 en las muestras de Ti indica que dentro del material no se ha llevado a cabo la transformación total del metal a hidruro, debido a que el Ti todavía tiene espacio para almacenar hidrógeno de manera intersticial, pues como se mencionó en la sección anterior, la cantidad de hidrógeno calculada es del orden de cuatro veces mayor que aquélla medida. En el caso de la aleación, la diferencia entre la concentración de hidrógeno calculada y la observada, es aún mayor (del orden de cinco veces), razón por la cual el espacio intersticial disponible para alojar hidrógeno es mayor que en el caso del Ti; por tal motivo, en los espectros de XRD de la aleación (véase figura 6.25) se presentan aún menos picos de hidruros que los que se ven para el Ti, pues la aleación no necesita convertirse en hidruro para seguir absorbiendo hidrógeno, pues el espacio intersticial disponible dentro de la estructura es todavía mayor.

El hecho de que sólo se observen picos de TiH_2 en la aleación Ti-6Al-4V y no se hayan registrado picos de hidruros de aluminio o vanadio, se debe principalmente a dos factores. Primero, hay que recordar que la concentración de Ti en la aleación es del 90%, mientras que sólo un 6% y un 4% corresponden a Al y V, respectivamente; por lo cual existirá una probabilidad mayor de formar hidruros de titanio que de aluminio y vanadio. La segunda razón tiene su fundamento en la energía necesaria para formar un enlace Ti-H, Al-H o V-H. La entalpía de formación del Ti-H es 159 kJ/mol [WEAR1977, p.F219], mientras que la entalpía de formación del Al-H es 284.9 ± 63 kJ/mol [WEAR1977]. Como se observa, resulta más sencillo formar un hidruro de titanio que un hidruro de aluminio. Desgraciadamente no se encontró el valor de la energía de enlace V-H; sin embargo, como se mencionó anteriormente, la concentración de vanadio representa sólo el 4% del total del material, por lo que la probabilidad de detectar la señal de un hidruro de vanadio es muy baja.

Al comparar los dos espectros de la figura 6.24 es posible observar un aumento en el FWHM de los picos para las muestras con mayor concentración de hidrógeno. De acuerdo a la fórmula de Scherrer, el FWHM de una línea de difracción aumenta a medida que el tamaño promedio de partícula del cristal disminuye [CULB1978]. A partir de los espectros de difracción convencional de rayos X se pudo constatar un cambio abrupto en el tamaño de partícula del cristal para la temperatura de 550°C en ambos materiales. Cabe recordar que esta temperatura es clave durante el proceso de hidrogenación, ya que representa un umbral en la temperatura para que se inicie la absorción del hidrógeno, pues la capa de óxido empieza a disminuir [BOYR1994, p-500]. Se piensa que el tamaño de cristal disminuye en este punto debido a la formación de hidruros que ocasionan un debilitamiento y fractura del material.

Otro aspecto que se observó fue el hecho de que los materiales presentan textura. La figura 6.25 muestra los patrones de difracción convencional para cuatro muestras de Ti-6Al-4V con diferentes concentraciones de hidrógeno. Se puede ver que las intensidades relativas de las reflexiones (100) y (002) se modifican con la presencia del hidrógeno, lo cual hace pensar que la absorción de hidrógeno induce un cambio en la orientación del cristal. Este comportamiento también se observó en las medidas hechas con ángulo rasante a 3° sin embargo ningún tipo de cambio apreciable se observó en las muestras de Ti. En esta figura también se observa el aumento en el FWHM de los picos de las muestras de Ti-6Al-4V con mayor concentración de hidrógeno.

En la figura 6.25 también se observa la pérdida de cristalinidad en el material. Lo anterior se manifiesta como la disminución en la señales de las reflexiones para ángulos grandes, a medida que aumenta la concentración de hidrógeno en el material.

El análisis con difracción de rayos X mostró una ligera evidencia de cambio en los parámetros de red para ambos materiales, principalmente en aquellas muestras con concentraciones altas de hidrógeno; este cambio se manifiesta como el corrimiento de los picos de difracción en el espectro de rayos X. Este comportamiento se puede observar en la

figura 6.25, en la cual se aprecia que los picos del Ti-6Al-4V de las muestras con mayor concentración de hidrógeno, se encuentran desplazados hacia la derecha del aquéllos que corresponden a la muestra de Ti-6Al-4V testigo. A partir de las ecuaciones (4.2) y (4.5) es posible calcular los parámetros de red a y c asociados a este corrimiento. Se ha reportado [SENO1999] que al penetrar el hidrógeno en las aleaciones de titanio, se produce una redistribución de los elementos de la aleación, provocando cambios en los volúmenes de las diferentes fases, lo cual hace que la red se expanda o se contraiga. Las muestras de Ti-6Al-4V con concentraciones de hidrógeno mayores de $(1.86 \pm 0.15) \times 10^{22}$ H/cm³, y que corresponden a las muestras hidrogenadas a temperaturas mayores de 600°C, muestran una máxima disminución de 1% en el parámetro de red a y un aumento máximo de 0.8% en c . Por otro lado, en el caso del Ti, los cambios son menores, la máxima disminución en el parámetro del red a es del 0.4%, mientras que el máximo aumento en c es apenas del 0.2%; ambos valores corresponden a la muestra hidrogenada a 650°C, con una concentración de hidrógeno de $(2.79 \pm 0.22) \times 10^{22}$ H/cm³. Es oportuno mencionar que para ambos materiales las medidas se tomaron de espectros de difracción convencional y los porcentajes anteriores son relativos a los valores de los parámetros de red reportados en la literatura [DONM1988, BOYR1994].

Al comparar la relación c/a de la fase α tanto del Ti como de la aleación Ti-6Al-4V, se observó que ésta aumenta con la concentración de hidrógeno en cada material, dándose este incremento justo cuando el material empieza a absorber hidrógeno de manera significativa, lo cual se manifiesta a una temperatura de 550°C en el Ti y a 600°C en el Ti-6Al-4V, tal como se puede ver en las tablas 6.7 y 6.8. El cociente c/a de una muestra hace referencia a la regularidad de la celda cuando éste se compara con el mismo cociente de una muestra testigo. La distorsión que sufre la celda al entrar el hidrógeno es ligeramente mayor en la aleación que en el Ti, pues disminuye el parámetro a y aumenta c , lo cual hace suponer que el hidrógeno se aloja en su mayoría en los sitios tetraedrales que se encuentran en la dirección de c , y a través de los cuales se lleva a cabo con mayor facilidad la difusión, pues el hidrógeno puede saltar entre sitios tetraedrales sin tener que pasar por sitios octaedrales.

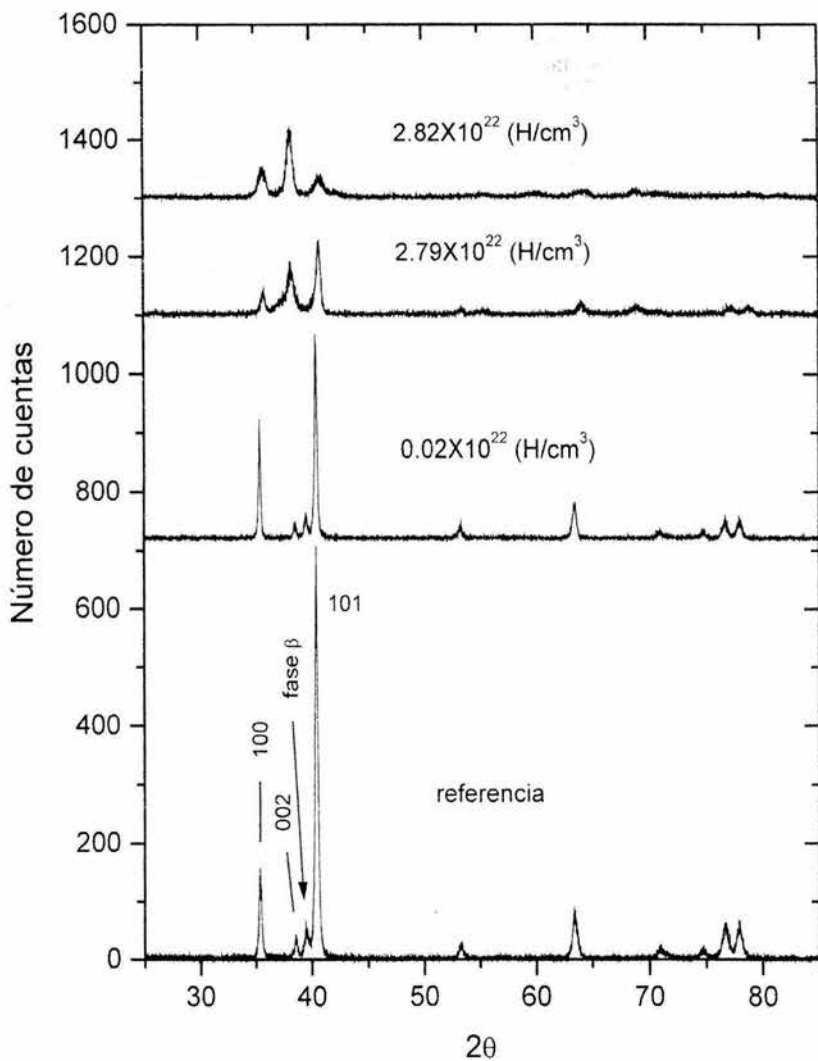


Figura 6.25. Relación entre las intensidades relativas de las reflexiones (100) y (002) para muestras de Ti-6Al-4V con diferentes concentraciones de hidrógeno.

Tabla 6.7. Relación entre los parámetros de red c/a y la temperatura de hidrogenación del Ti.

Muestra	Temperatura de hidrogenación (°C)	a (nm)	c (nm)	c/a
Ti*		0.2950*	0.4686*	1.588
Ti 126	150	0.2949	0.4683	1.588
Ti 108	300	0.2946	0.4672	1.586
Ti 110	450	0.2945	0.4679	1.589
Ti 140	500	0.2948	0.4681	1.588
Ti 142	550	0.2951	0.4694	1.591
Ti 122	600	0.2949	0.4693	1.591
Ti 144	650	0.2938	0.4696	1.598

*[DONM1988]

Tabla 6.8. Relación entre los parámetros de red c/a y la temperatura de hidrogenación del Ti-6Al-4V.

Muestra	Temperatura de hidrogenación (°C)	a (nm)	c (nm)	c/a
Ti-6Al-4V**		0.2925*	0.4670*	1.596
Ti-6Al-4V 131	150	0.2932	0.4668	1.592
Ti-6Al-4V 113	300	0.2929	0.4666	1.593
Ti-6Al-4V 129	450	0.2924	0.4662	1.594
Ti-6Al-4V 143	500	0.2921	0.4654	1.593
Ti-6Al-4V 145	550	0.2926	0.4659	1.596
Ti-6Al-4V 123	600	0.2898	0.4680	1.615
Ti-6Al-4V 151	650	0.2896	0.4704	1.624
Ti-6Al-4V 95	750	0.2896	0.4706	1.625

**[BOYR1994]

6.4. RESULTADOS MICRODUREZA

Los resultados obtenidos de las pruebas de microdureza muestran diferencias en las propiedades mecánicas del Ti y del Ti-6Al-4V, que se reflejan como una mayor dureza por parte de la aleación. Es posible observar en las figuras 6.20 y 6.21 que la microdureza del Ti-6Al-4V casi duplica la del Ti tanto para las muestras testigo como para las hidrogenadas.

En todos los estudios de microdureza, las indentaciones se hicieron utilizando el mismo indentador de base piramidal, por lo que se podría suponer que estas indentaciones deberían ser geoméricamente similares en todos los tamaños, y se esperaría que las medidas de dureza fueran independientes de la fuerza aplicada; sin embargo, como se puede apreciar en las figuras 6.26 y 6.27, en ambos materiales existe una variación en la dureza del material dependiendo del peso del indentador utilizado, observándose un incremento en la microdureza al disminuir el peso. Este efecto se conoce como efecto de tamaño de indentación (ISE, del inglés *indentation size effect*), y aunque ha sido ampliamente investigado y existen muchas teorías que tratan de explicarlo [GANN1970, PETJ1983, KOTP1989, LIH1993, LIHO1994, GONJ2000, SUBK2000, SANK2002], no se ha llegado a obtener una explicación clara y precisa del motivo de este fenómeno. Una de las formas de verificar si se presenta el efecto ISE en los materiales estudiados es utilizando la ley de Meyer

$$P = Ad^n \quad (6.1)$$

donde A es una constante y n es el número o índice de Meyer, el cual representa una medida del ISE. Si $n < 2$, se tiene un efecto ISE normal, es decir, la microdureza aumenta a medida que el peso de la indentación disminuye; si $n > 2$, el efecto ISE es inverso, esto es, que una microdureza pequeña se da para pesos pequeños; y por último, si $n = 2$, entonces la dureza es independiente del peso aplicado. Hasta el momento no se cuenta con tablas que indiquen el tipo de ISE que presenta cada material, sin embargo, en la literatura se registra un mayor número de materiales cuyo ISE es normal, tal como se observa en ambos materiales estudiados en este trabajo.

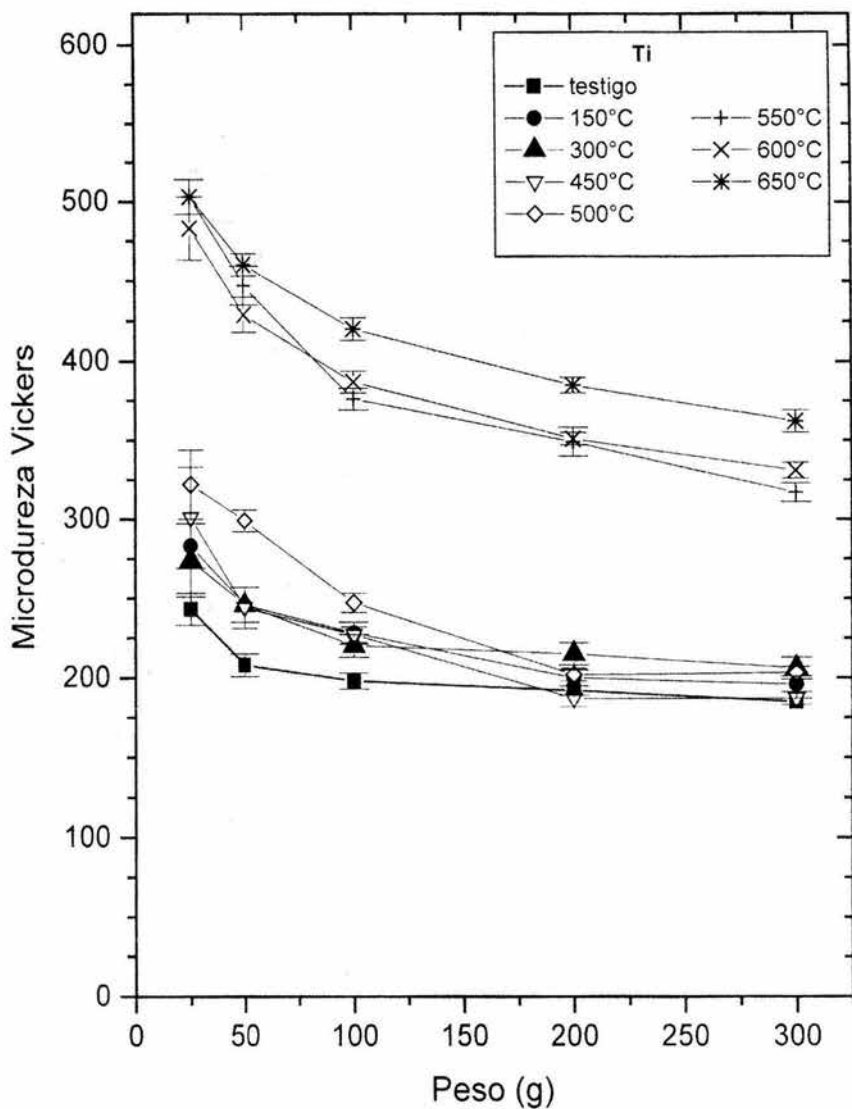


Figura 6.26. Microdureza Vickers para diferentes concentraciones de hidrógeno en Ti.

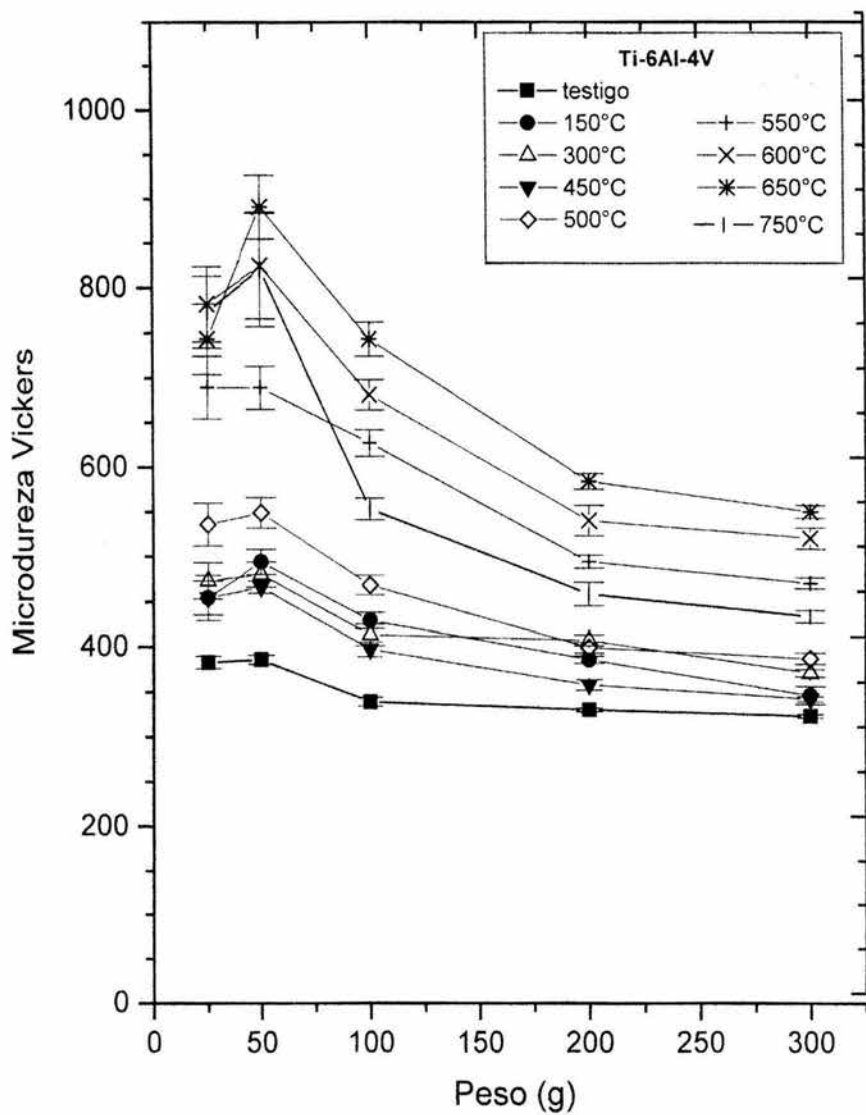


Figura 6.27. Microdureza Vickers para diferentes concentraciones de hidrógeno en Ti-6Al-4V.

La figura 6.26, muestra los valores de la microdureza Vickers de las muestras de titanio graficadas en función del peso aplicado al indentador. En esta gráfica se observa que el máximo valor de la dureza se presenta para un peso de 25g; posteriormente este valor empieza a disminuir hasta que alcanza los 100g, y por último, a partir de 200g la microdureza permanece casi constante. El titanio presenta un comportamiento ISE normal, el cual se puede confirmar al calcular los índices de Meyer. Los resultados del análisis de los índices de Meyer para este material se presentan en la tabla 6.9. En ella se puede observar que la muestra testigo presenta el índice de Meyer más cercano a 2, lo cual indica que presenta menor dependencia entre la microdureza y el peso aplicado.

Tabla 6.9 Índices de Meyer para el Ti

Muestra	Temperatura de hidrogenación (°C)	n	Coefficiente de correlación
Ti testigo	NO	1.824	0.999
Ti 126	150	1.731	0.999
Ti 108	300	1.742	0.997
Ti 110	450	1.671	0.999
Ti 140	500	1.650	0.999
Ti 142	550	1.688	0.999
Ti 122	600	1.741	0.999
Ti 144	650	1.770	1.000

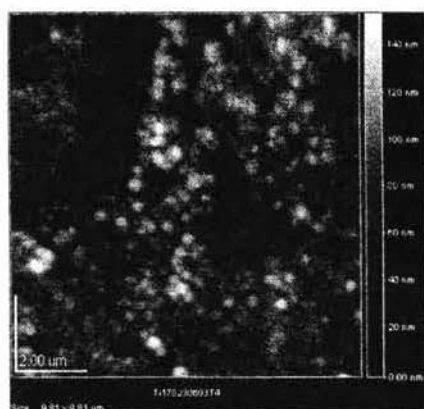
En el caso del Ti-6Al-4V (véase fig. 6.27), se advierte un comportamiento casi similar al del Ti, con la diferencia de que la microdureza a 25g tiene un valor pequeño, para después aumentar a los 50g, y por último seguir el mismo comportamiento que el titanio para pesos mayores. Los saltos que tienen el valor de la microdureza para pesos pequeños hacen suponer que se está presentando un efecto de superficie en el material, posiblemente debido a la formación de islas de óxidos metálicos, los cuales producen cambios en la dureza del material en esta zona. En la tabla 6.10 se presentan los índices de Meyer para

este material, que son muy similares a los del Ti. El índice de Meyer de la muestra testigo es más cercano a 2, incluso que para el Ti, lo que indica que en este caso la dependencia entre la microdureza y el peso aplicado es todavía menor. Para la muestra hidrogenada a 750°C, se observa que el índice de Meyer disminuye considerablemente; este efecto también es posible observarlo en cierta medida en la figura 6.27, en la cual se aprecia que la curva de microdureza que representa a esta muestra está muy por debajo de lo que se esperaba. Se cree que este comportamiento se puede deber a la concentración de hidrógeno presente en la muestra, la cual es la mayor de todas. Se ha observado que al introducir impurezas en un cristal, en este caso se trataría del hidrógeno, la dureza aumenta hasta llegar a un valor máximo para una concentración particular, pero se ha documentado [KOTP1989] que cuando estas impurezas llegan a un valor límite, puede darse el caso de que si se continúa el proceso de introducción de impurezas, la dureza empieza a disminuir.

Para ambos materiales es posible observar una relación entre la concentración de hidrógeno y el incremento de su dureza, tal como se aprecia en las figuras 6.26 y 6.27.

Tabla 6.10 Índices de Meyer para el Ti-6Al-4V

Muestra	Temperatura de hidrogenación (°C)	n	Coefficiente de correlación
TiAlV testigo	NO	1.853	0.999
TiAlV 131	150	1.777	0.998
TiAlV 113	300	1.812	0.999
TiAlV 129	450	1.772	0.999
TiAlV 143	500	1.735	0.998
TiAlV 145	550	1.700	0.998
TiAlV 123	600	1.672	0.998
TiAlV 151	650	1.710	0.995
TiAlV 95	750	1.550	0.997



9.81 x 9.81 μm x 154 nm

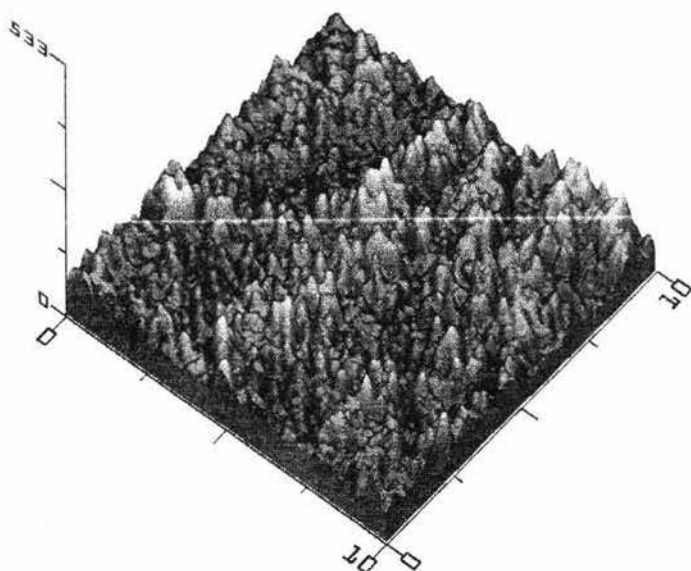


Figura 6.28. Imagen de microscopía de fuerza atómica de una muestra de Ti hidrogenado a 600°C. En la parte superior se observa la superficie de la muestra hidrogenada. En la parte inferior se ve la imagen tridimensional de la muestra, en la cual se aprecian las cordilleras de 154 nm de altura que producen un aumento en la dureza del material al hacer más difícil el paso de las dislocaciones a través del mismo.

Cabe recordar que la concentración de hidrógeno aumenta con la temperatura de hidrogenación. La manera en la cual el hidrógeno modifica las propiedades mecánicas del Ti y del Ti-6Al-4V resulta evidente al observar dos grupos bien definidos en las figuras 6.26 y 6.27. El primer grupo engloba a las muestras con un gran contenido de hidrógeno, es decir, aquellas hidrogenadas a temperaturas superiores a los 550°C, las cuales presentan una microdureza elevada. Por otro lado se encuentra el grupo que presenta una microdureza baja, y que corresponde a las muestras con poca concentración de hidrógeno, es decir, las hidrogenadas a 500°C y temperaturas menores. El aumento en el valor de la microdureza al incrementarse la concentración de hidrógeno en las muestras se puede explicar si se entiende a la dureza en términos de la resistencia ofrecida por el material al movimiento de las dislocaciones. De esta manera, los sitios con impurezas retardan el movimiento de las dislocaciones haciendo que el material se vuelva más duro.

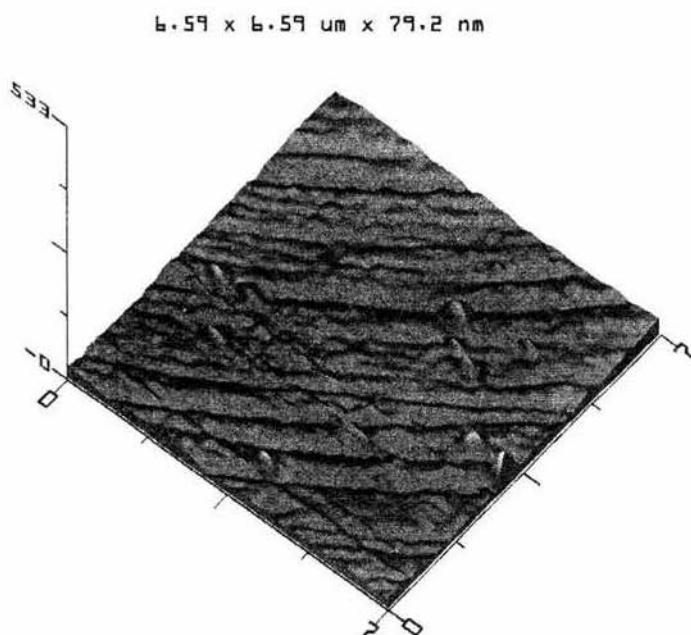
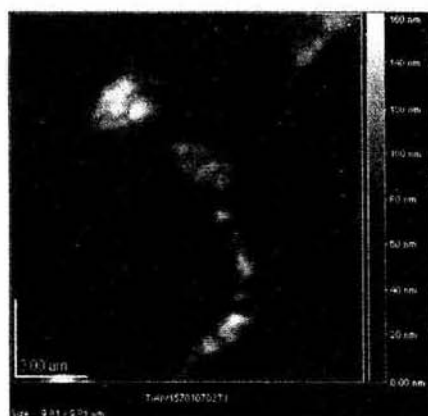


Figura 6.29. Imagen tridimensional de una muestra testigo de Ti, obtenida con un microscopio de fuerza atómica. Se observa una muestra con poca rugosidad.

En nuestro caso, al entrar el hidrógeno al material empieza la formación de hidruros de titanio, los cuales forman barreras que retardan el movimiento a las dislocaciones. Estas barreras se forman tanto en el Ti como en la aleación Ti-6Al-4V, pero en diferentes zonas del material, tal como se observó en los estudios realizados con microscopía de fuerza atómica. En el caso del titanio hidrogenado a 600°C, se observa que el crecimiento de los hidruros se llevó a cabo de manera uniforme en la superficie del material, tal como se ve en la figura 6.28. En la imagen superior de esta figura se aprecia la superficie de la muestra hidrogenada, mientras que en la parte inferior se observa la imagen tridimensional de las grandes cordilleras de 154 nm de alto, que son las responsables de incrementar la dureza del material. La figura 6.29 muestra la imagen tridimensional de una muestra testigo de Ti, en la cual sólo se observan pequeñas onduladas es apenas 15 nm. A partir de estas dos figuras es posible darse cuenta de la razón del aumento de dureza en los materiales hidrogenados.

En el Ti-6Al-4V también se forman cordilleras como consecuencia de la entrada de hidrógeno al material, pero en este caso, el hidrógeno se acumula sólo en ciertas partes del mismo, en lo que podría ser la fase β , dado que en esta fase se lleva a cabo la mayor difusión de hidrógeno dentro del material. En la parte superior de la figura 6.30 se observa la imagen de la superficie de la muestra de Ti-6Al-4V hidrogenada a 600°C, mientras que en la parte inferior se ve la imagen tridimensional de la superficie de esta muestra, donde se aprecia que las cordilleras más altas se encuentran en lo que parecería ser las fronteras de grano, alcanzando una altura de 163 nm. La superficie tridimensional de una muestra testigo de la aleación se puede observar en la figura 6.31, donde se aprecia una superficie más uniforme con pequeñas barreras de sólo 20 nm. Como se puede ver a partir de ambas figuras, en este caso también es notable la diferencia en tamaños de las cordilleras, lo que ocasiona que la dureza se incremente con la entrada de hidrógeno al material.



9.81 x 9.81 um x 163 nm

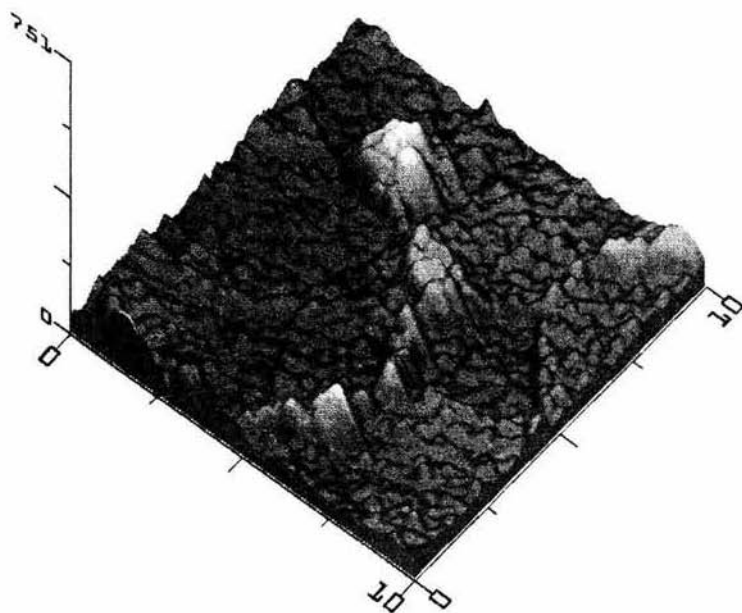


Figura 6.30. Imagen de microscopio de fuerza atómica de una muestra de Ti-6Al-4V hidrogenada a 600°C. En la imagen superior se observa la superficie de la muestra, mientras que en la parte inferior se muestra la imagen tridimensional de la misma muestra, donde se observan cordilleras de 163 nm de altura a lo largo de lo que podrían ser la fase β de la aleación.

6.97 x 6.97 μm x 74.0 nm

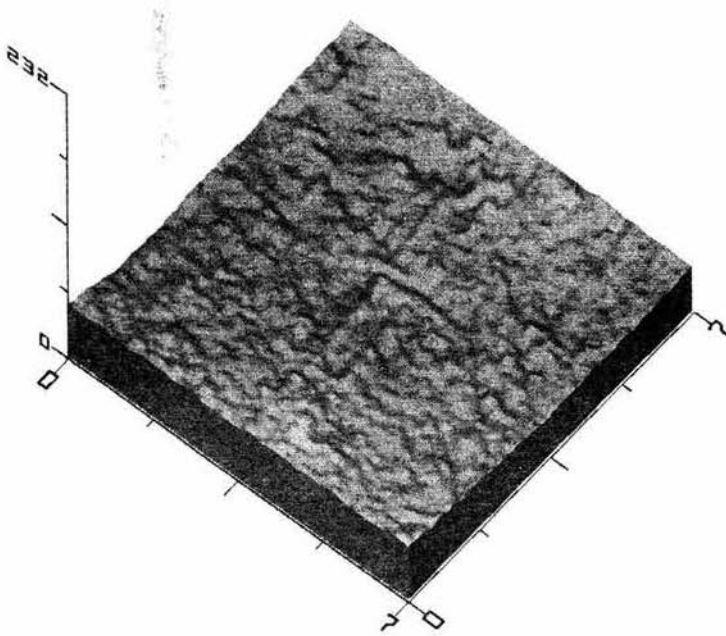


Figura 6.31. Imagen tridimensional obtenida con microscopía de fuerza atómica de una muestra testigo de la aleación Ti-6Al-4V. En ella se observan pequeñas cordilleras de apenas 20 nm de altura.

Como la entrada de hidrógeno al material produce un aumento en la dureza del mismo, la pérdida de hidrógeno también se manifiesta como una disminución en la dureza del material, tal como se puede constatar por el comportamiento de la muestra de TiAlV-300. En la figura 6.32 se grafican tres curvas de microdureza contra el peso del indentador para dos muestras de la aleación Ti-6Al-4V. Las medidas marcadas por un triángulo representan a la muestra TiAlV-300 para una máxima concentración de hidrógeno, mientras que las del círculo representan a la misma muestra, pero con una concentración menor de hidrógeno, es decir, después de perder hidrógeno de su estructura de manera natural. En los valores marcados con un cuadrado se grafica la dureza de la muestra testigo de Ti-6Al-4V.

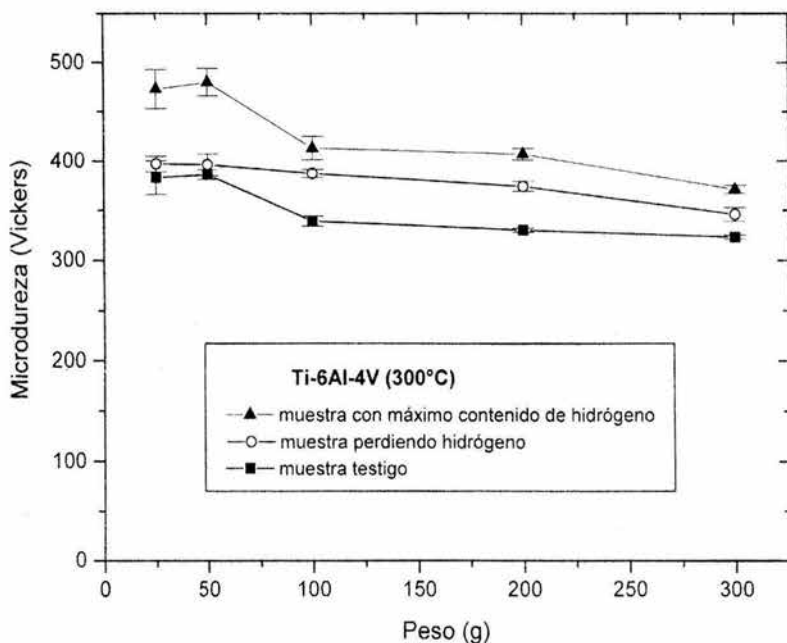


Figura 6.32. Disminución de la dureza de una muestra de Ti-6Al-4V al perder hidrógeno de manera natural.

En esta figura se observa que a medida que la muestra pierde hidrógeno, la microdureza disminuye, aproximándose al valor de la microdureza de la muestra testigo, la cual no presenta ningún proceso térmico. Esta disminución en la microdureza del material se observó en todas las muestras de ambos materiales, lo cual hace suponer que las muestras tenderán a regresar a su condición mecánica inicial de dureza. El tiempo que les tome para retornar a este punto dependerá tanto del material como de la cantidad de hidrógeno que hubiesen absorbido.

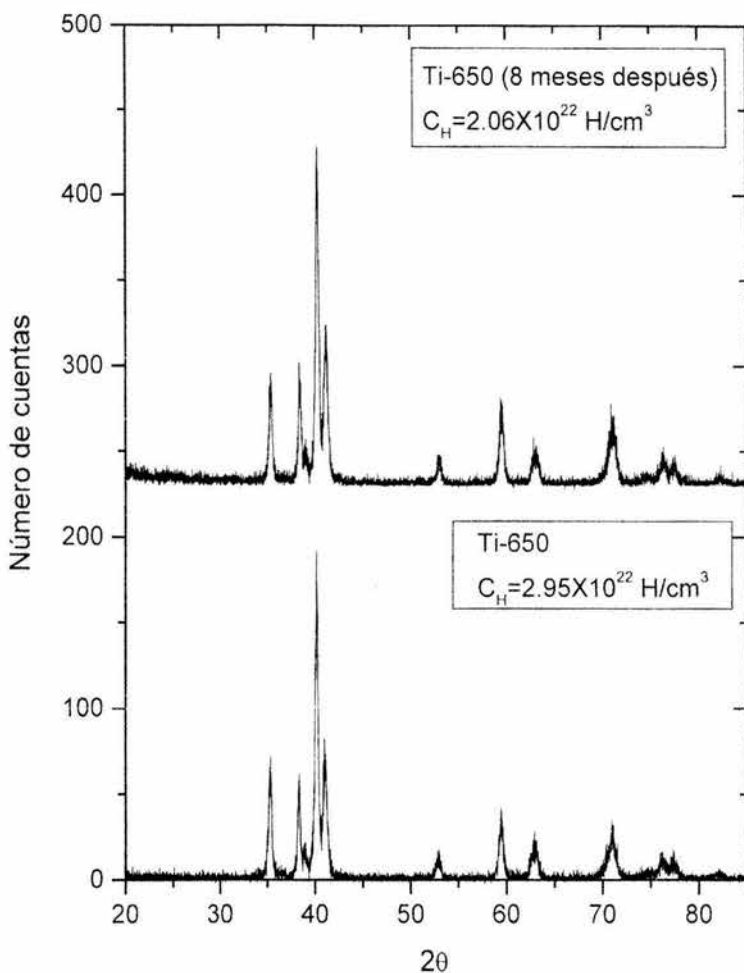


Figura 6.33. Comparación de dos espectros de difracción de rayos X para la misma muestra de Ti hidrogenada a 650°C. El espectro inferior fue tomado inmediatamente después a la hidrogenación de la muestra; mientras que el espectro superior se obtuvo 8 meses después de la hidrogenación, tiempo durante el cual la muestra permaneció almacenada a temperatura ambiente. En ambos espectros se observan los mismos picos de TiH₂, aún cuando en la parte superior de la figura la muestra ha perdido hidrógeno.

Resulta oportuno aclarar que aunque se han mostrado cambios en la microdureza de los materiales ante la entrada y salida de hidrógeno de ellos, la microestructura del material no se modificó ante la pérdida de hidrógeno, tal como lo demuestran los estudios de difracción de rayos X, al cual se sometieron todas las muestras después de verificar que estaban perdiendo hidrógeno y que su microdureza estaba disminuyendo. Estos resultados se pueden apreciar en la figura 6.33, donde se observan los espectros de difracción de rayos X de la muestra de titanio hidrogenada a 650°C. Como se observa en ella, los espectros muestran gran similitud en cuanto a anchura de los picos, relaciones de tamaño entre ellos y corrimientos, además de que se observan las mismas señales del TiH_2 y en las mismas proporciones en ambos espectros.

Lo anterior lleva a pensar que la salida del hidrógeno no produjo cambios estructurales evidentes en ninguna de las muestras de ambos materiales, porque la pérdida de hidrógeno reportada directamente por los estudios ERDA realizados en fechas posteriores a la hidrogenación, así como de manera indirecta en relación a la disminución de la dureza de los materiales, no se debe al hidrógeno que ha formado hidruros, sino a aquel hidrógeno molecular o atómico que se encuentra en la superficie o de manera intersticial dentro del material. Este mismo razonamiento hace pensar que la dureza del material se debe exclusivamente al hidrógeno localizado intersticialmente dentro de las estructuras del Ti y de la aleación Ti-6Al-4V, y no es consecuencia del hidrógeno que ha formado hidruros.

6.5. RESULTADOS MICROSCOPIO ÓPTICO Y ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Los resultados arrojados de los estudios hechos con microscopía electrónica de barrido muestran grandes fracturas en las muestras de Ti hidrogenado a 750°C, pero no en las muestras de Ti-6Al-4V, tal como es posible observar en las figuras 6.34 y 6.35, respectivamente.

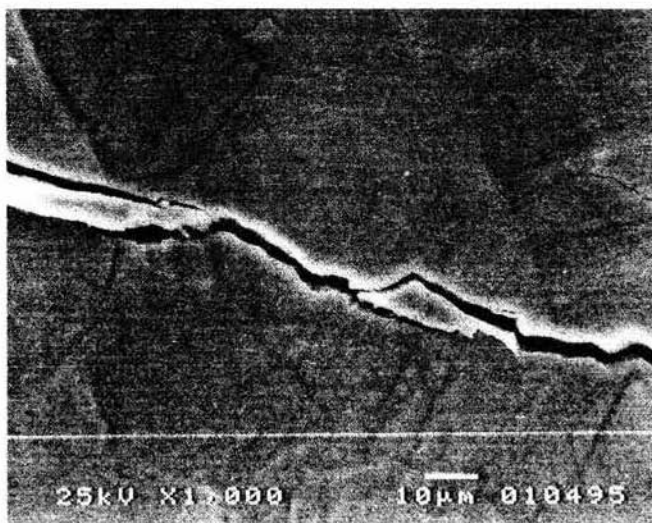


Figura 6.34. Muestra de Ti hidrogenada a 750°C. Es posible observar los granos del material, así como el daño sufrido durante su hidrogenación. Se aprecia que la fractura atraviesa los granos del metal.

En las imágenes de Ti hidrogenado a 600°C, se observa el daño en el material durante el proceso de la hidrogenación, el cual se manifiesta como islas de óxido coloreadas a lo largo de la muestra, tal como se observa en la figura 6.36 obtenida con microscopio óptico con una amplificación de 50×. Resulta oportuno aclarar que el óxido formado en la superficie de todas las muestras se debe a la oxidación que el material sufrió mientras éste se hidrogenaba. Así mismo, como consecuencia de la entrada de hidrógeno al

material, se aprecia un efecto de realce en la estructura, además de la disminución de las bandas paralelas observadas en la muestra testigo de Ti.



Figura 6.35. Micrografía SEM de una muestra de Ti-6Al-4V hidrogenada a 750°C. Se observan los granos del material sin ningún daño apreciable. Es posible apreciar que el tamaño de grano de la aleación es mucho menor que el del Ti.

Al realizar la metalografía para revelar los hidruros de la muestra Ti-650, así como en otras muestras hidrogenadas a temperaturas mayores de 550°C, se observó el crecimiento del hidruro de titanio sobre la superficie del material, tal como lo muestra la figura 6.37, tomada utilizando el microscopio óptico con una amplificación de 50×. En ella se aprecia que el hidruro crece de manera no uniforme, formando cordilleras, además se observa que el tamaño de grano se reduce considerablemente. Esto último explica el resultado obtenido por medio del estudio de XRD, en el cual se encontró una disminución en el tamaño del cristal para las muestras con abundante concentración de hidrógeno, es decir, aquéllas hidrogenadas a temperaturas superiores a los 550°C.

Por otro lado, en la figura 6.38 se observa la imagen del Ti-150 tomada con microscopio óptico con una amplificación de 250×. Esta muestra fue hidrogenada a 150°C y aunque contiene una mínima cantidad de hidrógeno, la metalografía para hidruros revela, además de la estructura del Ti, unos puntos sobre la superficie de la muestra, los cuales podrían tratarse del inicio de la fase de hidruro en el metal.

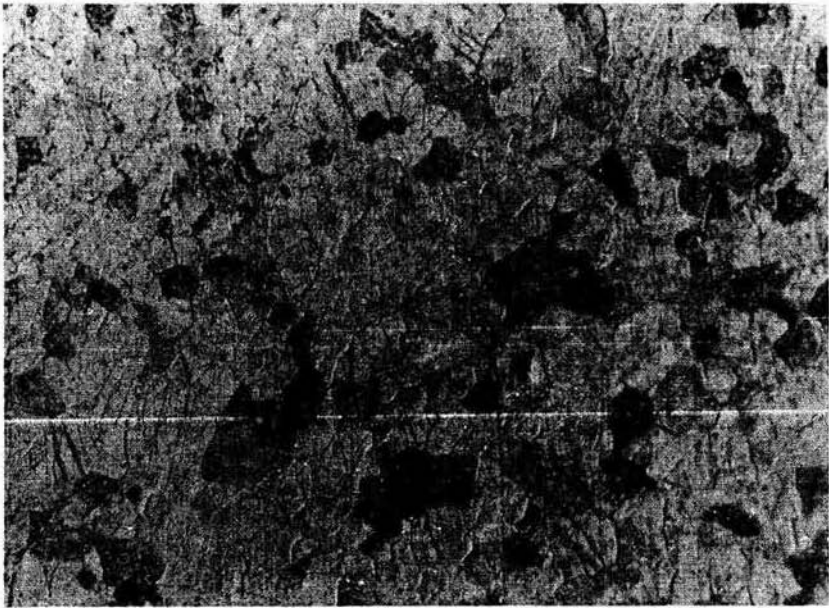


Figura 6.36 Imagen de microscopio óptico con amplificación de 50×, donde se observa una muestra de Ti hidrogenado a 600°C.

Una vez que en la sección 2.1 se estableció la estructura de la aleación Ti-6Al-4V utilizada en este trabajo, ahora se continuará analizando las imágenes de muestras de Ti-6Al-4V hidrogenadas.

La muestra TiAlV-650, con abundante concentración de hidrógeno, muestra una superficie oxidada de manera no uniforme. En ella se observan grandes islas de diferentes colores, lo cual hace pensar que el espesor de la capa de óxido cambia a lo largo de la muestra. La metalografía para revelar hidruros no arrojó resultados concluyentes referentes a la manera en la cual se forma el hidruro, pues en las micrografías sólo se observaron los granos de la aleación, un tanto difuminados, que conforman la fase α y la fase β incompleta. Esta falta de resultados se puede deber a que los ácidos utilizados para revelar los hidruros sólo funcionan para el titanio y no para las aleaciones de éste.



Figura 6.37. Fotografía tomada con microscopio óptico a una amplificación de 50x, de una muestra de Ti hidrogenado a 650°C, utilizando un proceso de metalografía para revelar los hidruros. Los hidruros de titanio se ven como cordilleras en la superficie de la muestra.

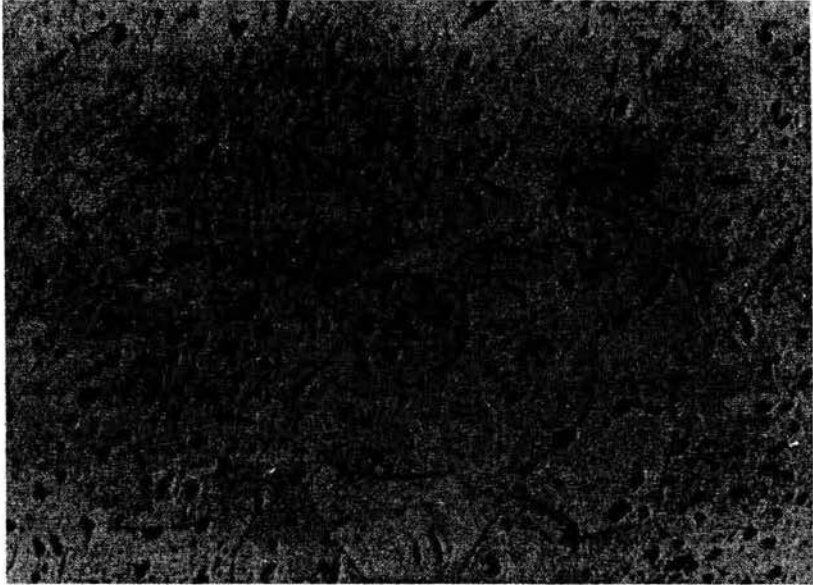


Figura 6.38 Imagen de Ti hidrogenado a 150°C y con proceso de metalografía para revelar hidruros. La fotografía obtenida con microscopio óptico con amplificación de 250× muestra los granos de Ti, además de unos pequeños puntos en la superficie que se relacionan con el inicio de la fase de hidruro en el metal.

Las imágenes del Ti-6Al-4V hidrogenado a 650°C (figura 6.39) muestran la misma estructura compuesta por la fase α y la fase β incompleta; sin embargo, en este caso la fase β , además de estar incompleta, está poco definida. La alteración en la fase β podría ser consecuencia del proceso de hidrogenación del material, ya que esta fase constituye la ruta de entrada del hidrógeno al material, además que la tasa de difusión del hidrógeno es mucho mayor en la fase β que en la α , tal como se explicó en el capítulo 2.

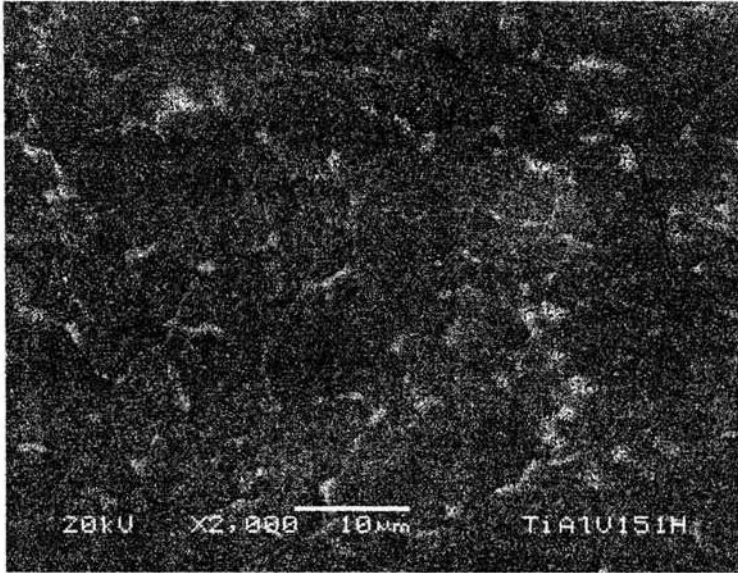


Figura 6.39 Micrografía SEM de una muestra de Ti-6Al-4V hidrogenada a 650°C. En ella se observan las fases α y β de la aleación. Como consecuencia de la entrada de hidrógeno, la fase β se vuelve difusa.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de hidrógeno (la máxima concentración de H en Ti fue $(2.95 \pm 0.24) \times 10^{22}$ H/cm³, mientras que en la aleación Ti-6Al-4V esta concentración fue $(2.82 \pm 0.22) \times 10^{22}$ H/cm³) obtenidas durante el proceso de hidrogenación utilizado en este trabajo son comparables y se encuentran dentro del orden de magnitud de otros materiales estudiados, como lo son el Mg, cuya máxima concentración de H reportada es 6.5×10^{22} H/cm³ [WROZ2001], y el TiFe, con una concentración máxima que varía entre dos estudios reportados: Wronzky [WROZ2001] encontró que la máxima cantidad de H en TiFe era de 6×10^{22} H/cm³, mientras que Jain [JAI2000] obtuvo que este valor era de 1.36×10^{22} H/cm. Como consecuencia de los resultados obtenidos en este trabajo se considera viable la utilización del Ti y de la aleación Ti-6Al-4V como contenedores de hidrógeno; sobre todo de la aleación, ya que aunque el Ti empieza a absorber hidrógeno a una temperatura ligeramente menor, su estructura resulta altamente sensible al incremento de la temperatura. Por esta razón al Ti-6Al-4V se le podría considerar un mejor candidato para utilizarse como contenedor de hidrógeno. Resulta oportuno aclarar que las concentraciones de hidrógeno en la aleación Ti-6Al-4V a altas temperaturas podrían ser mayores que la presentada en este trabajo si los experimentos se realizaran con muestras de Ti-6Al-4V cuya fase β esté completa, pues es precisamente a través de esta fase donde se lleva a cabo la mayor difusión de hidrógeno dentro del material. Lo anterior se debe a que la energía de activación en la fase β es pequeña, tal como se calculó en el capítulo 2; además de que el H puede desplazarse más fácilmente a través de sitios tetraedrales, pues la mayoría de éstos no se encuentran separados por sitios octaedrales.

Se observó una pérdida de hidrógeno en las muestras de ambos materiales después de algunos meses de permanecer almacenadas a temperatura ambiente. Esta desorción presenta un comportamiento exponencial decreciente muy similar en ambos materiales. Las

muestras con concentraciones mayores de hidrógeno alcanzan más rápido su estabilización, que se da en un 75% de su concentración relativa de hidrógeno; mientras que las muestras con menores concentraciones de hidrógeno llegan a estabilizarse cuando alcanzan un 45% de su concentración relativa de hidrógeno.

Se comprobó que la pérdida de hidrógeno en ambos materiales se debe a un proceso natural y no es consecuencia de un efecto de erosión iónica producida durante la realización del análisis ERDA.

Previo a cualquier proceso térmico, ambos materiales presentan una capa superficial de hidrógeno y de óxido (TiO_2). Los estudios con RBS revelaron que la capa de TiO_2 en ambos materiales es en promedio de $0.15 \pm 0.012 \mu\text{m}$, mientras que los estudios realizados con ERDA muestran que la concentración de hidrógeno en el Ti ($C_{\text{H}} = (0.061 \pm 0.005) \times 10^{22} \text{ H/cm}^3$) es en promedio 15 veces mayor que en la aleación Ti-6Al-4V ($C_{\text{H}} = (0.004 \pm 0.0003) \times 10^{22} \text{ H/cm}^3$). Este resultado se debe a que la energía de activación del hidrógeno en el Ti-6Al-4V es superior a la correspondiente para el Ti, provocando que a temperatura ambiente, la difusión y absorción de hidrógeno en cada material sea diferente; sin embargo, a altas temperaturas el Ti-6Al-4V resulta ser mejor almacenador de hidrógeno.

Se observó que la capa de óxido de $1.5 \mu\text{m}$ formada artificialmente sobre el Ti y el Ti-6Al-4V no afecta la absorción de hidrógeno en ninguno de los materiales. Esta capa de óxido superficial desaparece del material, disolviéndose hacia el interior de éste durante el proceso de hidrogenación, como se observó en los experimentos y tal como se ha reportado en la literatura. Lo anterior se debe a que la capa de óxido del material reacciona con el hidrógeno de la cámara por medio de la reacción $\text{TiO}_2 + 4\text{H} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$, obteniéndose titanio y vapor de agua.

Con el proceso de hidrogenación utilizado en este trabajo, sólo se transformó una pequeña porción del material en hidruro metálico TiH_2 , tal como lo reflejan los resultados ERDA y los estudios de difracción de rayos X. En el caso del Ti, y para temperaturas superiores a los $600^\circ C$, se observaron algunas líneas de TiH_2 , mientras que en el caso de la aleación sólo se pudo apreciar una pequeña línea del hidruro metálico. Lo anterior sugiere que dentro de ambos materiales, pero sobre todo en el interior de la aleación, todavía se cuenta con espacio intersticial disponible para albergar hidrógeno, antes de que el material se convierta en hidruro metálico.

La absorción significativa de hidrógeno se lleva a cabo a partir de un umbral de temperatura durante el proceso de hidrogenación. En el Ti este umbral se da cerca de los $550^\circ C$, mientras que para el Ti-6Al-4V el umbral está entre los $550^\circ C$ y los $600^\circ C$. Una vez alcanzados estos valores, la concentración de hidrógeno aumenta considerablemente hasta que alcanza un valor de saturación cercano a los 3×10^{22} H/cm³ en ambos materiales.

Se encontraron diferencias considerables con relación a las propiedades mecánicas y microestructurales de los materiales Ti y la aleación Ti-6Al-4V utilizados en este trabajo, que se manifiestan primordialmente durante el proceso de hidrogenación. Para temperaturas de hidrogenación superiores a $550^\circ C$, el Ti sufre fisuras microscópicas que se incrementan con la temperatura, hasta alcanzar una fractura total del material al llegar a los $750^\circ C$. Las fisuras son consecuencia de la capa de óxido que durante el proceso térmico migra al interior del material y lo debilita, así como de la formación de hidruros metálicos producidos durante la hidrogenación. En el caso del Ti-6Al-4V, no se presentan fracturas macroscópicas del material en el intervalo de temperatura utilizado en el estudio, es decir entre $150^\circ C$ y $750^\circ C$, debido a que la aleación está compuesta por 2 fases, α y β , las cuales permiten la libre expansión del material durante el tratamiento, situación que no sucede con el Ti. Los materiales testigo también muestran diferencias mecánicas que se reflejan como una mayor dureza del Ti-6Al-4V en relación al Ti.

En los estudios metalográficos hechos a las muestras de la aleación Ti-6Al-4V utilizado en este estudio (lote nuevo) se observa que la aleación utilizada en este trabajo es más pobre en fase β , en relación a muestras de Ti-6Al-4V usadas previamente en otros estudios y a aquellas reportadas en la literatura. Este decremento en la fase β se manifiesta como la disminución en la cantidad de V (elemento que junto con el Ti componen la fase β) presente en muestras testigo del lote de Ti-6Al-4V, y fue posible verificarlo por medio de dos técnicas de análisis: XRD, en cuyos espectros se observa sólo un pequeño pico correspondiente a la fase β del material, mientras que en otros estudios se han observado tres picos de esta fase, y EDX, técnica que mostró que la cantidad de V presente en la aleación Ti-6Al-4V del lote viejo es más del doble que aquella del lote nuevo.

En ambos materiales, la difracción de rayos X mostró un incremento en el FWHM de los picos de aquellas muestras con concentraciones mayores de hidrógeno, lo cual hace pensar que la entrada del hidrógeno disminuye el tamaño del cristal, debido a que la formación de hidruros ocasionan fracturas dentro del material.

Se observó que la absorción de hidrógeno induce un cambio en la orientación del cristal para el Ti-6Al-4V, pero no para el Ti. También se aprecia un ligero cambio en los parámetros de red en ambos materiales. Para el Ti-6Al-4V y concentraciones mayores de 1.86×10^{22} H/cm³, el parámetro de red a disminuye en 1%, mientras que c aumenta en 0.8%. En el caso del Ti y para concentraciones superiores a 2.79×10^{22} H/cm³, a disminuye en 0.4%, mientras que se observa un aumento de c del 0.2%. El cociente c/a para la fase α del Ti y de la aleación Ti-6Al-4V aumenta ligeramente cuando se alcanza el umbral de temperatura para la absorción de H (550°C para el Ti y 600°C para el Ti-6Al-4V), lo cual significa que el H deforma ligeramente la red. En el Ti-6Al-4V fase α , esta deformación se manifiesta más en la dirección c , lo cual hace suponer que el H muestra preferencia por alojarse en los sitios tetraedrales que se encuentran en la dirección c , más que en aquéllos de la base.

Con relación a las medidas de microdureza de los materiales, se presenta un efecto ISE normal en ambos metales. En las muestras testigo se observó que la dureza del Ti-6Al-4V casi duplica la del Ti. En ambos materiales la microdureza aumenta con la concentración de hidrógeno presente en las muestras; sin embargo, también se advirtió que cuando esta concentración alcanza un valor máximo, la dureza puede revertir su comportamiento y disminuir, tal como ocurre con la muestra de Ti-6Al-4V hidrogenada a 750°C.

En ambos materiales se presenta una disminución en la microdureza de todas las muestras mientras el hidrógeno es liberado de manera natural del material. Estudios de difracción de rayos X realizados a las muestras una vez que han perdido hidrógeno, comprueban que la estructura del material no se modifica al perderlo, y que la disminución en la señal de hidrógeno reportado en los resultados ERDA, además del decremento en la dureza del material, se debe a la pérdida de hidrógeno atómico localizado intersticialmente en la redes del Ti y del Ti-6Al-4V, y no es consecuencia de los hidruros metálicos formados en el material. Con lo anterior se comprueba que el endurecimiento del Ti y de la aleación Ti-6Al-4V se debe básicamente al efecto que produce el hidrógeno intersticial sobre los materiales.

Se propone a futuro realizar un estudio más detallado del proceso de pérdida de hidrógeno, así como de los cambios en las propiedades estructurales y mecánicas en ambos materiales. Además se sugiere modificar los parámetros experimentales durante el proceso de hidrogenación, tales como el tiempo y la temperatura de hidrogenación, el flujo de los gases, así como el tipo de enfriamiento utilizado en los materiales. Tal vez un proceso de templado previo a la hidrogenación, permitiría una mayor absorción de hidrógeno al crearse un tamaño de grano menor durante el enfriamiento, incrementando de esta manera el área de las fronteras de grano que faciliten el paso del hidrógeno a través del material. Así mismo se planea hidrogenar de nueva cuenta las muestras previamente estudiadas, por ejemplo a una temperatura de 650°C, con el fin de observar su comportamiento, pues cada

una de ellas presenta diferentes características iniciales debidas al proceso previo de hidrogenación al que se sometieron. Se piensa que en estos procesos de hidrogenación posteriores, las muestras absorberán más hidrógeno que durante el primer proceso, pues ya cuentan con una preparación previa.

Además de los estudios previos, también se sugiere realizar curvas de histéresis para ambos materiales, con el fin de obtener un comportamiento detallado en el tiempo de los procesos de absorción y desorción del hidrógeno.

Como consecuencia de los resultados arrojados en este trabajo referentes al deterioro del titanio durante los procesos térmicos, se propone realizar un estudio más detallado del proceso de hidrogenación de la aleación Ti-6Al-4V en dos intervalos de temperatura. El primero de ellos sería a una temperatura superior a los 750°C, para observar si la concentración de hidrógeno presenta un comportamiento asintótico al valor previamente obtenido, o si ésta continúa aumentando. En segundo lugar se quisiera estudiar el proceso de absorción de hidrógeno en el intervalo de temperatura entre 500°C y 600°C, que es justamente cuando se alcanza el umbral de temperatura e inicia la absorción.

Por otro lado, también se tiene pensado medir la concentración de hidrógeno en diferentes materiales, pero introducirlo por medio de implantación iónica, para posteriormente comparar las concentraciones de hidrógeno obtenidas con ambos métodos.

APÉNDICE 1

FACTOR CINEMÁTICO DE DISPERSIÓN

Para calcular el factor cinemático de dispersión (K) es necesario considerar que la interacción entre el proyectil y el blanco es de tipo elástica, entonces se conserva la energía y el momento lineal (véase sección 3.2.1). De la figura 3.1 se obtienen las ecuaciones de conservación de la energía y del momento lineal:

$$m_1 v_1 = m_2 v_2 \cos \phi + m_1 v_1' \cos \theta \quad (\text{A1.1})$$

$$0 = m_1 v_1' \sin \theta - m_2 v_2 \sin \phi \quad (\text{A1.2})$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (\text{A1.3})$$

donde v_1 es la velocidad inicial del proyectil

v_1' es la velocidad final del proyectil

v_2 es la velocidad final del átomo dispersado.

Elevando al cuadrado las ecuaciones (A1.1) y (A1.2) y sumándolas se obtiene:

$$m_2 v_2^2 = m_1 v_1'^2 + m_1^2 v_1'^2 - 2 m_1^2 v_1 v_1' \cos \theta \quad (\text{A1.4})$$

Si la ecuación (A1.4) se divide entre $2m_1$ y si se definen $E_0 = \frac{1}{2}m_1v_1^2$, $E' = \frac{1}{2}m_2v_2^2$ y $E = \frac{1}{2}m_1v_1'^2$, entonces las ecuaciones (A1.3) y (A1.4) toman la forma

$$E' = E_0 - E \quad (\text{A1.5})$$

$$E' = \frac{m_1}{m_2}E_0 + \frac{m_1}{m_2}E - 2\frac{m_1}{m_2}\sqrt{EE_0}\cos\theta \quad (\text{A1.6})$$

Igualando (A1.5) y (A1.6)

$$E\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) - E_0\left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) = 2\left(\frac{m_1}{m_2}\right)\sqrt{EE_0}\cos\theta \quad (\text{A1.7})$$

Dividiendo la ecuación (A1.7) y tomando $K = E/E_0$ (ecuación 3.1)

$$K\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) - \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) = 2\left(\frac{m_1}{m_2}\right)\sqrt{K}\cos\theta \quad (\text{A1.8})$$

Por último, resolviendo para K en la ecuación (A1.8)

$$K = \left[\frac{\left(\frac{m_1}{m_2}\right)\cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2\sin^2\theta}}{\left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right)} \right]^2 \quad (\text{A1.9})$$

Para obtener la ecuación (3.2) basta con multiplicar la ecuación (A1.9) por m_2 .

$$K = \left[\frac{m_1\cos\theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2}\sin^2\theta}{(m_1 - m_2)} \right]^2 \quad (\text{A1.10})$$

APÉNDICE 2

SECCIÓN EFICAZ DE RUTHERFORD

Al proceso de dispersión elástica entre partículas cargadas se le denomina dispersión coulombiana, por ser la fuerza de Coulomb la que produce la dispersión. Cuando un proyectil puntual positivo choca con un núcleo atómico, se le llama dispersión de Rutherford, debido al experimento de dispersión de partículas alfa que realizó Rutherford, y gracias al cual descubrió la existencia del núcleo atómico.

La dispersión se denomina elástica cuando tanto el proyectil como el núcleo (blanco) conservan sus mismos estados antes y después de la colisión, es decir, durante el proceso no hay excitación ni del blanco ni del proyectil.

Para calcular la sección de Rutherford [FELL1986] se hace la suposición de que un proyectil con carga Z_1e y masa m_1 incide contra un blanco de carga Z_2e y masa m_2 . La fuerza coulombiana queda entonces como [RICJ2001 Ap.C y Ap.E]

$$\vec{F} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{A2.1})$$

donde $\vec{r}(t)$ es el vector del blanco al proyectil.

El tratamiento clásico de la dispersión elástica se efectúa en el sistema relativo, en el cual el origen de coordenadas se coloca fijo en la partícula blanco, con lo cual se reduce el problema al de una partícula de masa reducida μ en un campo central, con

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{A2.2})$$

En este sistema, la trayectoria del proyectil es una hipérbola (figura A2.1), en la cual el ion incidente entra de la izquierda con una velocidad v en dirección z . El parámetro de impacto b es la distancia entre la trayectoria recta inicial del proyectil y el eje z , y su posición en cualquier instante está definida por la distancia r al origen y el ángulo polar ϕ .

Si se considera \vec{p}_1 y \vec{p}_2 las cantidades de movimiento antes y después de la dispersión, entonces el cambio en momento $\Delta\vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1$ tiene una magnitud

$$\Delta p = 2\mu v \sin \theta'_2 \quad (\text{A2.3})$$

De la segunda ley de Newton $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$, e integrando para obtener Δp , se tiene:

$$\Delta p = \int (dp) = \int F \cos \phi dt = \int F \cos \phi \frac{dt}{d\phi} d\phi \quad (\text{A2.4})$$

Se puede relacionar $\frac{dt}{d\phi}$ con el momento angular de la partícula en el sistema relativo por medio de $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, que es constante pues la fuerza es central; siendo su magnitud

$$L = \mu r^2 \dot{\phi}$$

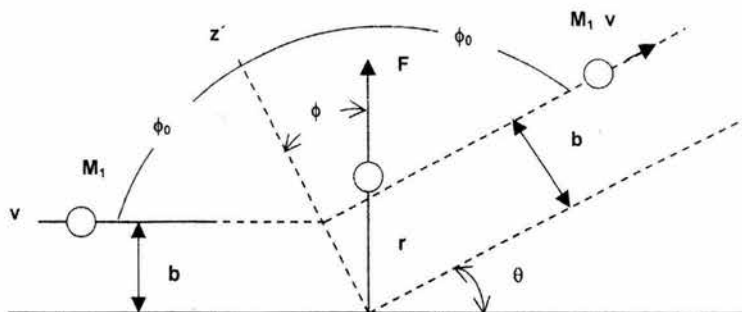


Figura A2.1 Geometría de la dispersión de Rutherford.

De la conservación del momento angular se tiene

$$L = \mu r^2 \dot{\phi} = \mu v b \quad (\text{A2.5})$$

de donde

$$\dot{\phi} = \frac{vb}{r^2} \quad (\text{A2.6})$$

por lo tanto

$$\frac{dt}{d\phi} = \frac{r^2}{vb} \quad (\text{A2.7})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A2.1) y (A2.7) en (A2.4), se obtiene:

$$\begin{aligned}
\Delta p &= \int \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \right) \cos \phi \left(\frac{r^2}{vb} \right) d\phi \\
&= \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} \int \cos \phi d\phi \\
&= \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} (\text{sen} \phi_2 - \text{sen} \phi_1)
\end{aligned}
\tag{A2.8}$$

donde $\phi_1 = -\frac{(\pi - \theta)}{2}$ y $\phi_2 = \frac{(\pi - \theta)}{2}$ (A2.9)

y $\text{sen} \phi_1 = -\cos \frac{\theta}{2}$ y $\text{sen} \phi_2 = \cos \frac{\theta}{2}$ (A2.10)

Entonces Δp toma la siguiente forma:

$$\Delta p = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{vb} \cos \frac{\theta}{2}
\tag{A2.11}$$

Combinado las ecuaciones (A2.3) y (A2.11) se obtiene una relación para el parámetro de impacto y el ángulo de dispersión

$$\begin{aligned}
2\mu v \text{sen} \frac{\theta}{2} &= \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{vb} \cos \frac{\theta}{2} \\
\Rightarrow b &= \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\mu v^2} \cot \frac{\theta}{2}
\end{aligned}
\tag{A2.12}$$

O bien, en función de la energía relativa $E_r = \frac{1}{2}\mu v^2$

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_r} \cot \frac{\theta}{2}
\tag{A2.13}$$

A partir de la ecuación (A2.13) es posible obtener una relación entre el parámetro de impacto y la sección diferencial de la siguiente manera:

Se considera un haz de partículas homogéneo, unidireccional, monoenergético y cuya densidad de flujo es ψ , que incide (en el sistema de referencia relativo) sobre un blanco puntual. Si el parámetro de impacto del proyectil es b , sufrirá una dispersión a un ángulo $\theta(b)$; pero si el proyectil tiene un parámetro de impacto $b+db$, seguirá otra trayectoria, dispersándose con un ángulo $\theta(b+db)$. De aquí que todas las partículas que incidan con parámetros de impacto entre b y $b+db$, serán dispersadas en ángulos en el intervalo entre θ y $\theta+d\theta$.

Si se generaliza lo anterior a tres dimensiones y se toma en cuenta la simetría cilíndrica alrededor del eje del haz, el número de proyectiles que llegan con parámetro de impacto entre b y $b+db$ por unidad de tiempo será

$$2\pi\psi b db \tag{A2.14}$$

Si por otro lado, la probabilidad de que las partículas sean dispersadas en la dirección θ es $\sigma(\theta)$, entonces el número de partículas que salen dentro del ángulo sólido $d\Omega=2\pi\sin\theta d\theta$ por unidad de tiempo es $\sigma(\theta)2\pi\psi\sin\theta d\theta$. Igualando con la ecuación (A2.14) se llega a

$$\psi 2\pi b |db| = \psi \sigma(\theta) 2\pi \sin\theta |d\theta|$$

de donde

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \tag{A2.15}$$

Sustituyendo la ecuación (A2.13) en la (A2.15) se obtiene la sección de Rutherford en el sistema relativo

$$\sigma_{Ruth}(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_r} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4 \theta/2} \quad (\text{A2.16})$$

Para el caso experimental, es preferible trabajar en el sistema de laboratorio, para el cual se tiene la siguiente transformación entre ángulos de dispersión

$$\tan \theta_L = \frac{\text{sen} \theta}{\cos \theta + m_1/m_2} \quad (\text{A2.17})$$

con θ_L el ángulo de dispersión en el sistema de laboratorio.

Con esta transformación se obtiene la sección de Rutherford en el sistema de laboratorio

$$\sigma_L(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta_L} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \text{sen} \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \text{sen} \theta \right]^2} \quad (\text{A2.18})$$

con E la energía cinética en el sistema de laboratorio.

APÉNDICE 3

OBTENCIÓN DEL VALOR DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN Y EL SITIO DE OCUPACIÓN DEL H EN Ti.

Para complementar lo expuesto al final del capítulo 2, en este apéndice se dará una breve explicación de los principales técnicas utilizadas para medir el coeficiente de difusión y la energía de activación, aún cuando ninguno de estos métodos fue utilizado en el trabajo.

A3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La resonancia magnética nuclear o NMR [DOOK1980, BUSL1980, KORC1978, STAB1961], permite medir el tiempo de relajación (T_1) spin-red como función de la temperatura, con lo cual es posible determinar los valores del coeficiente de difusión y las energías de activación del hidrógeno en el metal.

La tasa de relajación debida a la difusión (T_{1d})⁻¹ se obtiene de la ecuación

$$\frac{1}{T_{1d}} \propto \frac{1}{\omega_0^2 \tau_c} \quad \text{cuando } \omega_0 \tau_c \gg 1 \quad (\text{A3.1})$$

donde $\omega_0/2\pi$ es la frecuencia del espectrómetro y

$\tau_c = \tau/2$, τ es el tiempo medio de residencia de un átomo de hidrógeno en un sitio particular.

El tiempo de correlación (τ_c) se puede relacionar con la energía de activación por medio de la relación

$$\tau_c = \tau_\infty \exp(E_a/kT) \quad (\text{A3.2})$$

de donde

$$T_{1,d} = A \exp(E_a/kT), \text{ con } A \text{ constante.}$$

Al graficar el $\ln(T_{1,d})$ contra $1/T$ se obtendrá una línea, cuya pendiente será E_a/k . De esta manera es posible medir la energía de activación del hidrógeno en un metal.

A3.2 DISPERSIÓN INELÁSTICA DE NEUTRONES

La dispersión inelástica de neutrones [KHOR1982] permite determinar los pasos individuales que recorre un protón mientras se difunde a través de una red cristalina. El sitio de ocupación del hidrógeno en la red se obtiene al hacer medidas de las frecuencias de los modos locales del protón, pues estas medidas consisten en uno o más picos que son característicos de un determinado sitio geométrico donde se aloja el hidrógeno. Este método también permite determinar la frecuencia de vibración del hidrógeno en un sitio de la red. La dispersión inelástica de neutrones predice que el hidrógeno presenta más probabilidades de encontrarse en sitios tetraedrales que octaedrales en el Ti fase α , resultado que se utilizó en el capítulo 2 para plantear un modelo de la difusión del hidrógeno en titanio.

REFERENCIAS

1. [ADEE2000] E. Adem, coordinadora, Una ventana hacia la investigación en Física, Ediciones Científicas Universitarias, México, D.F., 2000. Cap. XIX.
2. [ALEG1978] G. Alefeld and J. Völkl, Ed., *Hydrogen in Metals I-II*, Springer Verlag, Alemania (1978).
3. [ASKD1994] D. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, ITP, 3ª. Ed., E.U.A (1994).
4. [ASHN1976] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, EUA (1976).
5. [BAGJ1992] J.E.E. Baglin, A.J. Kellock, M.A. Crockett and A.H. Shin, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **64** (1992), 469-474.
6. [BOWR2002] R.C. Bowman Jr. Y B. Fultz, *MRS Bulletin*, **27** (2002), 688-693.
7. [BOYR1994] R. Boyer y G. Welsch, *Titanium Alloys: Materials Properties Handbook*, ASM Int. (1994)
8. [BOZM1990] M. Bozoian, K.M. Hubbard and M. Nastasi, M., *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*, **51** (1990), 311-319.
9. [BUSL1980] L.D. Bustard, R.M. Cotts and E.F.W. Seymour, *Int. J. Hydrogen Energy*, **22** (1980), 12-22
10. [CARG1998] G.F. Carter and D.E. Paul, *Materials Science and Engineering*, ASM International (1998).
11. [CHEH1993] H.-S. Cheng, H.S. Jiayong Tang and F. Yang, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **83** (1993), 449-453.
12. [CHEM1999] M. Chekirine and H. Ammi, *Radiation Measurements*, **30** (1999), 131-135.
13. [CHUW1978] W.-K. Chu, J.W. Mayer and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Ed. Academic Press, Nueva York (1978).
14. [COBA1999] A. Coban, M.M. Khaled, *Int. J. Hydrogen Energy*, **24** (1999), 1101-1105.

15. [COOC1962] C.K. Coogan and H.S. Gutowsky, *J. Chemical Physics*, **36** (1962), 110-116.
16. [CULB1978] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 2^a. Ed. (1998).
17. [DONM1988] M.J. Donache, *Titanium: A Technical Guide*, ASM Int. (1988).
18. [DOOK1980] K.R. Doolan, P.P. Narang, J.M. Pope, *J. Phys. F*, **10** (1980), 2073-2080.
19. [DUNS2002] S. Dunn, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27** (2002), 235-264.
20. [DYTN2000] N. Dytlewski, et. al., *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **161-163** (2000), 573-577.
21. [ELID2000] D. Eliezer, et.al., *Materials Science and Engineering*, **A280** (2000), 220-224.
22. [ELIR2002] R.J. Elias, H.L. Corso, J.L. Gervasoni, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27** (2002), 91-97.
23. [ENTP2001] P.B. Entchev, D.C. Lagoudas and J.C. Slattery, *Int. J. Engineering Science*, **39** (2001), 695-714.
24. [FELL1986] L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Ed. North Holland, Nueva York (1986).
25. [FERJ2002] J.F. Fernández, C.R. Sánchez, *J. Alloys and Compounds*, **330-332** (2002), 601-606.
26. [FLES1993] S.L. Flegler, J.W. Heckman, Jr., K.L. Klomparens, *Scanning and Transmission electron microscopy: an introduction*, Oxford University Press (1993), cap. 5 y 7.
27. [FUKT1980] T. Fukuzaka, et. al., *Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium*, Kyoto, Japón (1980).
28. [GANN1970] N. Gane, J.M. Cox, *Phil. Mag.*, **22** (1970), 881-891.
29. GAOS1999] S.-J. Gao and L.J. Huang, *J. Alloys and Compounds*, **239-295** (1999), 412-416.
30. [GIBG1999] G.T. Gibson, Y.Q. Wang, W.J. Sheu and G.A. Glass, *Applications of Accelerators in Research and Industry* (1999), 549-553.

31. [GONJ2000] J. Gong, Y. Li, J. Materials Science, **35** (2000), 209-213.
32. [GURA1997] A.F. Gurbich, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, **129** (1997), 311-316.
33. [HUNW1967] W.E. Hunt, M.K. Mehta and R.H. Davis, Physical Review, **160** (1967), 782-790.
34. [JAI2000] I.P. Jain, et al, Int. J. Hydrogen Energy, **25** (2000), 517-521.
35. [JOHD1973] D.L. Johnson y H.G. Nelson, Metal. Transactions, **4** (1973), 569-573.
36. [KHOR1982] R. Khoda-Bakhsh, D.K. Ross, J. Phys. F, **12** (1982), 15-24.
37. [KITC1991] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Ed. Reverté, 3ª. Ed. (1991).
38. [KNOG1989] G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, Ed. John Wiley & Sons, 2ª. Ed. (1989), Cap. 11.
39. [KORC1978] C. Korn, Physical Review B, **17**, #4 (1978), 1707-1720.
40. [KOTP1989] P.N. Kotru, et. al., J. Materials Science, **24** (1989), 793-803.
41. [KRAK1988] K.H. Kramer, *Titanium Applications- A Critical Review*, dentro de Proceedings of the Sixth World Conference on Titanium, P. Lacombe, et. al., Ed. Societe Francaise de Metallurgie (1988), pag. 521.
42. [LAGD1995] D.C. Lagoudas, X. Ma, D.A. Miller and D.H. Allen, Int. J. Engineering Science, **33** (1995), 2327-2343.
43. [LECI1976] J.L'Ecuyer, et.al., J. Appl. Phys., **47** (1976), 381-382.
44. [LECI1979] J.L'Ecuyer, J.A. Davies and N. Matsunami, Nucl. Instr. Meth., **160** (1979), 337-346.
45. [LIH1993] H. Li, R.C. Bradt, J. Materials Science; **28** (1993), 917-926.
46. [LIHO1994] Hong Li, et al, J. Materials Science; **29** (1994), 5641-5645.
47. [LIUJ1991] J. Liu, T. Xie and H.J. Fischbeck, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, **56** (1991), 744-748.
48. [LOPA2003] A. López-Suárez, J. Rickards, R. Trejo-Luna, Int. J. Hydrogen Energy, **28** (2003), 1107-1113

49. [MAJ2001] J. Ma, H. Pan, Y. Zhu, S. Li y C. Chen, *Acta Metallurgica Sinica*, **37** (2001), 57-60.
50. [MANP1994] P. Mandal and O.N. Srivastava, *J. Alloys and Compounds*, **205** (1994), 111-118.
51. [MAST1990] T. Massalski, ed. "Binary Alloys Phase Diagrams", The Materials International Society, 2^a. Ed., 1990, pag. 2066-2069.
52. [MAYM1997] M. Mayer, *SIMNRA User's Guide*, Version 4.4, Max Planck-Institute für Plasmaphysik, Garching (1997).
53. [MAYM1999] M. Mayer, *Applications of Accelerators in Research and Industry* (1999), 541-544.
54. [MATSMHT2] Instruction and Maintenance Manual for Micro Hardness Tester Model MHT-2, Matsuzawa Seiki, Tokyo, Japan.
55. [MCDL1960] L.C. McDermott, K.W. Jones, H. Smotrich and R.E. Benenson, *Physical Review*, **118** (1960), 175-181.
56. [NEC-CORP] National Electrostatics Corporation, Instruction Manual for Operation and Service of 9SDH-2 Pelletron Accelerator, NEC Corporation, Wisconsin, USA.
57. [OLAM1998] M.G. Olayo, et.al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **23** (1998), 15-18.
58. [OLIA1997] A. Oliver. *Application of Accelerators in Research and Industry* (1997), 1105-1107.
59. [PATB1988] B.K. Patnaik, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **35** (1988), 159-166.
60. [PAWA1968] Pawar, *Acta Crystallographica A*, **24** (1968), 316-317.
61. [PD09-1997] Powder Diffraction File 09-0371, 1997 (TiH₂).
62. [PD21-1997] Powder Diffraction File 21-1272, 1997 (TiO₂ anatase).
63. [PD40-1997] Powder Diffraction File 40-1244, 1997(TiH-γ).
64. [PD44-1997] Powder Diffraction File 44-1294, 1997 (Ti).
65. [PETJ1983] J.B. Pethica, R. Hutchings, W.C. Oliver, *Phil. Mag. A*, **48** (1983), 593-606.

66. [PILN1923] N.B. Pilling and R.E. Bedworth, *The oxidation of Metals at High temperatures*. Annual General Meeting Vol. XXIX, Londres (1923), p. 529-591.
67. [PINH1979] H. Pinto, C. Korn, S. Goren, H. Shaked, *Solid State Communications*, **32** (1979), 397-398.
68. [QIAL2004] Q. Li, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **29** (2004), 843-849.
69. [REIJ1974] J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr., *Inorganic Chemistry*, **205** (1974), 111-118.
70. [REIJ1980] J.J. Reilly and G.D. Sandrock, *Scientific American*, **242** (1990), 118-129.
71. [REUH2000] H. Reule, et al., *J. Alloys and Compounds*, **305** (2000), 246-252.
72. [RICJ2001] J. Rickards, "*La física de las radiaciones en materia*", UNAM (2001).
73. [SANK2002] K. Sangwal, B. Surowska, P. Blaziak, *Chemistry and Physics*, **77** (2002); 511-520.
74. [SCHJ1987] J.B. Schroeder, C.W. Howell y G.A. Norton, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **24-25**, (1987), 763-766.
75. [SENO1999] O.N. Senkov and F.H. Froes, *Int. J. Hydrogen Energy*, **24** (1999), 565-576.
76. [SIER1994] R. Siegele, et. al., *J. Appl. Phys.*, **76** (1994), 4524-4532.
77. [STAB1961] B. Stalinski, et al., *J. Chemical Physics*, **34 #4** (1961), 1191-1206.
78. [SUBK2000] K.G. Subhadra, K. Kishan Rao y D.B. Sirdeshmukh, *Bull. Mater. Sci.*, **23** (2000), 147-150.
79. [TESJ1995] J.R. Tesmer and M. Nastasi, Ed., *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Ed. MRS, Pennsylvania, EUA (1995).
80. [TREF1985] *Titanium Technology: Present Status and Future Trends*, F.H. Froes, D. Eylon y H.B. Bomberger, Ed.; Titanium Development Association (1985), pag. 25-33.
81. [TRER2001] R. Trejo-Luna, L.R. de la Vega, J. Rickards, *J. Materials Science*; **36** (2001), 503-510.
82. [UEHI1997] I. Uehara, T. Sakai, H. Ishikawa, *J. Alloys and Compounds*, **253-254** (1997), 635-641.

83. [VILP1995] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM, Vol 4, pag. 4368-4397
84. [WASR1954] R.J. Wasilewski y G.L. Kehl, Metallurgia, **50** (1954), 225.
85. [WATM1996] M. Watamori, K. Oura, T. Hirao and K. Sasabe, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, **118** (1996), 228-232.
86. [WEAR1977] R. Weast, ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., (1977), D-143.
87. [WETC1999] C.J. Wetteland, C.J. Maggiore and J.R. Tesmer, *Applications of Accelerators in Research and Industry* (1999), 545-548.
88. [WIEL1986] L.S. Wielunski, R. Benenson, K. Horn and W.A. Lanford, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, **15** (1986), 469-474.
89. [WIEL1996] L.S. Wielunski, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, **118** (1996), 256-261.
90. [WIEL1998] L.S. Wielunski, E. Szilagyi and G.L. Harding, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, **136-138** (1998), 713-718.
91. [WIPH1997] H. Wipf, ed. *Topics in Applied Physics*, **73**, Springer Verlag, Berlin, 1997.
92. [WROZ2001] Z.S. Wronzky, Int. Materials Review; **46** (2001), 1-49.