



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓGENO EN Ti-6Al-4V USANDO LA TÉCNICA DE ORIGEN NUCLEAR ERDA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C O
P R E S E N T A

Carlos Alberto Soto Ramírez

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ALEJANDRA LÓPEZ

SUÁREZ



2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Alejandra López Suárez.

A la Dra. Alicia Oliver Gutiérrez.

Al mis sinodales.

Al Sr. Karim López y Sr. Francisco Javier Jaimes por su asistencia técnica en la operación del acelerador Pelletron del IFUNAM y su asistencia durante los experimentos de ERDA.

Al M. en C. Juan Gabriel Morales Morales por su asistencia para los tratamientos térmicos para la hidrogenación de las muestras analizadas en este trabajo.

Se agradece al proyecto de la UNAM PAPIIT IN-101908 "Estudio de la absorción-desorción de H en aleaciones metálicas" por el apoyo en la adquisición de los materiales usados durante los experimentos realizados en esta tesis.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.

EL PROBLEMA DEL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE	1
--	---

CAPÍTULO 2.

PROPIEDADES DEL Ti-6Al-4V

2.1 Propiedades del Ti-6Al-4V	5
2.2 Difusión de Hidrógeno en metales HCP y BCC	7

CAPÍTULO 3.

ANÁLISIS DE IONES DE RETROCESO (ERDA)

3.1 Factor cinemático de dispersión	11
3.2 Sección eficaz	12
3.3 Poder de frenado	15
3.4 Fluctuaciones de energía	18
3.5 Resolución de masa	19
3.6 Sensibilidad	19
3.7 Resolución de profundidad	20

CAPÍTULO 4.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de muestras	23
4.2 Hidrogenación de muestras	24
4.3 Horno	25
4.4 Análisis de las muestras de Ti-6Al-4V utilizando ERDA	26
4.4.1 Acelerador Pelletron	26
4.4.2 Cámara de análisis	29

4.4.3 Experimento ERDA	30
4.4.4 Obtención del espesor del absorbedor	31
CAPÍTULO 5.	
RESULTADOS	36
CONCLUSIONES	45
APÉNDICE 1	
FACTOR CINEMÁTICO DE DISPERSIÓN	47
APÉNDICE 2	
SECCIÓN EFICAZ DE RUTHERFORD	49
REFERENCIAS	54

INTRODUCCIÓN

Debido a la necesidad que se tiene actualmente de reducir el nivel de contaminantes presentes en la atmósfera, ya que estos son los principales causantes de problemas como el efecto de invernadero, la variación de los regímenes climatológicos, entre otros que están afectando seriamente a la humanidad, surge la necesidad de buscar nuevas soluciones que contribuyan al mejoramiento de estos problemas sin recurrir a limitaciones en la producción de energía, ya que esto implicaría un retraso tanto en el desarrollo económico, cultural, tecnológico y de investigación en nuestro país.

Teniendo en cuenta que los beneficios e intereses de la energía alternativa como solución energética van más allá de la reducción de costos únicamente, se presenta además que el mayor uso de éstas brindan la oportunidad de reducir la dependencia con los combustibles fósiles como también de disminuir la contaminación ambiental, debido a que causan un efecto notablemente menor sobre el medio ambiente.

De lo expuesto anteriormente se llega a la conclusión de que una buena solución se encuentra en cambiar la base energética utilizando un combustible con el cual se puedan eliminar o reducir notablemente las emisiones de contaminantes a la atmósfera y esto es precisamente lo que se lograría con el uso de una fuente alterna de energía. El combustible que se propone como solución es el hidrógeno.

El hidrógeno es una buena opción de energía, sobre todo si se le 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 esfuerzos por encontrar un material que absorba, almacene y resorba la mayor cantidad de hidrógeno de manera óptima y segura.

Una de las características típicas de los hidruros metálicos es la gran velocidad de difusión del hidrógeno a través del sólido a elevadas temperaturas. Esta cualidad se emplea para obtener H₂ de alta pureza mediante difusión a través de un tubo de aleación de Pd-Ag.

Estos hidruros se forman fácilmente por combinación directa del hidrógeno gaseoso y el metal. Este proceso se invierte a altas temperaturas, pudiendo liberar hidrógeno gaseoso y el metal finamente dividido. Por tanto estos compuestos suponen una buena forma de almacenar hidrógeno. Por ejemplo, el compuesto LaNi₅ forma una fase con el hidrógeno de composición LaNi₅H₆. Este compuesto contiene más hidrógeno por unidad de volumen que el propio H₂ líquido y se emplea para el almacenamiento de H₂. Un sistema alternativo y más económico es el de composición FeTiH_x (x<1.95), que es un sistema comercial que se emplea en determinado prototipo de vehículos.

El Ti-6Al-4V es una aleación con características de alta dureza y gran resistencia a la corrosión, utilizado principalmente en implantes quirúrgicos y prótesis quirúrgicas. En este trabajo se propone estudiar esta aleación como almacenador de hidrógeno debido a que prevalece la capacidad de absorción del titanio pero con las propiedades de la aleación que lo hacen más durable. Para hacerlo se utiliza una técnica para caracterizar a los materiales, el análisis de iones de retroceso (ERDA). También se obtiene la concentración de hidrógeno mediante dicha técnica, la cual se caracteriza por su gran precisión al medir la concentración de hidrógeno absorbido por la muestra.

En este trabajo para determinar la cantidad de hidrógeno que absorben las muestras de Ti-6Al-4V se utiliza la técnica de análisis de iones de retroceso (ERDA, Elastic Recoil Detection Analysis). Además, con esta técnica es posible determinar el perfil de distribución del hidrógeno en el interior de la aleación.

El trabajo consta de seis capítulos y dos apéndices.

En el primer capítulo se analiza el papel que el hidrógeno ha ocupado dentro de los combustibles y perspectivas a futuro. Así mismo, se hace énfasis en la búsqueda de un material apropiado para almacenarlo. Se propone también, que los hidruros metálicos aportan una vía para lograr una aplicación en diversas áreas de la industria.

Seguido tenemos un análisis de nuestra aleación, describiendo sus propiedades y señalando las rutas que puede seguir el hidrógeno dentro del metal. En el capítulo central de este trabajo se exponen los aspectos teóricos pertinentes de la técnica ERDA.

Después realizamos una descripción del desarrollo experimental; preparación de la muestra, hidrogenación de las muestras, análisis, etc. Es aquí donde se menciona el proceso de análisis de las muestras en el acelerador Pelletron.

Por último tenemos los resultados obtenidos en el trabajo experimental. Se muestran las gráficas obtenidas y su discusión. Al final tenemos las conclusiones derivadas del trabajo. Los dos apéndices se incorporaron para el desarrollo de algunas relaciones importantes en el análisis de las muestras.

CAPÍTULO 1

EL PROBLEMA DEL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

El hidrógeno es el elemento más ligero y abundante en el universo, se encuentra en el agua, en los seres vivos, en los hidrocarburos, etc. También se considera como una fuente de energía renovable que podría jugar un papel esencial en el proceso de “descarbonización del planeta”, pues ayudaría a reducir las concentraciones de bióxido de carbono que diariamente se arrojan a la atmósfera.

La rama del transporte tiene un enorme crecimiento, por lo cual la demanda energética es muy grande. Esta demanda es actualmente abastecida 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 [RIFKIN2002]. Para principios del siglo XX ya se vislumbraba al hidrógeno como combustible, y era ampliamente utilizado en los grandes dirigibles; sin embargo, el accidente ocurrido al Hindenburg en 1937 cuando éste intentaba aterrizar sobre Nueva Jersey, puso de manifiesto que el uso del hidrógeno en su forma gaseosa era muy peligrosa. En 1970 la empresa General Motors se propuso la idea de rescatar al hidrógeno como el combustible para todo tipo de transporte.

Es posible utilizar al hidrógeno como energético 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. Sin embargo existe una tercera forma de utilizar al hidrógeno como combustible y que podría resultar una alternativa para el problema de la generación limpia de energía para el transporte. Esta forma de almacenamiento del hidrógeno son los hidruros metálicos (HM), que son compuestos químicos formados por un metal (M) e hidrógeno (H). 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.

Figura 1.1 Diagrama esquemático del sistema energético del hidrógeno.

Se ha pensado en los hidruros metálicos como medio para contener hidrógeno porque presentan una gran capacidad de almacenar energía. A continuación se explica la manera en la cual se lleva a cabo la formación de un hidruro metálico. Cuando se pone 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. Cuando 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.

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 quemase 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 se trabaja a nivel mundial para encontrar el material que absorba hidrógeno de manera óptima. Se han realizado estudios con materiales como el Mg [WROZ2001] y aleaciones de Ti, como lo es el Ti-Fe [JAI2000] que han aportado buenos resultados en la absorción de hidrógeno. Se tienen trabajos sobre la absorción de hidrógeno en otra aleación del Ti, el Ti-6Al-4V [LOPA2003], donde se reporta que la concentración de hidrógeno es comparable a la que se ha obtenido en otros trabajos utilizando al Mg y al TiFe como materiales que forman hidruros metálicos, por lo que se va por buen camino para encontrar otro material que absorba hidrógeno de manera eficiente.

Además de obtener un material que absorba hidrógeno de manera eficiente, también es necesario verificar que ese material sea capaz de absorber más hidrógeno cíclicamente, para que pueda ser usado como una pila. En este trabajo se aborda el problema de verificar

si el Ti-6Al-4V es capaz de absorber hidrógeno de manera eficiente cuando el material se ha mantenido almacenado durante varios años a temperatura ambiente. Esto significa analizar si un material que sirvió como almacenador de hidrógeno durante el primer ciclo de hidrogenación, es capaz de mantener esta capacidad de almacenamiento después de algunos años de no ser utilizada.

Aunque en este trabajo se enfatiza la utilidad de los hidruros metálicos como fuente energética en la industria automotriz, también se pueden utilizar en otras aplicaciones:

- 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

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES DEL Ti-6Al-4V

La combinación de ciertas propiedades físicas 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 algunas aleaciones del Ti sean considerados como excelentes materiales con extensas aplicaciones. 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.

2.1. Propiedades del Ti-6Al-4V

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 .

El Ti-6Al-4V es una aleación alfa+beta del Ti (aleaciones que están formadas por una mezcla entre las fases α y β) que se compone de hasta un 6.75% de aluminio, hasta 4.5% de vanadio y aproximadamente 90% de titanio. En la figura 2.1 se observa una micrografía de una muestra de Ti-6Al-4V. En ella se puede observar el grano del material formado por las dos fases: la fase α está compuesta por la parte oscura del grano, mientras que la fase β corresponde a la parte clara que rodea a la fase α . Esta aleación presenta algunas impurezas reportadas por el fabricante (Goodfellow) 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 cuales son responsables de proporcionar al material propiedades tales como la resistencia, la ductilidad y la dureza.

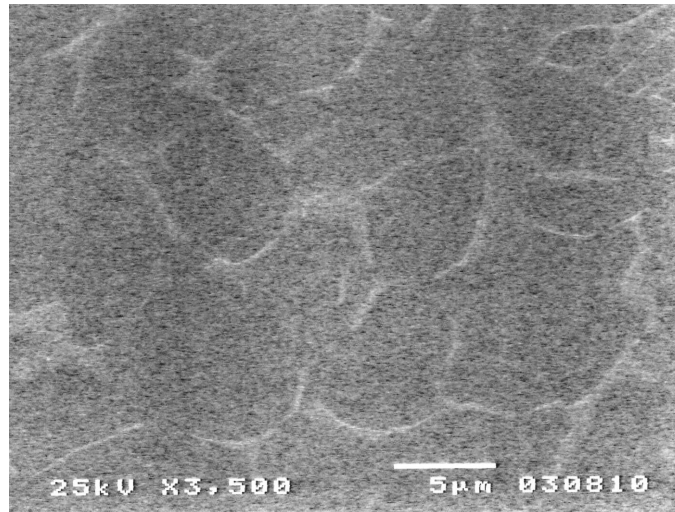


Figura 2.1 Micrografía de una muestra de Ti-6Al-4V. En ella se pueden observar los granos de color oscuro que corresponden a la fase α de la aleación y rodeando a estos en tono claro se aprecia la fase β .

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]. Estos parámetros se pueden modificar al aumentar la concentración de vanadio, ya disminuye el parámetro de red en la fase β ; o bien al introducir elementos intersticiales, pues éstos producen aumentos en los parámetros de red en la fase α al ocupar una fracción de los sitios intersticiales octaédricos que se forman dentro de la aleación.

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.

El Ti-6Al-4V 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].

2 DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO EN METALES HCP Y BCC

El hidrógeno tiene la propiedad de ser un elemento químico muy activo que reacciona fácilmente con materiales metálicos como el Ti-6Al-4V, pues presenta una gran movilidad al comportarse como impureza en estos sistemas [ELIR2002].

Figura. 2.2 Celda hcp de la fase α del Ti-6Al-4V. 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 Ti-6Al-4V en su fase α presenta una estructura hexagonal compacta, tal como la del Ti. Esta estructura puede contener hasta doce sitios tetraedrales y seis octaedrales por celda “unitaria”, lugares en los cuales los átomos hidrógeno pueden ser alojados como impurezas. Se reporta [PINH1979, KHOR1982, WIPH1997] que el hidrógeno tiende a ocupar casi exclusivamente sitios intersticiales tetraedrales dentro de la celda hcp, tal como se observa en la figura 2.2, 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. Es bueno aclarar que en los sitios donde se encuentran los círculos oscuros también es posible encontrar V o Al; sin embargo es tan poca su concentración que para cálculos se considera que es puramente Ti.

La fase β del Ti-6Al-4V presenta una estructura bcc o cúbica centrada en el cuerpo que puede alojar hasta 12 átomos de hidrógeno ocupando sitios tetraedrales y otros seis ocupando sitios octaedrales, por celda unitaria (véase figura 2.3). Se reporta que el hidrógeno tiene preferencias por alojarse en sitios tetraedrales, más que en octaedrales.

La difusión vía intersticios que presenta la aleación Ti-6Al-4V, es un ejemplo típico de un proceso de difusión por medio de saltos. Una de las consideraciones que se toman en cuenta cuando se estudia la difusión del hidrógeno en una estructura cristalina es que éste sólo saltará entre los sitios intersticiales más cercanos. Además, el hidrógeno sólo se aloja en sitios tetraedrales y ocupa los sitios octaedrales sólo como una vía de paso para llegar al siguiente sitio tetraedral vacante.

Se han hecho cálculos de la difusión del hidrógeno en la aleación Ti-6Al-4V [A.López-Suárez, Tesis doctoral (2006)] y se obtuvo que la difusión de este se lleva a cabo con mayor facilidad a través de la fase β de la aleación Ti-6Al-4V, debido a que en la estructura (bcc) existe un mayor número de vecinos tetraedrales cercanos que en el caso de la estructura hcp. Esto es posible analizarlo con mayor facilidad en la figura 2.3. 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 una 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 (véase figura 2.2), todos los saltos entre sitios

tetraedrales que haga el hidrógeno tendrán que ser vía sitios octaedrales 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 2.2. De aquí la diferencia entre estas dos estructuras cristalinas y la mayor facilidad de desplazamiento del hidrógeno en la estructura bcc.

Figura 2.3. 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 centroide del sitio octaedral. La difusión vía solamente sitios tetraedrales la puede hacer del sitio $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ y $4 \rightarrow 1$; sin embargo, para pasar de $1 \rightarrow 3$ ó de $2 \rightarrow 4$ es necesario que pase por un sitio octaedral.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE IONES DE RETROCESO (ERDA)

Los experimentos de dispersión que involucran la interacción de un haz de partículas (iones, electrones, neutrones, etc.) con un átomo son usados para estudiar la estructura atómica y nuclear de los materiales. Un ejemplo de esta interacción se presenta con la espectroscopia ERDA, (del inglés *Elastic Recoil Detection Análisis*) [TESJ1995-Cap. 5-], la cual es una técnica de origen nuclear no destructiva a nivel macroscópico que en especial permite realizar análisis cuantitativos y muy precisos de la concentración de hidrógeno en los materiales. Esta técnica de análisis fue introducida por primera vez en 1976 por L'Ecuyer [LECJ1976], ante su incapacidad de registrar la señal de elementos ligeros (hidrógeno, carbono, nitrógeno) que se encontraban sobre matrices pesadas.

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

La técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz monoenergético de iones más pesados que aquellos átomos que se desea analizar. Cuando los proyectiles

impactan a los átomos más ligeros de la muestra, estos pueden ser expulsados de su posición original en la muestra y en algunos casos adquieren velocidades suficientes que les permiten salir del material. A estos átomos que son desplazados en el material se les llama de retroceso. Con ERDA se detectan y analizan los átomos de retroceso que salen de la muestra. La cantidad de un elemento ligero en la muestra es proporcional al número de átomos de retroceso medidos y su energía nos da información de la profundidad donde se encontraban adentro de la muestra.

La técnica ERDA se fundamenta básicamente en cuatro conceptos físicos, a partir de los cuales se obtendrá información referente a la composición de la muestra [CHUW1978]: factor cinemático de dispersión, sección eficaz, poder de frenado y fluctuaciones de energía.

3.1 Factor cinemático de Retroceso

Durante una colisión se transfiere energía del proyectil al núcleo de un átomo del blanco. Cuando el átomo tiene una masa menor que la del proyectil puede ser expulsado de su lugar dentro de la muestra debido a la transferencia de energía, tal como se muestra en la figura 3.1. Esta transferencia energética se relaciona por medio del factor cinemático de dispersión retroceso (K) de la siguiente manera:

$$(3.1)$$

donde E y E_0 son la energía del ion dispersado en retroceso y del incidente (proyectil), respectivamente.

Para calcular el factor cinemático de dispersado retroceso se considera que la interacción entre el proyectil y el núcleo es de tipo elástico, conservándose de esta manera la energía y la cantidad de momento lineal durante la colisión. Al realizar los cálculos

cinemáticos De esta manera en el sistema laboratorio, se tiene que un haz monoenergético de energía E_0 , masa M_1 y número atómico Z_1 , incide sobre una átomo de masa M_2 y número atómico Z_2 a un ángulo θ_1 medido normal a la superficie de la muestra, como se indica en la figura 3.2 (véase figura 3.1). 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. Efectuando los cálculos se llega a que este átomo sale con una energía E_2 , que se relaciona con la energía del proyectil E_0 por medio del factor cinemático K :

$$(3.2)$$

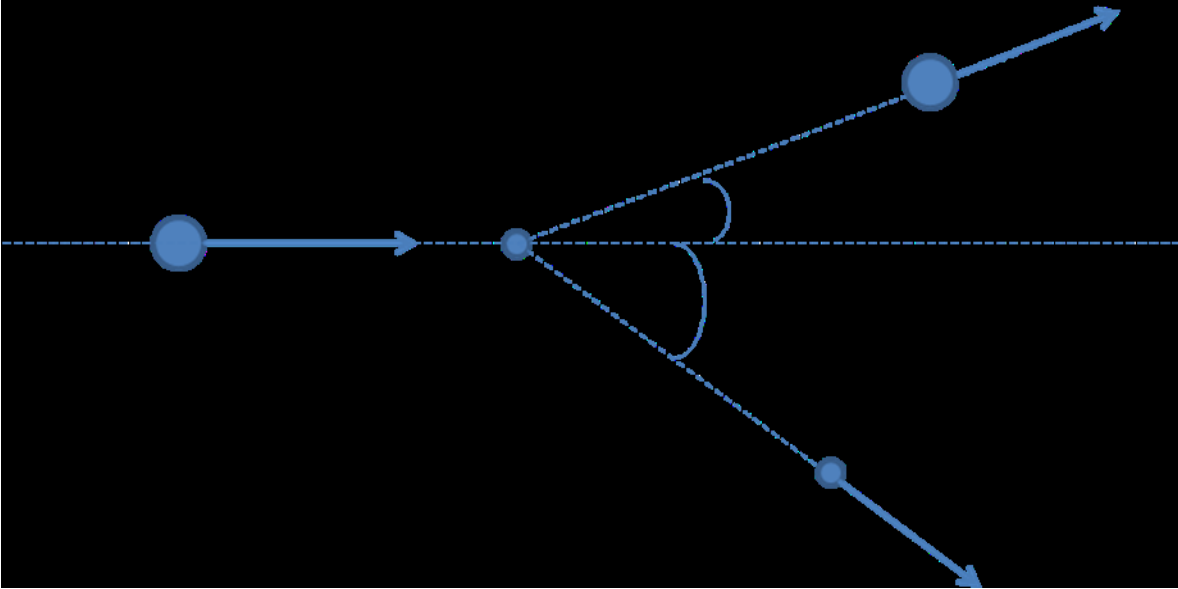


Figura 3.1 Esquema de la colisión entre un ion de masa M_1 con energía E_0 y un átomo del blanco en reposo con masa $M_2 < M_1$. Después de la colisión el ion incidente sale dispersado en un ángulo q con energía E_1 , en tanto que el átomo de masa M_2 sale en retroceso a un ángulo f con energía

$$E_2 = KE_0.$$

Figura 3.2 Configuración de un experimento ERDA.

Ya que usualmente M_1 , E_0 y ϕ son cantidades conocidas, resulta fácil determinar la masa M_2 a partir del cálculo de K en la ecuación (3.2), identificando de esta manera a cualquier elemento que componga el blanco ($Z_2 < Z_1$) del material que se estudia.

3.2 Sección eficaz

Después de que se realizó la colisión, es posible cuantificar la probabilidad de que ésta finalice como un evento de dispersión a un ángulo ϕ . Esta probabilidad es justamente la sección eficaz (σ).

La probabilidad de que un átomo del blanco en retroceso debido a la colisión sea expulsado a un ángulo ϕ está directamente asociada con la sección eficaz de retroceso (σ_r). A partir de esta sección es posible cuantificar la cantidad de estos átomos en la muestra.

Figura 3.3 Experimento de dispersión donde se muestra el concepto de sección eficaz.

Por cuestiones de simplicidad al analizar la sección eficaz, vamos a considerar que un átomo del haz de partículas incidente fue retrodispersado por un átomo del material que se estudia, tal como se observa en la figura 3.2.

Por cuestiones de simplicidad en los cálculos matemáticos, es más conveniente deducir inicialmente la sección eficaz de dispersión del proyectil a un ángulo θ respecto a la dirección de incidencia dentro de un ángulo sólido $d\Omega$, debido a una colisión con un átomo del blanco, tal como se muestra en la figura 3.3.

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
 Si Q es el número total de partículas que chocan contra una película delgada de espesor t y dQ el número de estas partículas dispersadas y registradas por un detector que subtende un ángulo sólido $d\Omega$, entonces la sección eficaz diferencial de dispersión $d\sigma/d\Omega$ se define como:

$$(3.3)$$

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

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

$$(3.4)$$

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.

Considerando que el detector subtende un ángulo sólido Ω , por cuestiones de tipo práctico se utiliza la sección eficaz promedio σ (llamada simplemente sección eficaz o sección) definida por la siguiente ecuación

$$(3.5)$$

En este trabajo estamos interesados en la sección eficaz de retroceso, y esta se puede calcular fácilmente a partir de la sección de dispersión considerando una transformación al átomo en retroceso y tomando la relación entre ángulos $2\phi = \pi + \xi/2$, donde ξ es el ángulo de dispersión en el sistema de centro de masa. De esta manera la sección eficaz de retroceso en el sistema de laboratorio, utilizada en la técnica ERDA es [TIRIRA1996]: Para la geometría ERDA, la sección eficaz toma la forma:

$$(3.6)$$

3.3 Poder de frenado

Cuando un ion atraviesa un material, pierde energía cinética gradualmente como consecuencia de las interacciones con las partículas cargadas que se encuentran 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 x dentro del material, pierde una cantidad de energía ΔE (figura [3.4](#)). Si el espesor de la capa de la muestra se hace tender a cero ($x \rightarrow 0$), entonces en un proceso límite se define el poder de frenado $S(E)$ como

de donde

$$(3.7)$$

En ocasiones es preferible utilizar 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 \mathcal{M} .

$$(3.8)$$

Cuando se trabaja con una muestra que contiene 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 \mathcal{M}^{AmBn} de un compuesto A_mB_n está dada por

$$\mathcal{M}^{AmBn} = m \mathcal{M}^A + n \mathcal{M}^B$$

(3.9)

donde \mathcal{M}^A y \mathcal{M}^B son las secciones eficaces de frenado de los átomos A y B que conforman el compuesto.



Figura 3.4 Pérdida de energía de una partícula al atravesar un material.

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

$$\Delta E = \left(\frac{dE}{dx}\right) t \quad (3.10)$$

donde $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ es el factor de pérdida de energía y t es el espesor del blanco.

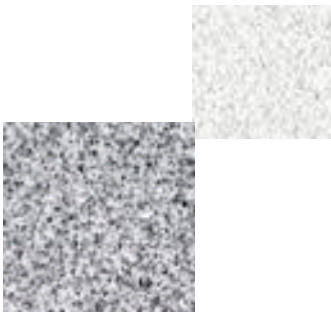


Figura 3.4 Diferencia de energías para un ion retrodispersado en la superficie y en el interior de la muestra.

Para calcular $\epsilon_{S\#}$ 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 3.5), de tal manera que

$$(3.11)$$

donde

$$(3.12)$$

y

(3.13)

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación (3.10), se obtiene el factor de pérdida de energía:

(3.14)

3.4 Fluctuaciones de energía

Una partícula pierde energía en diferentes procesos cuando se mueve a través de un medio, lo cual provoca que aunque las partículas lleven la misma velocidad a la entrada del material, no la mantengan 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 de algunas medidas, como lo es 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

$$\Delta_B = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_2 N t$$

(3.15)

donde Δ_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

(3.16)

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.

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

- Resolución de masa
- Sensibilidad
- Resolución en profundidad

3.5 Resolución de masa

Se entiende como la capacidad del detector de separar en el eje de la energía la señal que le llega 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.

3.6 Sensibilidad

Se puede definir a la sensibilidad como la medida de la menor densidad areal (número de átomos por centímetro cuadrado) detectable. Para la ciencia de materiales,

contar con una buena sensibilidad resulta indispensable 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 la carga del proyectil (Q), el ángulo sólido (Ω), la sección eficaz (σ) o el ángulo de incidencia del haz (θ_I), ya que estas cantidades están directamente relacionadas con el número de partículas registradas (Y), lo cual se puede apreciar de la ecuación:

$$(3.17)$$

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.

3.7 Resolución en profundidad

Es la capacidad de separar en el eje de la energía a las señales provenientes de diferentes profundidades en la muestra. 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)

$$(3.18)$$

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.

Una vez que se cuenta con los factores teóricos que se involucran en un experimento ERDA, a continuación, se explicará cómo se lleva a cabo un experimento ERDA, cuya configuración se muestra en la figura 3.1.

Figura 3.5 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 ion incidente o proyectil que proviene de la fuente de iones (normalmente un acelerador de partículas) choca con los iones que componen el material. Después de atravesar la muestra y salir de ella, 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 (véase figura 3.5).

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

El absorbedor debe tener ciertas características como son: ser uniforme, sin imperfecciones y su espesor debe ser mayor o igual al alcance de los iones dispersados que no se quieran detectar, pero menor que el alcance de los átomos de retroceso que tengan que ser detectados. Los materiales usados más frecuentemente son el Mylar, el aluminio y el Kapton.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de las muestras

Se usaron muestras comerciales de Ti-6Al-4V fabricadas por *Goodfellow*, las cuales presentan como principal impureza el oxígeno, en 650 ppm. El material se compra en forma de tubo cilindro de 10 mm de diámetro y cuenta con un proceso térmico previo que consiste en un recocido en argón a 675 °C.

Para llevar a cabo la hidrogenación de las muestras, primero se deben preparar. Esto consiste en cortar el tubo Ti-6Al-4V en pequeños cilindros de aproximadamente 10 mm de alto. Posteriormente se pulen sus caras para dejarlas lo más lisas posibles. Para esto 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.

4.2 Hidrogenación de las muestras

Las muestras que se utilizaron en este trabajo fueron previamente hidrogenadas en un horno de atmósfera positiva utilizando una atmósfera de 50% de hidrógeno y 50% de argón, con un flujo de 50 cm³/min para cada gas, durante dos horas a temperaturas que

varían entre los 150 °C y los 750 °C. Los resultados de esta investigación previa ya han sido publicados [LOPA2003] [LOPA2008], A. López-Suárez, J. Rickards and R. Trejo-Luna. Journal of Alloys and Compounds (2008), en prensa] y se observa que el material empieza a absorber hidrógeno a partir de los 550 °C, llegando a concentraciones de 2.82×10^{22} H/cm³.

Es conveniente aclarar que la concentración de hidrógeno en cada una de las muestras previamente hidrogenadas es diferente, es decir, la temperatura de hidrogenación jugó un papel preponderante durante la absorción del hidrógeno. De esta manera, las características iniciales de activación (proceso durante el cual se absorbió hidrógeno durante una primera hidrogenación) de cada muestra son diferentes; es decir, cada una cuenta con una concentración inicial de hidrógeno diferente.

La segunda hidrogenación se lleva a cabo en el mismo horno de atmósfera positiva para observar la manera en la cual absorben hidrógeno una vez que han sido activadas. El proceso de esta segunda hidrogenación consiste en calentar las muestras a 650 °C, en una atmósfera de 50% de hidrógeno y 50% de argón, con un flujo de 50 cm³/min para cada gas, durante dos horas.

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 mide la concentración de hidrógeno con la técnica ERDA.

4.3 Horno

El sistema utilizado para realizar los procesos térmicos en las muestras es un horno marca Thermolyne 79300. Como se muestra en la figura 4.1, 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.



Figura 4.1 Esquema del horno de atmósfera positiva utilizado para realizar la hidrogenación de las muestras de Ti y de Ti-6Al-4V

4.4 Análisis de las muestras de Ti-6Al-4V utilizando ERDA

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

4.4.1 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. 4.2). 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 4.2. Esquema del Acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM.

El principio básico de operación del Pelletron se da de la siguiente manera [NEC-CORP]. 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. 4.3), 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. 4.3). Debido a esta doble aceleración es posible obtener altas energías para los iones.

Figura 4.3. 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 Alphatross*), 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. 4.2). 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.

4.4.2 Cámara de análisis

El experimento ERDA se realizó en la cámara que se encuentra a -15° respecto a la dirección del haz. 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 forma el espectro ERDA de la muestras.

Figura 4.4. Cámara de análisis utilizada para la espectroscopía ERDA

La cámara usada para realizar el experimento ERDA se puede observar en la figura 4.4. El portamuestras se sitúa a 15° respecto a la dirección del haz. El detector de barrera superficial usado para la espectroscopía ERDA se localiza a 30° respecto a la dirección de

haz y recibe sólo las partículas que son dispersadas por la muestra y que logran atravesar el absorbedor de mylar de 12 μm colocado frente a él.

4.4.3 Experimento ERDA

Para cuantificar la concentración de hidrógeno en las muestras de Ti-6Al-4V se usó el acelerador tipo Pelletron del Instituto de Física de la UNAM con la fuente de iones de He. El análisis se llevó a cabo utilizando 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 μC . Fue necesario colocar un absorbedor de mylar de 12 μm frente al detector de barrera superficial para impedir el paso de partículas más pesadas que el hidrógeno y los iones incidentes que son dispersados en la dirección del detector. La muestra se colocó a 15° con respecto a la dirección del haz, mientras que el detector se fijó en una dirección de 30° respecto a la dirección del haz, y a una distancia de la muestra de 8 cm, como se muestra en la Fig. 4.4. Debido a que la técnica ERDA es muy sensible ante pequeños cambios en la geometría del sistema y ya que el haz entra a un ángulo rasante en la muestra, es necesario tener mucho cuidado con el arreglo experimental para evitar resultados erróneos.

La calibración del sistema se hizo utilizando una muestra de Kapton ($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$) [CHEM1999] de 134 μm de espesor, mientras que los espectros obtenidos fueron analizados utilizando el programa SIMNRA. Este programa permite simular espectros de ERDA para una determinada concentración y distribución de átomos de H dentro una muestra. Realizando diversas simulaciones variando la composición de la muestra hasta que el cálculo del programa coincida con el espectro experimental, es posible obtener la distribución y cantidad de átomos de H dentro de la muestra.

4.4.4 Obtención del espesor del absorbedor

Cualquiera de los materiales funciona para detener partículas, así que la elección del absorbedor depende básicamente de contar con el material del espesor adecuado para realizar el experimento. El primer paso consiste en conocer los elementos que componen la muestra. Esto puede realizarse mediante otras técnicas de origen nuclear complementarias a ERDA, como lo son RBS (Retrodispersión de Rutherford) y PIXE (Emisión de rayos X inducida por partículas). Al conocer los elementos de la muestra, es posible calcular la distancia recorrida por estos núcleos al atravesar el absorbedor conociendo la pérdida de energía (dE/dx) de cada elemento en el absorbedor. De esta manera se puede calcular el espesor necesario del absorbedor para que los iones que no se quieren detectar sean detenidos en él. Muchas veces sólo se cuenta con algunos espesores de Mylar para realizar el experimento, así que es necesario corroborar si el absorbedor no sólo es capaz de detener a los núcleos que no se desean detectar, sino además dejar pasar a aquéllos que sí se quieren detectar.

En el caso de las muestras de Ti-6Al-4V utilizadas en este estudio, se sabe que contienen Ti, Al, V, H y O que se presenta como impureza. Para el siguiente paso es necesario conocer la pérdida de energía de cada uno de estos elementos en el mylar. Para ello se usa el programa SRIM, que es un programa de simulación que permite conocer la pérdida de energía y las trayectorias de los iones al atravesar un material.

El tercer paso consiste en tomar pequeñas capas delgadas del material que se escoja como absorbedor para calcular la pérdida de energía en cada una de ellas. En este trabajo se tomaron capas delgadas de Mylar de 1 μm y se calculó hasta qué profundidad se detienen cada uno de los iones dispersados. Como nosotros contábamos con Mylar de 12 μm , se analizó si los iones dispersados se detienen en él y si el H pasa a través de él para después llegar hasta el detector. Se inició calculando la profundidad a la cual se detiene el elemento más pesado (V) en el Mylar haciendo uso de la tabla de pérdida de energía obtenido con el programa SRIM.

La máxima energía que puede tener el ion dispersado, en este caso el V, se puede calcular de la ecuación (3.1) y es igual KE_0 , con K el factor cinemático de dispersión retroceso obtenido de la colisión entre el proyectil (He en este caso) y el blanco (V). A medida que el proyectil penetra en el material, irá perdiendo energía por la interacción con los electrones del material, hasta que se tope con un núcleo que haga que se disperse de la muestra. De esta manera, la energía de salida del V se regirá por la ecuación (3.14) y será menor que la obtenida cuando el proyectil colisiona con un núcleo de V en la superficie. A partir de estos argumentos, la máxima energía con la cual el ion dispersado llegará a la superficie del absorbedor será aquella producto de la colisión entre el proyectil y los núcleos dispersados en la superficie del material. Por esta razón basta con calcular la pérdida de energía del ion dispersado en superficie, el cual llegará a la superficie del absorbedor con una energía $E=KE_0$.

El factor cinemático de dispersión retroceso del V es 0.2. Si la energía inicial del proyectil es 3 MeV, entonces la energía con la cual se dispersa de la superficie del material es 600 keV. De esta misma manera es posible calcular la energía de dispersión de cada uno de los elementos presentes en la muestra.

Tabla 4.1 Energía de dispersión de los elementos presentes en la muestra de Ti-6Al-4V

Elemento	$E = KE_0$ (keV)
V	600
Ti	641
Al	1012
O	1440
H	1446

Para calcular la pérdida de energía del V en el Mylar es necesario obtener los poderes de frenado del V en Mylar y multiplicarlos por el tamaño de la capa delgada de absorbedor que se esté tomando, en este caso 1 μm . La energía máxima del V al salir de la muestra de Ti-6Al-4V es 600 keV, por lo que esta será la energía con la cual llegue al

Mylar. El poder de frenado del V de 600 keV en Mylar es 580.2 keV/μm. De esta manera, es fácil observar que el V se detendrá en la segunda rebanada de Mylar, o después de haber recorrido 2 μm del absorbedor, pues al momento de pasar la primera capa delgada de Mylar su energía disminuyó hasta 19.8 keV.

Haciendo cálculos similares, se encuentra que los demás elementos (Ti, Al y O) se pararán dentro del absorbedor de mylar de 12 μm. Sólo falta calcular si el H será capaz de atravesar el absorbedor y conservar energía suficiente para llegar hasta el detector. En la tabla 4.2 se muestran los valores para el poder de frenado del H en mylar. Como se puede observar en la tabla 4.1, la energía de entrada del H en el Mylar es 1446 keV. Al atravesar la primera rebanada de Mylar, la partícula de H perderá 25 keV/μm, como se puede ver en la tabla 4.2 después de realizar una interpolación entre los datos. Al salir de esta primera rebanada, su energía es igual a $1446 \text{ keV} - (25 \text{ keV}/\mu\text{m} * 1 \mu\text{m}) = 1421 \text{ keV}$. De esta manera, ésta será la energía que se tiene que considerar cuando entra a la segunda rebanada de mylar, tal como se observa en la tabla 4.3, donde se muestra la variación de la energía del H al atravesar el absorbedor de 12 μm.

Tabla 4.2 Poderes de frenado del H en Mylar

Energía (keV)	dE/dx (keV/μm)
1000	3.221E+01
1100	3.079E+01
1200	2.940E+01
1300	2.798E+01
1400	2.671E+01
1500	2.555E+01
1600	2.449E+01

Tabla 4.3 Análisis de la pérdida de energía del H al atravesar el absorbedor de Mylar de 12 μm de espesor.

Profundidad en el Mylar (μm)	Energía (E) del H en el Mylar (keV)	Pérdida de energía “dE/dx” en el Mylar (keV/ μm)
0 (superficie)	1446	25
1	$1446 - (25 \cdot 1) = 1421$	26
2	1395	26.7
3	1368	27
4	1341	27.2
5	1313.8	27.5
6	1286.3	28.2
7	1258.1	28.6
8	1229.5	28.8
9	1200.7	29.4
10	1171.3	29.8
11	1141.5	30
12	1111.5	

A partir de los resultados mostrados en la tabla 4.3, se observa que las partículas de H logran atravesar el absorbedor y tienen energía suficiente para llegar hasta el detector y producir una señal. En el caso de los otros elementos presentes en la muestra es sencillo calcular que pierden toda su energía después de atravesar algunas micras del mylar. Los proyectiles de He que se dispersan en la muestra también son detenidos por el absorbedor.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio ERDA para calcular la concentración de hidrógeno en la aleación Ti-6Al-4V después de que las muestras tuvieran una segunda hidrogenación.

Es bueno aclarar que las muestras de Ti-6Al-4V que se utilizaron en este estudio fueron hidrogenadas por primera vez en el año 2002. Posteriormente, se almacenaron a temperatura ambiente, perdiendo hidrógeno de manera natural. Como se mencionó en la introducción, el objetivo de este trabajo es estudiar si las estructuras metálicas de Ti-6Al-4V que se han mantenido guardadas a temperatura ambiente durante varios años, y que alguna vez sirvieron como almacenadores de hidrógeno, son capaces de volver a almacenar hidrógeno de la misma manera como lo hicieron la primera vez, incrementar el nivel de almacenamiento o disminuirlo.

Las muestras tienen un código para su fácil identificación que corresponde a la temperatura inicial a la cual fueron hidrogenadas la primera ocasión. Cuando se realizó la primera investigación de la absorción de hidrógeno en Ti-6Al-4V, se observó que las muestras empiezan a mostrar concentraciones apreciables de hidrógeno para temperaturas de hidrogenación superiores a los 550°C, tal como lo muestra la figura 5.1 [LOPA2003]. Este resultado se presenta sólo a manera de establecer una base para iniciar el presente estudio.

Figura 5.1 Primera hidrogenación de la aleación Ti-6Al-4V

Continuando con los resultados de este estudio, lo primero que se hizo fue calibrar el sistema de detección usando un patrón de Kapton ($C_{22}H_{10}O_5N_2$) de 134 μm de espesor. La muestra de Kapton se irradia con partículas alfa de 3 MeV y se obtiene la señal de hidrogeno usando la técnica ERDA. El eje de las abscisas del espectro ERDA representa el número de canal en el cual el detector acomoda la señal de cada uno de los elementos que detecta; sin embargo es preferible trabajar en función de la energía y no del número de canal. La manera de calibrar el sistema es viendo en qué canal se detecta la señal de hidrógeno para la superficie de la muestra de kapton. Por otro lado, se calcula la energía que tienen los núcleos de hidrógeno al salir dispersados de la superficie de la muestra. A partir de aquí se tiene una relación entre el número de canal y la energía, consiguiéndose la calibración del sistema.

Una vez calibrado el sistema, se puede iniciar la medición de la concentración de hidrógeno en todas las muestras, utilizando la técnica de origen nuclear ERDA. De la figura 5.2 a la 5.6 se comparan los espectros ERDA de las muestras antes y después de ser hidrogenadas a 650°C. Se observó que las concentraciones de hidrógeno en las muestras había disminuido con el tiempo de almacenamiento. Esta es la razón por la cual fue necesario medir la cantidad de hidrógeno presente en cada una de las muestras antes de realizar esta segunda hidrogenación. El tiempo de recolección del espectro fue el mismo en todos los casos.

Figura 5.2 Muestra de Ti-6Al-4V-300, hidrogenada inicialmente a 300°C y sometida a una segunda hidrogenación a 650°C.

Figura 5.3 Muestra de Ti-6Al-4V-450, hidrogenada inicialmente a 450°C y sometida a una segunda hidrogenación a 650°C.

Figura 5.4 Muestra de Ti-6Al-4V-500, hidrogenada inicialmente a 500°C y sometida a una segunda hidrogenación a 650°C.

Figura 5.5 Muestra de Ti-6Al-4V-550, hidrogenada inicialmente a 550°C y sometida a una segunda hidrogenación a 650°C.

Figura 5.6 Muestra de Ti-6Al-4V-600, hidrogenada inicialmente a 600°C y sometida a una segunda hidrogenación a 650°C.

Los resultados ERDA se pueden dividir en tres grupos: el grupo I, donde las muestras absorbieron gran cantidad de hidrógeno; grupo II, donde mantuvieron su misma concentración de hidrógeno y grupo III, en el cual disminuyó la concentración de hidrógeno en la muestra.

I. Grupo I. En las gráficas ERDA anteriores (figuras 5.2 a 5.4) se observa que la absorción de hidrógeno aumentó para aquellas muestras que durante la primera hidrogenación no habían absorbido mucho hidrógeno, como lo es para el caso de las muestras TiAlV-300, TiAlV-450 y TiAlV-500. Esto se debe a que durante la primera hidrogenación se crearon pequeñas fisuras que permitieron el libre paso del hidrógeno al interior de la estructura del

metal. La temperatura de 650°C fue suficiente para que estas muestras absorbieran el hidrógeno en la cámara de hidrogenación.

II. Grupo II. En este grupo está la muestra TiAlV-550 (figura 5.5), la cual mantuvo su concentración inicial de hidrógeno. Tal pareciera que los sitios intersticiales en los cuales se pudiera alojar el hidrógeno están ocupados y es imposible que la estructura acepte más hidrógeno en su interior. Otra razón pudiera ser que el material se activó después de la primera hidrogenación y reaccionó químicamente para formar una capa de óxido que impidió el paso del hidrógeno al interior.

III. Grupo III. En este grupo se encuentra una muestra que en un principio había absorbido gran cantidad de hidrógeno, TiAlV-600 (figura 5.6). En ella observa una disminución radical de la concentración de hidrógeno. La figura 5.6 muestra un pico de hidrogenación superficial antes de la segunda hidrogenación; mientras que después de la segunda hidrogenación este pico disminuye considerablemente pero también se ve que el hidrógeno penetra hacia el interior del material. En este caso se puede explicar como que el material formó una barrera en superficie que impidió la entrada del hidrógeno; sin embargo, la temperatura fue tal que permitió la difusión del hidrógeno superficial hacia el interior.

Para obtener la concentración de hidrógeno en cada una de las muestras se hizo lo siguiente:

A partir de la simulación hecha con el programa SIMNRA se observó que las muestras no eran estequiométricas, es decir, que no formaban un hidruro de titanio esteoquimétrico (TiH_2). Para obtener la concentración de hidrógeno se supuso que el hidrógeno presente en las muestras formaba un TiH_2 y sólo se comparó la señal de

hidrógeno obtenida en estas muestras con aquella que se formaría si el material estuviera compuesto por un TiH_2 . De esta manera, la densidad (n_2) molecular del TiH_2 es:

$$(5.1)$$

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

$$(5.2)$$

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 5.7. 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

$$(5.3)$$

A partir de la relación (5.3) se obtuvieron las concentraciones de hidrógeno (H/cm^3) para las muestras de Ti-6Al-4V.

Figura 5.7. Muestra de Ti-6Al-4V hidrogenada a 550°C y sometida a una segunda hidrogenación a 650°C, donde se observa la simulación usando TiH_2 para obtener la concentración de hidrógeno en la muestra.

Los resultados correspondientes a las concentraciones de hidrógeno (C_H) para cada una de las muestras de Ti-6Al-4V después de haber sido sometidas a una segunda hidrogenación se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Concentración de hidrógeno en las muestras de Ti-6Al-4V antes y después de la segunda hidrogenación.

Muestra	$C_H \times 10^{22}$ (H/cm³) antes de segunda hidrogenación	$C_H \times 10^{22}$ (H/cm³) después de segunda hidrogenación
Testigo	0.004±0.0003	1.351±0.095
TiAlV-300	0.198±0.014	1.306±0.091
TiAlV-450	0.183±0.058	1.239±0.087
TiAlV-500	0.243±0.017	0.674±0.047
TiAlV-550	0.621±0.043	0.706±0.049

Como se puede observar a partir de los resultados de la tabla 5.1, la mayor concentración de hidrógeno la presenta la muestra testigo, es decir, aquella sin ninguna hidrogenación previa. También se puede notar que las muestras que en la primera hidrogenación habían absorbido menos hidrógeno, son las que absorben más material durante la segunda hidrogenación. Esto se debe a que estas muestras no crearon óxidos en su superficie como seguramente lo hicieron las otras muestras y que impidió que entrara el hidrógeno durante la segunda hidrogenación.

Estos resultados significan que las muestras de Ti-6Al-4V que han sido sometidas a un proceso de hidrogenación a temperaturas altas y que se han mantenido almacenadas por varios años, no son buenas candidatas para ser reutilizadas como almacenadores de

hidrogeno. Las estructuras se saturan de contaminantes, se oxidan en superficie y pierden la capacidad de absorber hidrógeno. Las muestras cuya primera hidrogenación se llevó a cabo a temperaturas bajas y que en ese primer momento su absorción de hidrógeno fue muy baja, pueden ser buenos candidatos para realizarles una segunda hidrogenación, pues su absorción fue muy buena; así pues, para estas muestras se cumple el hecho de que la activación del material sirve para incrementar su nivel de absorción de hidrógeno.

CONCLUSIONES

1. La técnica de análisis ERDA es una buena herramienta para cuantificar la cantidad de hidrógeno en un material, ya que es una técnica no destructiva que permite realizar un análisis muy preciso del elemento que se mide.

2. Se encontró que las muestras que en la primera hidrogenación no absorbieron hidrógeno, en la segunda hidrogenación sí lo hicieron.

Las muestras que fueron hidrogenadas por segunda ocasión absorbieron más hidrógeno que la primera vez.

Esto se debe a que estas muestras fueron activadas con el primer proceso en el cual absorbieron hidrógeno, provocando que los intersticios por los cuales se difunde el hidrógeno estuvieran vacíos para permitir el libre acceso del hidrógeno al material.

3. Las muestras que durante la primera hidrogenación fueron muy eficientes para almacenar hidrógeno, no se hidrogenaron de manera eficiente en esta segunda fase de hidrogenación.

4. Si se quisiera utilizar este material como contenedor de hidrógeno para ser usado como fuente de energía, habría que tener cuidado porque tal parece que el material tiene un tiempo de vida útil para llevar a cabo las hidrogenaciones consecutivas; aunque este resultado se tendría que confirmar haciendo más estudios.

5. Como continuidad de este trabajo se plantea la medición del oxígeno superficial de las muestras para comprobar el hecho de que la poca absorción de hidrógeno en algunas de ellas se debió a la formación de una capa de óxido en la superficie del material. Esto se plantea hacer por medio de otra técnica de origen nuclear llamada RBS, la cual permite conocer la concentración elemental de la muestra, o bien por difracción de rayos X para obtener el tipo de óxido presente en la aleación.

6. Sería oportuno realizar una nueva investigación realizando dos hidrogenaciones a muestras, pero de manera más seguida, es decir, no esperar tanto tiempo entre una hidrogenación y otra para ver qué nuevo resultado se obtiene o si se reproduce el actual.

APÉNDICE 1

FACTOR CINEMÁTICO DE RETROCESO

Para calcular el factor cinemático de retroceso (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:

$$m_1 v_1 = m_2 v_2 \cos \alpha + m_1 v_1' \cos \beta \quad (A1.1)$$

$$0 = m_1 v_1' \sin \beta - m_2 v_2 \sin \alpha \quad (A1.2)$$

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

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:

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

(A1.4)

Considerando inicialmente al proyectil dispersado, tenemos que si la ecuación (A1.4) se divide entre $2m_1$ y si se definen $E_0 = \frac{1}{2}m_1 v_1^2$, $E = \frac{1}{2}m_2 v_2^2$ y $E' = \frac{1}{2}m_1 v_1'^2$, entonces las ecuaciones (A1.3) y (A1.4) toman la forma

$$E = E_0 - E' \tag{A1.5}$$

$$\tag{A1.6}$$

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

$$\tag{A1.7}$$

Dividiendo la ecuación (A1.7) y tomando $K_d = E'/E_0$ como el factor cinemático de dispersión (ecuación 3.1)

$$\tag{A1.8}$$

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

$$\tag{A1.9}$$

Multiplicando la ecuación (A1.9) por m_2 tenemos

(A1.10)

Para la partícula en retroceso y considerando la conservación de la energía, tenemos que el factor cinemático de retroceso K está relacionado con K_d como:

(A1.11)

y que

obtenemos el factor cinemático de retroceso como:

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]

$$(A2.1)$$

donde \mathbf{r} 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

$$(A2.2)$$

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 θ .

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

(A2.3)

De la segunda ley de Newton $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, e integrando para obtener \mathbf{v} , se tiene:

(A2.4)

Se puede relacionar \mathbf{L} con el momento angular de la partícula en el sistema relativo por medio de $\mathbf{L} = m\mathbf{r} \times \mathbf{v}$, que es constante pues la fuerza es central; siendo su magnitud

Figura A2.1 Geometría de la dispersión de Rutherford.

De la conservación del momento angular se tiene

(A2.5)

de donde

(A2.6)

por lo tanto

(A2.7)

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

(A2.8)

donde

y

(A2.9)

$$y \qquad \qquad \qquad y \qquad \qquad \qquad (A2.10)$$

Entonces φ toma la siguiente forma:

$$(A2.11)$$

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

$$(A2.12)$$

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

$$(A2.13)$$

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 \mathcal{N} , 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 una

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 incidán 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

$$2\pi b db \quad (A2.14)$$

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

$$2\pi b db = \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin\theta d\theta$$

de donde

$$(A2.15)$$

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

$$(A2.16)$$

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

(A2.17)

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

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

(A2.18)

con E la energía cinética en el sistema de laboratorio.

REFERENCIAS

1. [ADEE2000] E. Adem, coordinadora, Una ventana hacia la investigación en Física, Ediciones Científicas Universitarias, México, D.F., 2000. Cap. XIX.
2. [BAGJ1992] J.E.E. Baglin, A.J. Kellock, M.A. Crockett and A.H. Shin, Nuc. Instr. Meth. In Phys. Res. B, **64** (1992), 469-474.
3. [BOYR1994] R. Boyer y G. Welsch, *Titanium Alloys: Materials Properties Handbook*, ASM Int. (1994)
4. [CHEM1999] M. Chekirine and H. Ammi, Radiation Measurements, **30** (1999), 131-135.
5. [CHUW1978] W.-K. Chu, J.W. Mayer and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Ed. Academic Press, Nueva York (1978).
6. [COBA1999] A. Coban, M.M. Khaled, Int. J. Hydrogen Energy, **24** (1999), 1101-1105.
7. [ELIR2002] R.J. Elías, H.L. Corso, J.L. Gervasoni, Int. J. Hydrogen Energy, **27** (2002), 91-97.
8. [FELL1986] L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Ed. North Holland, Nueva York (1986).
9. [JAI2000] I.P. Jain, et al, Int. J. Hydrogen Energy, **25** (2000), 517-521.
10. [KHOR1982] R. Khoda-Bakhsh, D.K. Ross, J. Phys. F, **12** (1982), 15-24.
11. [LECJ1976] J.L'Ecuyer, et.al., J. Appl. Phys., **47** (1976), 381-382.
12. [LOPA2003] A. López-Suárez, J. Rickards, R. Trejo-Luna, Int. J. Hydrogen Energy, **28** (2003), 1107-1113.
13. [LOPA2008] A. López-Suárez, J. Rickards and R. Trejo-Luna. Journal of Alloys and Compounds (2008), en prensa.
14. [NEC-CORP] National Electrostatics Corporation, Instruction Manual for Operation and Service of 9SDH-2 Pelletron Accelerator, NEC Corporation, Wisconsin, USA.

15. [OLIA1997] A. Oliver, *Application of Accelerators in Research and Industry* (1997), 1105-1107.
16. [PINH1979] H. Pinto, C. Korn, S. Goren, H. Shaked, *Solid State Communications*, **32** (1979), 397-398.
17. [REIJ1980] J.J. Reilly and G.D. Sandrock, *Scientific American*, **242** (1990), 118-129.
18. [RICJ2001] J. Rickards, "*La física de las radiaciones en materia*", UNAM (2001).
19. [RIFKIN2002] J. Rifkin, "*La economía del hidrógeno*", Paidós, Barcelona (2002).
20. [TESJ1995] J.R. Tesmer and M. Nastasi, Ed., *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Ed. MRS, Pennsylvania, EUA (1995).
21. [TIRIRA1996] J. Tirira, Y. Serruys y P. Trocellier, "Forward recoil spectrometry", Plenus Press, New York (1996).
22. [WIEL1986] L.S. Wielunski, R. Benenson, K. Horn and W.A. Lanford, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **15** (1986), 469-474.
23. [WIPH1997] H. Wipf, ed. *Topics in Applied Physics*, **73**, Springer Verlag, Berlin, 1997.
24. [WROZ2001] Z.S. Wronzky, *Int. Materials Review*; **46** (2001), 1-49.