



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**INFLUENCIA DE LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL
EN LA ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO
EN Ti-6Al-4V.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

CINTHYA GONZÁLEZ TENORIO



MEXICO, D. F.

2011.



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JOSE ALBERTO ALARCÓN DÍAZ

VOCAL: JUAN GABRIEL MORALES MORALES

SECRETARIO: ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ

1er. SUPLENTE: CARLOS COSIO CASTAÑEDA

2° SUPLENTE: RAUL ORTEGA ZEMPOALTECA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE FÍSICA

ASESOR DEL TEMA: DRA. ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ 

(Nombre y firma)

SUSTENTANTE (S): CINTHYA GONZALEZ TENORIO 

(Nombre (s) y firma (s))

... Alguna vez alguien dijo:

*... Las palabras y las letras contienen
todos los secretos del Universe,
que en sus formas y sonidos puede encontrarse todo
y llegar más allá de uno mismo,
alcanzar algo especial...*

Con amor para mi Abue †

Por siempre en mi corazón.

A Dios por su infinito amor, por llenarme de bendiciones y fortaleza, por darme la sabiduría y perseverancia necesaria para llegar hasta el final.

A mi segundo hogar, la Universidad Nacional Autónoma de México y a mi Facultad de Química, por la experiencia invaluable de pertenecer a ellas, por su formación académica y laboral porque me han proporcionado las herramientas necesarias para ser una profesional.

A mi mamá por sus esfuerzos y la paciencia que me brindó para poder concluir mis estudios. Por su apoyo y su confianza depositada en mí. Por los valores enseñados, la educación inculcada, por esas lágrimas y risas que ayudaron a mi formación para convertirme en la mujer que soy. Por estar conmigo en una etapa más de mi vida que ha llegado a su fin. Por su amor inigualable.

A Diana por sus pláticas que llevaré siempre en mi memoria, por sus consejos, por estar a mi lado, por ser mi cómplice de la vida, por ser mi mejor amiga y por su gran cariño.

Especialmente a mi asesora la Dra. Alejandra López Suárez por la oportunidad de participar en uno de sus proyectos. Por transmitirme algunos de sus conocimientos, por su tiempo, dedicación, y sugerencias para la elaboración de esta tesis.

A cada uno de mis amigos, por esas horas de estudio, trabajo, estrés y diversión; por escuchar, por sus palabras alentadoras y por su compañía en este camino.

A mis maestros por instruirme, en especial a aquellos que en momentos difíciles ofrecieron palabras que me fortalecieron, que ayudaron a que me conociera más y a confiar en mí.

A Instituto de Física por sus instalaciones donde lleve a cabo mi servicio social y el proyecto de tesis; por los conocimientos que adquirí en los seminarios y talleres realizados durante mi estancia.

A M en C. Juan Gabriel Morales por su colaboración en la preparación de las muestras en el proceso de hidrogenación y su ayuda en las técnicas de microscopía de barrido y fuerza atómica. Por su apoyo, orientación, sugerencias y observaciones en el enfoque de esta tesis

A Karim López, Francisco Juimes, José Luis Rubalcaba y al Dr. Carlos Magaña por su asistencia técnica en el laboratorio Marcos Mazari con el Acelerador Pelletron.

A proyecto CONACYT 99224, y a los proyectos PAPIIT IN-101908 e IN-100510, por la beca otorgada para realizar esta tesis.

... Por cada instante que compartimos...

¡Gracias!

INDICE	vi
Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xi
Abreviaturas	xii
Resumen	xiv
Introducción	xvi

Capítulo I. “Hidrógeno, el combustible del futuro”

1.1	Historia de los combustibles.	1
1.2	El hidrógeno como combustible.	2
1.3	Tecnología de la próxima generación. Celdas de combustible.	5
1.4	Hidruros metálicos.	7
1.5	Sistema económico del hidrógeno.	9

Capítulo II. “El titanio y sus aleaciones”

2.1	Propiedades del Titanio.	11
2.2	Propiedades estructurales.	14
2.3	Aleaciones de titanio.	16
	2.3.1 Aleación de titanio alfa.	16
	2.3.2 Aleación de titanio beta.	18
	2.3.3 Aleación de titanio alfa-beta.	18
2.4	El Ti-6Al-4V y sus propiedades.	18
2.5	Microestructura.	20
2.6	Difusión de hidrógeno en metales hcp y bcc.	21

Capítulo III. Técnicas analíticas de origen nuclear: Análisis por dispersión elástica de Retroceso (ERDA) y Retrodispersión de Rutherford (RBS).

3.1	Modelo de Rutherford. “Un evento sorprendente”.	23
3.2	Interacción de partículas con la materia.	26
3.2.1	Alcance.	27
3.2.2	Poder de frenado.	27
3.2.3	Esparcimiento.	28
3.3	Técnicas analíticas de origen nuclear.	29
3.4	Análisis por dispersión elástica de retroceso (ERDA).	30
3.5	Factor cinemático de dispersión de retroceso.	30
3.6	Sección eficaz de Retroceso.	31
3.7	Retrodispersión de Rutherford (RBS)	34

Capítulo IV. Desarrollo Experimental.

4.1	Preparación de las muestras.	35
4.2	Hidrogenación de las muestras.	35
4.3	Análisis de las muestras.	36
4.3.1	Acelerador Pelletron.	37
4.3.2	Cámara de análisis ERDA.	37
4.3.3	Experimento ERDA.	38
4.3.4	Cámara RBS.	40
4.3.5	Experimento RBS.	41
4.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	41
4.4.1	Funcionamiento de SEM.	42
4.5	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	43

4.5.1 Funcionamiento de AFM.	44
Capítulo V. Resultados y análisis.	47
Conclusiones.	64
Apéndices.	
Apéndice A. Factor cinemático de dispersión.	66
Apéndice B. Sección eficaz de Rutherford.	69
Apéndice C. Poder de frenado.	74
Referencias bibliográficas y electrónicas.	77

Índice de Figuras.

Figura 1.1	Ciclo del hidrógeno como combustible.	4
Figura 1.2	Esquema de celda de combustible de hidrógeno.	6
Figura 2.1	Esquema de una estructura cristalina (bidimensional).	14
Figura 2.2	Estructuras cristalinas del Titanio.	16
Figura 3.1	Diagrama esquemático de partículas alfa dispersadas por los átomos dentro de una delgada hoja de oro.	24
Figura 3.2	Esquema de un átomo según Rutherford.	25
Figura 3.3	Modelo de Rutherford.	26
Figura 3.4	Distribución típica de alcances en un material.	29
Figura 3.5	Configuración de un experimento ERDA.	31
Figura 3.6	Dispersión de partículas.	32
Figura 4.1	Esquema del horno de atmósfera positiva utilizado para realizar la hidrogenación de las muestras de Ti-6Al-4V.	36
Figura 4.2	Esquema del Acelerador Pelletron.	38
Figura 4.3	Cámara de análisis para la espectroscopía ERDA.	39
Figura 4.4	Cámara de análisis utilizada para la espectroscopía RBS.	40
Figura 4.5	Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.	43
Figura 4.6	Mapa de relieve de una muestra.	44
Figura 4.7	Esquema del Microscopio de Fuerza Atómica.	45
Figura 5.1	Micrografía SEM de una muestra de Ti-6Al-4V.	47
Figura 5.2	Micrografía SEM de la muestra L ₆₀₀ después de la primera hidrogenación.	48
Figura 5.3	Micrografía SEM de la muestra L ₁₅₀₀ .	49

Figura 5.4	Superficie de la muestra L_{600} obtenida con microscopía de fuerza atómica (AFM).	50
Figura 5.5	Superficie de la muestra L_{1500} obtenida con microscopía de fuerza atómica (AFM).	50
Figura 5.6	Espectro ERDA de la muestra de aleación Ti-6Al-4V de L_{2500} .	52
Figura 5.7	Comparación entre el espectro del hidruro metálico TiH_2 .	53
Figura 5.8a	Espectro RBS de la muestra con menor rugosidad L_{PD} tomado antes de la primera hidrogenación.	56
Figura 5.8b	Espectro RBS de la muestra con mayor rugosidad (L_{600}) tomado antes de la primera hidrogenación.	56
Figura 5.9	Concentración de oxígeno vs rugosidad de las muestras antes de la primera hidrogenación.	57
Figura 5.10	Concentración de oxígeno vs rugosidad de las muestras, con hidrogenación secuencial.	58
Figura 5.11a	Espectro RBS de la muestra L_{600} antes de la hidrogenación.	59
Figura 5.11b	Espectro RBS de la muestra L_{600} antes de la cuarta hidrogenación.	59
Figura 5.12	Espectro ERDA de la concentración de hidrógeno de la muestra L_{PD} para los cuatro ciclos de hidrogenación.	61
Figura 5.13	Relación entre concentración de hidrógeno y rugosidad de las muestras.	62
Figura A1	Conservación de la energía y del momento lineal.	67
Figura B1	Relaciones geométricas en la dispersión de Rutherford.	70
Figura C1	Pérdida de energía de un ión incidente en una película de espesor Δx .	74

Índice de Tablas

Tabla 1.1	Reservas mundiales de petróleo.	3
Tabla 1.2	Tipos de celdas existentes.	7
Tabla 2.1	Aplicaciones del Titanio y aleaciones de Titanio.	12
Tabla 2.2	Clasificación del titanio según la norma ASTM F67.	13
Tabla 2.3	Métodos térmicos y termoquímicos.	17
Tabla 2.4	Composición del Ti-6Al-4V.	19
Tabla 2.5	Familias más importantes de hidruros formados por componentes intermetálicos.	22
Tabla 5.1	Composición de las muestras de Ti-6Al-4V.	52
Tabla 5.2	Concentraciones de hidrógeno en las muestras.	55

ABREVIATURAS

%wt	% en peso
Å	Amstrongs
ABST	α - β solution treatment
AFM	Atomic Force Microscope
ASTM	American Society for Testing and Materials
at/ cm ³	átomos/ centímetros cúbicos
bcc	body- centered cubic
BST	β solution treatment
BUS	broken- up structure
cm	centímetros
cp	comercialmente puro
CST	constitutional solution treatment
CH	Concentración de Hidrógeno
e	origen electrónico
E ₀ , E ₁ , E ₂	Energía
Er	Energía relativa
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
eV	electrovoltios
F	Fuerza Coulombiana
GFC	Gas Fan Cooled
GTEC	Garrett treatment
H	Altura superficial del elemento en el espectro
hcp	hexagonal, close- packed
hE	altura del espectro experimental
hS	altura del espectro simulado
HTH	High-Temperature Hydrogenation
HVC	Hydrovac process
I/ M	Metalurgia lingote
ISO	International Organization Standardization
K	Factor cinemático de dispersión de retroceso
KeV	Kilo-electronvoltio
m	metros
M ₁ , M ₂	masa
MBD	Millones de barriles al día
MCFC	Celda de carbonatos fundidos
MeV	Megaelectrovoltio
mm	milímetros
MV	Mega voltio
n	origen nuclear
N/ m	Newton/ metro
n ₂	densidad molecular
nm	nanómetros
N ₀	Número de Avogadro
Nt	Densidad areal de los átomos dispersores

P/ M	ángulo de dispersión en el sistema de centro de masa
p_1, p_2	Cantidades de movimiento de la dispersión
PAFC	Celdas de ácido fosfórico
PD	Pasta de Diamante
PEFC	Calda polimérica
PEM	Celda de polímero sólido o membrana de intercambio protónico
PEMFC	Calda polimérica
PESA	Proton Elastic Scattering Analysis
PFL	Poder de frenado lineal ó electrónico
PFN	Poder de frenado másico ó nuclear
PIGE	Proton Induced Gamma- Ray Emission
PIXE	Proton Induced X- Ray Emission
ppm	partes por millón
Q	Número total de partículas que chocan contra la muestra
r	Velocidad
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
RMS	Rugosidad
RNR	Dispersión inelástica ó resonante
RT	Temperatura ambiente
S (E)	Poder de frenado
SEM	Scanning Electron Microscope
SOFC	Celdas de óxido sólido
TCT	thermochemical treatment
TRC	Tubo de Rayos Catódicos
UNE	Una Norma Española
V, V_1	Velocidad del proyectil
V_2	Velocidad final del átomo dispersado
z_1, z_2	Número atómico
μA	microampers
μm	micrómetros
ξ	Angulo de dispersión en el sistema de centro de masa
σ	Sección eficaz

RESUMEN

Algunas razones por las que se buscan nuevas fuentes alternas de energía es que se asegura que los combustibles fósiles se agotarán y que en la actualidad se cuenta con un alto nivel de contaminantes en la atmósfera lo que conlleva al calentamiento global, así ayudaríamos a mejorar nuestro entorno y que a su vez no tenga limitaciones en su producción.

Una excelente solución se encuentra en el hidrógeno como combustible, puede sustituir a los combustibles actuales y a su vez tener varias fuentes de energía renovables. El hidrógeno se puede comprimir y almacenar en tanques hasta que se le necesite para ello son los tanques de hidruros metálicos, los cuales contienen aleaciones metálicas que son capaces de absorber hidrógeno entre sus átomos de tal manera que los átomos de hidrógeno se encuentran entre sí, más cerca que cuando el gas está licuado. Esto proporciona la posibilidad de almacenar hidrógeno en un sistema de alta densidad energética.

El objetivo de esta tesis es analizar los procesos de absorción-desorción de hidrógeno en aleaciones metálicas (Ti-6Al-4V) para ser usadas como posibles almacenadores de hidrógeno. Para obtener la información sobre su capacidad de absorber hidrógeno se analizó por medio de la técnica ERDA y para complementar el análisis se sometió a un estudio de microscopía de barrido electrónico y microscopía de fuerza atómica posterior a la hidrogenación.

Las muestras analizadas de Ti-6Al-4V fueron hidrogenadas a una temperatura de 650 °C durante 2 horas, en un sistema compuesto por 50% de H₂ y 50% de Ar. Para analizar la capacidad de absorción se utilizó la técnica de origen nuclear *ERDA* (análisis de iones de retroceso), esta técnica se realizó en el acelerador Pelletron, el cual es un acelerador de 3MV. Para el análisis de la técnica ERDA se realizó una simulación con el programa SIMNRA donde se obtuvo la representación de los espectros y así extraer información de los mismos de cada una de las muestras.

El proyecto está dividido en dos fases, en la primera se describe el estudio del material, las técnicas experimentales utilizadas durante este proyecto y el desarrollo experimental, en el cual se muestra con detalle los experimentos realizados. La segunda fase se recopila en los últimos capítulos de esta tesis en donde se presentan los resultados y su análisis.

Para alcanzar los objetivos del proyecto que se plantea, se realizó lo siguiente:

- Se estudiaron los procesos de absorción de hidrógeno y oxígeno de las muestras con diferente grado de rugosidad en su superficie utilizando la técnicas de origen nuclear ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) respectivamente.

- Se estudiaron los cambios microestructurales de los materiales en los cuales se realizaron los procesos de absorción del hidrógeno, ya que se ha observado que el Ti-6Al-4V se fragiliza al introducir hidrógeno en su estructura. Estos estudios se llevaron a cabo utilizando microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). La técnica AFM dará información de la rugosidad de la superficie de los materiales, mientras que con SEM se podrá observar el grano, el tamaño de este, así como las posibles fracturas producidas en el material después de la hidrogenación.

INTRODUCCION.

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.

El proyecto se llevó a cabo con el objetivo de analizar la relación de las propiedades a diferentes rugosidades de la aleación Ti-6Al-4V y la capacidad del material para absorber hidrógeno, mediante cambios microestructurales de la aleación a partir de tratamientos superficiales.

La tesis se conforma de seis capítulos y tres apéndices, en los cuales se estudia el material, así como las técnicas experimentales utilizadas durante este proyecto.

En el primer capítulo se presenta una breve reseña del hidrógeno sobre sus características y propiedades para su uso como combustible como por ejemplo su alta energía sobre cualquier otro combustible así como que sería el combustible más limpio que se conozca. Éste es una buena opción al utilizarlo como combustible si este se almacena dentro de metales formando hidruros metálicos. Se han realizado numerosos estudios para encontrar un material que absorba, almacene y desorba la mayor cantidad de hidrógeno de manera óptima y segura.

En el segundo capítulo se menciona el posible material que puede cumplir con las características anteriormente mencionadas, es decir, estudios han reportado algunas aleaciones de titanio que pueden mejorar las propiedades de almacenaje. En este capítulo se engloban las características tanto del titanio como la de la aleación Ti-6Al-4V el cual es un buen almacenador de hidrógeno cuando la superficie del material presenta una preparación de pulido a espejo previo a la hidrogenación, razón por la cual se planteó el estudio de la absorción de

hidrógeno en esta aleación experimentando en muestras con diferentes calidades en su superficie. Así como la difusión del hidrógeno en su estructura.

En el capítulo III y IV se describe a detalle los métodos a los que fueron sometidas las muestras; en donde se utilizó la técnica de origen nuclear *ERDA* (análisis de iones de retroceso). Esta técnica se realizó en el acelerador Pelletron, un acelerador de 3MV. *ERDA* se fundamenta en cuatro conceptos físicos: factor cinemático de dispersión, sección eficaz, poder de frenado y fluctuaciones de energía.

Finalmente en el capítulo de resultados y conclusiones, se presentan y analizan éstos. Para el análisis de la técnica *ERDA* se realizó una simulación con el programa *SIMNRA* donde obtenemos la representación de los espectros y extraer información de los mismos de cada una de las placas.

También se expone un análisis sobre el estudio en los cambios microestructurales de los materiales en los cuales se realizaron los procesos de absorción del hidrógeno. Estos estudios que se llevaron a cabo utilizando microscopía muestran la información obtenida de la técnica SEM y donde observamos características de la superficie de los materiales, y en AFM se observa la rugosidad, así como las fracturas producidas en el material después de la hidrogenación.

Capítulo I

“Hidrógeno, el combustible del futuro”

...Imaginar que al generar electricidad y al utilizarla, no afectamos nocivamente al ambiente en el que vivimos ni a ningún ser vivo del planeta y que cuando se usa un combustible las únicas emisiones son agua y calor útil... Imaginar que dicho combustible se puede obtener de manera sostenible, de un recurso abundante como el agua...

El Dr. José Anaya, Presidente Honorario de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, comentó que hoy en día ya se cuenta con un combustible y con la tecnología que permite hacer realidad lo anterior. Dicho combustible es el hidrógeno, han sido exploradas y empleadas sus propiedades desde hace muchos años.

1.1. Historia de los combustibles.

Al principio la fuente de energía con la que se contaba era la solar. Al descubrirse el fuego, *la madera* se utilizó como una fuente de calor y posteriormente como combustible. Con el tiempo dicho recurso se hizo ineficiente, es decir, como se requería más madera se presentó una tala incontrolada de los bosques. A esta situación se le buscó una opción, que ayudara a seguir obteniendo los mismos beneficios y este fue “*el carbón*”.

Próxima a la Revolución Industrial, la máquina de vapor sufrió cambios, los cuales evitaban la pérdida de vapor obteniendo así una mayor eficiencia de la máquina siendo una forma viable y económica de producir energía. Así fue como se inició la era de combustible del carbón, el cual ayudó a conseguir el perfeccionamiento por gasto de energía. Este fue el fundamento en el desarrollo de la Revolución Industrial.

Dos siglos más tarde, el carbón empezó a escasear. No era fácil su extracción, su transportación y almacenamiento. Y de nuevo se necesitó una

alternativa que ayudara a seguir obteniendo los beneficios de dicho combustible, fue así como se sustituyó el carbón por “*el petróleo*”

A principios del siglo XX se impulsó la extracción de petróleo. Con los años el petróleo se convirtió en la fuente de energía más utilizada en el planeta. La sustitución del carbón por el petróleo como combustible se debió a que éste presenta una mayor capacidad calorífica ante el carbón, es decir, una mayor eficiencia.

Y aunque el petróleo como combustible es eficiente y se obtienen mayores y mejores beneficios presenta dos grandes desventajas, el recurso es limitado y emite una gran cantidad de gases que dañan al planeta.

1.2. El hidrógeno como combustible.

Expertos aseguran que las reservas de los combustibles fósiles se agotarán, para ello faltan algunos años; pero es tiempo suficiente para proyectar fuentes alternas de energía. Y sólo basta observar la Tabla 1.1 donde se presentan las reservas de petróleo que se tienen a partir del 2002.

Como en la actualidad se cuenta con un alto nivel de contaminantes en la atmósfera lo que conlleva al calentamiento global (...daño a la capa de ozono, lluvia ácida, aumento de temperatura en la superficie terrestre, deshielo, efecto invernadero, contaminación de suelos, agua y aire...) es otra razón para encontrar nuevas alternativas de fuentes de energía que ayuden a mejorar nuestro entorno y que a su vez no tenga limitaciones en su producción como lo hubo con las civilizaciones del pasado.

Una buena solución se encuentra en cambiar de base energética utilizando un combustible con el cual se puedan eliminar o reducir notablemente las emisiones de contaminantes a la atmósfera, lo que se lograría con el uso de una fuente alterna de energía. Dicho combustible es el hidrógeno ^[25].

El hidrógeno, en la Tierra se encuentra por todo el planeta, se halla en los seres humanos y en los combustibles fósiles. Está unido con el oxígeno formando

agua. En la atmósfera hay menos de 1ppm, ya que la molécula H₂ es tan ligera que escapa al espacio exterior. Dicho elemento no aparece como elemento puro en la naturaleza por lo que debe ser extraído de fuentes naturales.

Tabla 1.1 Reservas mundiales de petróleo [4].

Posición	País	Reserva en % mundial (En un total de 100% en MBD)
1	Arabia Saudita	24, 9
2	Irak	10, 7
3	Emiratos Árabes	9, 3
4	Kuwait	9, 2
5	Irán	8, 5
6	Venezuela	7, 4
7	Federación Rusa	4, 6
8	Estados Unidos	2, 9
9	Libia	2, 8
10	México	2, 6
11	China	2, 3
12	Nigeria	2, 3
13	Qatar	1, 4
14	Noruega	0, 9
15	Argelia	0, 9
16	Brasil	0, 8
17	Kasakistán	0, 8
18	Arzebyan	0, 7
19	Canadá	0, 6
20	Omán	0, 5

La base de obtención del hidrógeno es el agua, dicho elemento es muy abundante y puede ser utilizado tanto en países energéticamente pobres como en los ricos ^[19].

El hidrógeno puede ser utilizado como recurso energético, puede sustituir a los combustibles utilizados actualmente, sus productos de combustión son considerados no contaminantes o contaminantes en muy bajo grado, considerado

como un proyecto de bajo costo y competitivo ^[32]. En la figura 1.1 se muestra de forma esquemática el ciclo del hidrógeno como combustible.

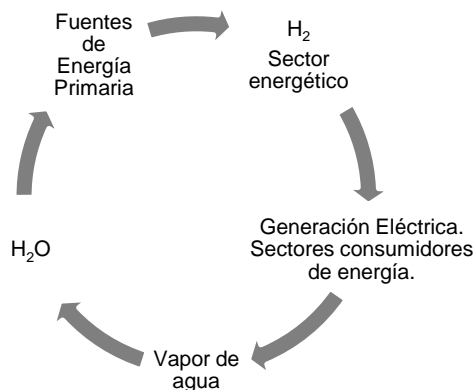


Figura.1.1 Ciclo del hidrógeno como combustible.

Como ya se mencionó, el hidrógeno se puede obtener a partir de una electrólisis convencional ^[32]:



Se llega a la necesidad de adoptar otras fuentes de energía además de la electricidad para suplir las deficiencias en el sector de transporte, y el hidrógeno como fuente de energía puede cumplir con tal fin.

El hidrógeno presenta frente a la electricidad y como portador energético multifuncional sólo ventajas: no contamina, se puede obtener de modo económico a partir de la energía solar y la implantación de un sistema energético basado en el hidrógeno es la solución duradera a mediano y largo plazo de la actual crisis energética ^[32].

Las tecnologías del hidrógeno permitirán tener varias fuentes de electricidad renovables, como la energía eólica, independiente de la red eléctrica que se requiere para proveer suministros. Esto es gracias a que el hidrógeno obtenido por la electrolización del agua puede almacenarse y tiene un valor agregado como combustible para vehículos ^[25].

Usar hidrógeno entubado como gas o mediante grandes barcazas con tanques para su almacenamiento líquido, facilitarían la transferencia a gran escala de energía al país, desde áreas de bajo costo hidroeléctrico y otros métodos libres de CO₂ para la generación de electricidad, como pueden ser las instalaciones fotovoltaicas.

1.3. Tecnología de la próxima generación.

El mayor beneficio del uso de hidrógeno como combustible se alcanza cuando éste se emplea en dispositivos llamados “*Celdas de combustible*”.

A menudo se afirma que las celdas de combustible son una tecnología clave del siglo XXI. Lo cierto es que las pilas de combustible son una tecnología que permite una futura economía del hidrógeno. Las celdas de combustible utilizan hidrógeno puro y aire, éstas convierten la energía química del combustible directamente en electricidad con alta eficiencia y sólo producen agua ^[33]. Estas celdas no se agotan, en tanto se les alimente el combustible de hidrógeno y el oxígeno. Además de generar energía eléctrica, se genera también calor, ya que esta reacción es exotérmica ^[5].

Las celdas de combustible operan mediante una celda electroquímica que consiste en dos electrodos, un ánodo (-) y un cátodo (+), separados por un electrolito. El oxígeno (que puede provenir del aire) pasa por el cátodo, mientras que el combustible hidrógeno pasa por el ánodo. Cuando el hidrógeno es ionizado en el ánodo, el gas se oxida y pierde un electrón, éste sale de la celda de combustible formando una corriente eléctrica. Al final el hidrógeno y el oxígeno se vuelven a unir para formar agua. Ver Figura 1.2.

El hidrógeno se puede comprimir y almacenar en tanques hasta que se le necesite, por lo que el hidrógeno representa energía almacenada. El hidrógeno se puede quemar como cualquier combustible para producir calor, impulsar un motor, o producir electricidad en una turbina. Pero la celda de combustible es una manera más limpia y más eficiente de utilizar el hidrógeno ^[9].

Hay varias clases de celdas de combustible, cada una con características especiales que las hacen apropiadas para aplicaciones específicas. De manera general se pueden clasificar en aquellas de baja temperatura y celdas de alta temperatura.

Las celdas de baja temperatura cuya operación llega a los 200°C ^[5], son las que más desarrollo han tenido, sus sistemas presentan poca complejidad, alta velocidad de respuesta y tienen la posibilidad de ser más compactas.

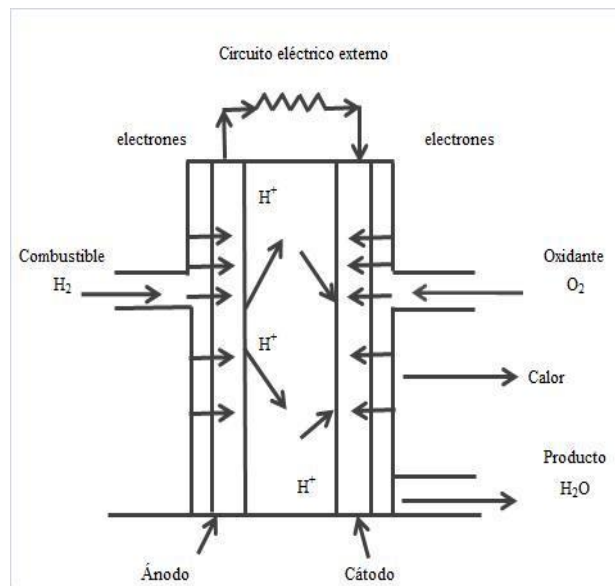
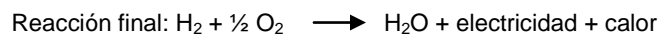
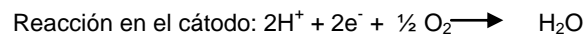
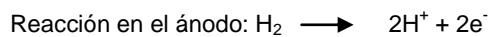


Figura 1.2 Esquema de celda de combustión de hidrógeno.



Las celdas de alta temperatura operan a temperaturas mayores de 200°C ^[5], son altamente eficientes y presentan la capacidad de generación de mediana y alta potencia, así como la de poder utilizar combustibles antes de su transformación en hidrógeno. Ver tabla 1.2

Las celdas de combustibles al ser generadoras de electricidad encuentran un amplio espectro de aplicaciones que van desde dispositivos portátiles como laptops, agendas electrónicas, teléfonos celulares, autos y autobuses eléctricos;

hasta la alimentación de electricidad en hogares, comercios, oficinas, escuelas, hospitales y edificios enteros.

Tabla 1.2 Tipos de celdas existentes.

Tipo de celda	Electrolito	Temp. Operación Electrocatálizador	Aplicación Inmediata
PEM	Membrana de intercambio protónico	Baja 80°	Generación distribuida, transporte y aplicación en teléfonos celulares.
PAFC	Ácido fosfórico	Baja 200°	Generación distribuida, cogeneración y transporte.
PEFC ó PEMFC	Polimérico	Baja 200°	Generación distribuida
AFC	Alcalinas	Alta 400°	Generación distribuida
MCFC	Carbonatos fundidos	Alta 650°	Generación distribuida, cogeneración y potencia central
SOFC	Óxido sólido	Alta 1000°	Generación distribuida y potencia central.

1.4. Hidruros metálicos.

El problema principal en el almacenamiento de gas H₂ es su gran volumen, es decir, presenta baja densidad energética por volumen. La densidad específica del hidrógeno se puede aumentar mucho por anclaje, solución o unión química a otros elementos o compuestos. De todos estos métodos posibles de almacenamiento, considerando desde un punto de vista energético y económico, sólo muy pocos tienen sentido ^[32].

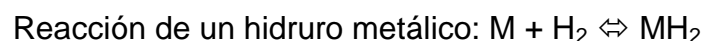
Debido al uso cada vez mayor del hidrógeno, se llegará a la necesidad de contar con formas seguras y económicas de almacenamiento. Los compuestos líquidos de hidrógeno, al contrario del gas hidrógeno, se pueden almacenar con facilidad y con buenas relaciones de peso de combustible respecto al peso del envase. Valores parecidos se pueden obtener con compuestos gaseosos de punto de ebullición bajo, si por medio de presión se consiguen transformar y almacenar de forma líquida.

El hidrógeno se almacena comercialmente de dos maneras en tanques a presiones altas (hidrógeno presurizado) a gran escala, y a menor escala debido a su alto costo, en forma licuada, es decir, como hidrógeno líquido. Estas formas de almacenamiento son industrialmente manejables y para algunas aplicaciones del hidrógeno como combustible son suficientes.

Para aplicaciones como el transporte, se requiere almacenar una mayor cantidad de hidrógeno para ofrecer autonomía en los vehículos, razón por la cual se están desarrollando nuevos sistemas de almacenamiento de hidrógeno de forma más compacta, es decir, con mayor densidad de energía.

Una alternativa comercial para ello son los tanques de hidruros metálicos, los cuales contienen aleaciones metálicas que son capaces de absorber hidrógeno entre sus átomos de tal manera que los átomos de hidrógeno se encuentran entre sí, más cerca que cuando el gas está licuado. Esto proporciona la posibilidad de almacenar hidrógeno en un sistema de alta densidad energética. Una de las propiedades únicas del hidrógeno es que se combina con ciertos metales y aleaciones con facilidad, formando hidruros y la reacción química es exotérmica. Cuando a los hidruros se les suministra calor, se libera hidrógeno. La temperatura y la presión características varían para diferentes metales y aleaciones ^[19], además de ser importante la presión y temperatura en el momento en el que se cede el hidrógeno ^[32]. Algunos de los hidruros más conocidos son los de Pd, Ni, Cu y Zn ^[36].

Generalmente los hidruros metálicos son sólidos quebradizos, porque la densidad del hidruro metálico suele ser menor que la del metal puro, esto se debe a los cambios estructurales en la red cristalina metálica. Su apariencia es metálica, son buenos conductores de la electricidad y son de composición variable. Su conductividad varía con la ocupación de la banda de conducción o del dopado de hidrógeno ^[36]. Muchos de estos hidruros muestran grandes desviaciones en la estequiometría ideal ($n=1, 2, 3$) y pueden existir como sistemas multi-fase ^[33].



En principio cualquier material es adecuado como contenedor de H₂, el cual puede tomar hidrógeno y después volver a cederlo. Para que este material se pueda emplear técnica y comercialmente tiene que cumplir necesariamente ciertas condiciones: ^[32].

- ❖ Debe ser económico.
- ❖ Poseer por peso una gran capacidad de absorber hidrógeno.
- ❖ Deben ser mínimas las pérdidas de su capacidad de absorción al aumentar los ciclos de su uso.
- ❖ Poseer velocidades de reacciones elevadas.
- ❖ Calores pequeños de absorción y desorción.
- ❖ La reacción debe tener una buena reversibilidad.
- ❖ Sus propiedades físicas y químicas deben ser las adecuadas.

La cualidad más importante de los hidruros es la velocidad de difusión del hidrógeno a través del sólido a elevadas temperaturas; dicha cualidad se emplea para obtener H₂ de alta pureza mediante difusión a través de un tubo de aleación de Pd-Ag ^[36].

Existen aleaciones que pueden absorber y liberar grandes cantidades de hidrógeno. Sus densidades de protones exceden incluso al H₂ (l), propiedad que los hace muy interesantes por la posibilidad de usarlos para almacenar hidrógeno ^[36].

1.5. Sistema económico del hidrógeno.

El “*Sistema económico de hidrógeno*” es un régimen energético en el que todas las fuentes energéticas se deben usar para producir hidrógeno (H₂), el cual se almacena, se distribuye y se suministra como combustible no contaminante y de usos diversos. Las características con las que se deben contar son:

- ❖ Conseguir cubrir las demandas energéticas
- ❖ Cubrir las exigencias con un solo portador de energía
- ❖ Deben ser rentables

❖ Evitar la contaminación ambiental.

El hidrógeno no sólo sustituiría a los combustibles fósiles, sino también se emplearía en otras áreas, tales como la energía eléctrica, la tecnología química, la metalurgia y el refinado, el tratamiento de aguas residuales, el consumo de agua potable, el transporte vial, el transporte marítimo y el transporte aéreo.

Construir una nueva infraestructura para mantener una economía del hidrógeno madura será una tarea cara y complicada, aunque con el suficiente celo y entusiasmo podría levantarse en menos de una década.

Las revoluciones económicas verdaderamente importantes de la historia se producen cuando una nueva tecnología de comunicación se funde con un régimen energético emergente para crear un paradigma económico completamente nuevo. En la actualidad, el hidrógeno y las nuevas tecnologías de generación distribuida por medio de combustible se están comenzando a fusionar con la revolución informática y de las telecomunicaciones, de esta manera se creará una era económica nueva ^[25].

Muchas de las principales revistas de negocios predicen que la próxima gran revolución comercial será la economía del hidrógeno. Convertir las predicciones en realidad, requiere que el sector público y el empresarial se comprometan con el futuro del hidrógeno y que se avancen propuestas prácticas sobre la forma de llegar hasta él ^[25].

Por primera vez en la historia de la humanidad, tenemos a nuestro alcance una forma de energía infinita; algunos la llaman “*el combustible eterno*”. El hidrógeno terminará siendo tan barato como las laptops y los celulares. Cuando esto suceda, se abrirá la posibilidad de democratizar verdaderamente la energía y ponerla al alcance de todos los seres humanos.

Capítulo II “El Titanio y sus aleaciones”

El elemento Titanio (Ti) fue descubierto por W. Gregor en 1791. No fue hasta 1910 que pudo ser aislado y preparado en estado puro mediante la reducción del compuesto $TiCl_4$ con sodio. Hace 100 años su producción fue posible y desde entonces ha cobrado gran importancia. El desarrollo de sus aleaciones han progresado rápidamente, dos de las aleaciones que se han extendido mucho son Ti-6Al-4V y Ti-5Al-2.5Sn, las cuales fueron desarrolladas en la década de 1950's [7].

2.1 Propiedades del Titanio.

El Titanio es el 9° elemento más abundante de la corteza terrestre pero no se encuentra en estado puro, es un metal de transición. Se encuentra en meteoritos, en el Sol, está casi siempre presente en rocas ígneas, en los sedimentos procedentes de ellas y en cenizas de carbón [35]. Principalmente se encuentra en minerales como la ilmenita ($FeTiO_3$), rutilo (TiO_2) y titanita ($CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$).

El titanio es un sólido blanco plateado. En su estado puro es soluble en el agua caliente y en los ácidos como el sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico, e insoluble en agua fría. Tiene una densidad muy baja, es resistente y puede ser fácilmente mecanizado. Es dúctil sólo cuando está libre de oxígeno. Es un buen conductor eléctrico y, lo es mejor cuanto más puro está. Su conductividad y dilatación térmicas son relativamente bajas.

Presenta buenas propiedades mecánicas, es resistente a la corrosión, tiene alta dureza, es ligero, y además, es biocompatible. Estas características hacen que el titanio y sus aleaciones sean muy utilizados en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, sobre todo en la industria médica, química, naval y aeroespacial [21]. Debido a estas propiedades, el titanio mejora las características del acero, por lo que se emplea en aleaciones metálicas con aluminio, molibdeno,

manganeso, hierro y otros metales (estos controlan sus propiedades mecánicas).
El titanio absorbe fácilmente al hidrógeno.

Tabla 2.1 Aplicaciones del Titanio y aleaciones de Titanio.

Área de aplicación	Usos frecuentes
Aeroespacial:	
a) Fuselajes.....	Accesorios, pernos, vigas para tren de aterrizaje, ensamble para frenos, paneles de fuselaje.
b) Ingeniería.....	Compresores de discos y cuchillas, bridas, pernos, tubería hidráulica, ductos de aire caliente.
c) Satélites.....	Tanques de combustible, cubiertas de motores.
Procesos químicos.	Tanques de almacenamiento, agitadores, bombas, columnas, válvulas, reactores de presurización, filtros.
Industria Energética:	
a) Plantas generadoras de energía....	Condensadores, sistemas de refrigeración, tubos y tubería
b) Energía geotérmica.....	Intercambiadores de calor, evaporadores, condensadores, tuberías.
Ingeniería naval:	
a) Construcción naval.....	Hélices, ejes de timón, bombas de hélice.
b) Equipo de buceo.....	Cascos de presión de aguas profundas, submarinos, válvulas de bola submarinas.
c) Instalaciones en alta mar.....	Equipo de refrigeración, bridas, tubos de perforación, regeneradores.
Industria automotriz.	Bielas, válvulas, resortes de válvulas, cigüeñales, ejes de transmisión, componentes del embrague, sistema de escape, engranajes.
Industria del papel.	Torres de blanqueo, bombas, tubos y tuberías.
Ingeniería biomédica.	Prótesis de cadera, rodilla y dentales, placas de hueso, tornillos y clavos para las fracturas, válvulas del corazón, instrumentos, audífonos, sillas de ruedas, centrífugas de sangre.
Procesamiento de alimentos.	Tanques (Industrias lácteas e Industria de bebidas), componentes para maquinaria de embalaje.
Arte.	Esculturas, ornamentas, bases para fuentes, adornos.
Productos de consumo:	
a) Joyería.....	Joyería y relojes.
b) Óptica.....	Armazones para lentes, disparadores de cámara.
c) Equipo deportivo.....	Fuselajes para bicicletas, raquetas de tenis, palos y pelotas de golf, equipo para escalar, trineos y sus componentes, herraduras, cuchillas de esgrima.
d) Protección personal y deportiva...	Armadura (automóviles, camiones, helicópteros, aviones de combate), cascos, chalecos antibalas, lentes protectores.

El titanio reacciona con el oxígeno, nitrógeno y carbono a temperaturas elevadas, por lo que resulta difícil la obtención del metal. Y esto hizo que su producción fuera posible y cobrara importancia hasta el siglo XX.

Tanto el titanio como sus aleaciones son bastante resistentes a la corrosión, forman una capa de óxido rápidamente de TiO_2 para protegerse de la corrosión; esta capa incrementa su potencial galvánico, comportándose como un elemento catódico frente a la mayoría de los metales. A altas temperaturas se desintegra la capa de óxido y átomos pequeños como los de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno al difundirse hacia el sólido, fragilizan al titanio. Este comportamiento de desintegración, que también tiene lugar en el aluminio, es más eficiente en el titanio, y esto justifica su uso en la industria química y hace al titanio y a sus aleaciones los metales más adecuados para la fabricación de implantes quirúrgicos ^[12]. Actualmente el titanio se utiliza principalmente en la industria aeroespacial, en la industria química y en aplicaciones médicas, en la tabla 2.1 se puede observar a detalle los usos principales del titanio y sus aleaciones.

Para mejorar las propiedades superficiales del titanio manteniendo sus buenas propiedades macroscópicas, se le puede someter a diversos tratamientos superficiales, es decir, un tratamiento térmico.

Debido a sus diferentes niveles de impurezas, el titanio comercialmente puro (cp.) ha sido clasificado por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) en cuatro grados, definidos por la concentración presente de otros elementos, como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Clasificación del titanio según la norma ASTM F67.

	Composición [wt%]					
	N	C	O	Fe	H	Ti
Grado 1	0,03	0,10	0,18	0,20	0,0125	bal.
Grado 2	0,03	0,10	0,25	0,30	0,0125	bal.
Grado 3	0,05	0,10	0,35	0,30	0,0125	bal.
Grado 4	0,05	0,10	0,40	0,50	0,0125	bal.

2.2 Propiedades estructurales.

Los sólidos se clasifican dependiendo del ordenamiento de los átomos que los constituyen.

- a) En los sólidos amorfos los átomos que los constituyen presentan atracciones eficaces que impiden que la sustancia fluya, y dando como resultado una estructura rígida y más o menos dura; la unión de estos átomos que le componen no siguen un orden en su estructura.
- b) Los sólidos cristalinos están constituidos por minúsculos cristales individuales cada uno con forma geométrica y poseen la característica de que al romperse producen caras, planos y puntos de fusión definidos, es decir, el patrón de ordenamiento es repetitivo y regular extendiéndose por todo el material. Algunos ejemplos de estos sólidos cristalinos son: el cloruro de sodio (NaCl), la sacarosa, **metales y aleaciones**, y también algunos cerámicos ^[29].
- c) Otros materiales pueden estar constituidos por partes amorfas y cristalinas a la vez. Y dependiendo del tamaño de las zonas cristalinas pueden clasificarse como Amorfos o Semicristalinos. Un ejemplo de este tipo de clasificación son la mayoría de los plásticos.

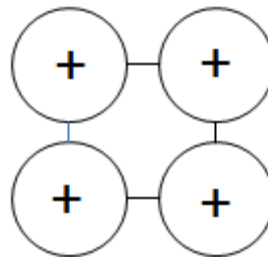


Figura 2.1 Esquema de una estructura cristalina (bidimensional).

La Fig. 2.1 trata de una representación del ordenamiento de todos los átomos del material. Al centro de cada esfera presentan cruces conocidas como puntos de red, estas indican el lugar geométrico que define las posiciones de cada

uno de los átomos que forman al material y pueden estar ocupados por átomos o pueden estar vacíos.

Al número más pequeño de puntos de red se le llama celda unitaria. La celda unitaria representada en la figura 2.1 tiene cuatro puntos de red contenidos en el plano. En la realidad los materiales son tridimensionales por lo que dichas celdas unitarias también lo son. Se considera que la estructura cristalina de un material está formada por un conjunto de celdas unitarias apiladas entre sí.

Se tienen identificados diferentes tipos de celdas unitarias, pero nos enfocaremos especialmente a dos que son de nuestro interés el sistema cúbico y hexagonal.

El titanio se encuentra en la clasificación de sólidos cristalinos y es un elemento alotrópico, es decir, presenta cambios en su estructura cristalina dependiendo de la temperatura. En su estado puro hasta una temperatura de 882°C ^[12] presenta una estructura hexagonal compacta o hcp por sus siglas en inglés, hexagonal close-packed (fase α), es altamente quebradizo en frío, fácilmente maleable y dúctil a elevadas temperaturas. A los 883°C ^[17], se transforma a una estructura cúbica centrada en el cuerpo o bcc por sus siglas en inglés, body-centered cubic (fase β). Es estable desde su temperatura de transformación hasta el punto de fusión de 1688°C ^[28]. Las estructuras cristalinas hcp y bcc se pueden ver en la figura 2.2.

Esta transformación permite la realización de tratamientos térmicos con transformación total ^[12]. El diferente comportamiento frente a la deformación de los dos tipos de redes permite disponer de un metal resistente y poco deformable a temperatura ambiente (fase α) y fácilmente deformable si, mediante un calentamiento, se obtiene la red cúbica (fase β). Sin embargo, su baja conductividad térmica origina problemas de calentamientos locales, y dificulta los tratamientos térmicos ^[22]. En la tabla 2.3 podemos observar tratamientos térmicos para modificar la red estructural de la aleación de titanio α - β .

2.3 Aleaciones de titanio.

Las aleaciones más comunes de titanio se obtienen con hierro, aluminio, cromo, molibdeno, y vanadio. El aluminio es el más comúnmente utilizado y funciona como estabilizador alfa; las aleaciones sin aluminio pierden dureza con gran rapidez a temperaturas por arriba de 370°C, otros elementos utilizados en las aleaciones de titanio, son generalmente estabilizadores beta.

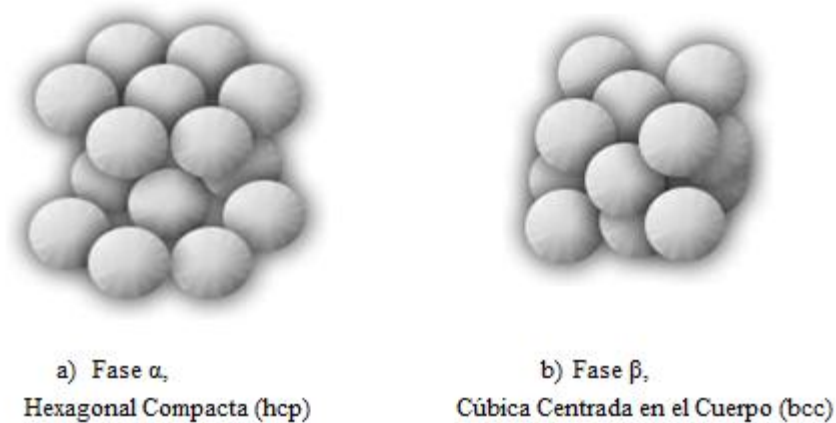


Figura 2.2 Estructuras cristalinas del Titanio.

Algunos expertos han definido cinco clases de aleaciones de titanio, dependiendo de la microestructuras y según la capacidad de los elementos de aleación capaces de estabilizar la fase α o la β . Estas clases requieren de metodologías de proceso específico y diferente ya que cada uno presenta propiedades únicas las cuales brindan ventajas para cada aplicación. Estas clases son ^[8]: alfa (α), beta (β), alfa-beta (α - β) y dentro de esta última se suelen clasificar a su vez en casi alfa (o superalfa), cuando tiene una estructura esencialmente α a temperatura ambiente, y casi β , cuando la estructura a temperatura ambiente es mayoritariamente β .

2.3.1 Aleación alfa (α).

Se denominan aleaciones α aquellas aleaciones que presentan una estructura α a temperatura ambiente. El efecto de los aleantes usados en estas aleaciones es generalmente el de producir un aumento de la temperatura de β -transus. El titanio comercialmente puro (cp.) se clasifica dentro de esta clase ^[27].

Las aleaciones más comunes contienen 5% de aluminio y 2.5% de estaño, los cuales son endurecedores de la fase α . Tienen una adecuada resistencia a la corrosión y a la oxidación; es resistente a temperaturas elevadas y son aceptablemente dúctiles. Este tipo de estructuras requiere necesariamente de procesos térmicos para endurecerse [34].

Tabla 2.3 Métodos térmicos y termoquímicos [10].

Método ^(a)	Tratamiento de solución típica ^(b)	Temperatura Hidrogenación		Tratamiento Intermediario ^(c)		Temperatura des-hidrogenación		Recocido típico o tratamiento de envejecimiento	Formas de los productos aplicados ^(d)
		°C	°F	°C	°F	°C	°F		
BUS.....	1040°C (1900°F) por ½h	845°C (1550°F) por 24h	Cast, P/M, I/M
GTEC...	1050°C (1925°F) por ½h	845°C (1550°F) por ½h y 705°C (1300°F) por 2h	Cast
BST.....	1040°C (1900°F) por ½h y GFC	540°C (100°F) por 8h	Cast, I/M
ABST....	955°C (1750°F) por 1h y GFC	540°C (100°F) por 8h	Cast, I/M
HVC.....	...	650	1200	870 ^(e)	1600 ^(e)	760	1400	...	Cast, I/M
TCT.....	1040°C (1900°F) por ½h	595	1100	Enfriar a RT		760	1400	...	Cast, P/M, I/M
CST.....	...	870	1600	No hay proceso intermedio (Proceso continuo)		815	1500	...	Cast.
HTH.....	...	900	1650	Enfriar a RT		705	1300	...	Cast, P/M, I/M

(a) La mayoría de los datos se aplican al Ti-6Al-4V, la temperatura transus es aproximadamente de 995°C (1825°F).
 (b) GFC, ventilador de refrigeración de gas. (c) RT, a temperatura ambiente. (d) P/M, metalurgia de polvo; I/M, metalurgia lingote. (e) Vidrio encapsulado antes del tratamiento térmico.

En la aleación los elementos estabilizadores que favorece la estructura cristalina alfa e incrementan la temperatura de transformación de alfa a beta son: aluminio, galio, germanio, carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno [17].

2.3.2 Aleación beta (β).

Las aleaciones β son aquellas en las que la estructura a temperatura ambiente presenta una fase β . El efecto del elemento que produce la aleación es conseguir estabilizar la fase β a temperatura ambiente ^[27]. Un enfriamiento rápido produce una estructura metaestable compuesta en su totalidad de fase β ^[2]. Esta aleación β puede endurecerse por envejecimiento ^[34].

2.3.3 Aleación de titanio alfa-beta (α - β).

Se denominan aleaciones α - β a aquellas aleaciones de titanio en las que la estructura del material consiste en una mezcla de fase α y de fase β . La aleación Ti-6Al-4V está dentro de esta clase. Este grupo puede contener entre 10% y 50% de fase β a temperatura ambiente ^[7]. Se endurece por tratamiento térmico ^[34].

El control de la cantidad de los elementos estabilizadores beta agregados, hace que la fase β persista por debajo de la temperatura ambiente, lo cual produce dos fases. Se le llama α - β cuando la aleación se diseña con grandes proporciones de estabilizadores α y en pequeña proporción de estabilizadores β .

Las aleaciones con mejor combinación de resistencia y tenacidad son las beta metaestables, cuya microestructura consiste en una elevada fracción de fase β con precipitados muy finos de fase α .

2.4 El Ti-6Al-4V y sus propiedades.

Este tipo de aleación es la más utilizada industrialmente de entre todas las aleaciones de titanio y en ella se ocupa la mitad de la producción de titanio metálico. Esto se debe al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión, su buen comportamiento a temperaturas elevadas ^[12] y su peso ligero ^[21]. La aleación de titanio con aluminio y vanadio se utiliza en los aviones para fabricar las puertas contra incendios, la capa exterior, los componentes del tren de aterrizaje, el entubado hidráulico y las protecciones del motor ^[21]. Su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante

escogido. En la tabla 2.4 se presenta una comparación de los márgenes para la composición del Ti.6Al-4V por diferentes normas.

Tabla 2.4 Composición del Ti-6Al-4V

	Composición [wt%]							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.
ISO 5832-3	5,5-6,75	3,5-4,5	0,30	0,08	0,20	0,05	0,015	bal.
ASTM F136	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.

Cuanto mayor es el contenido en oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la resistencia, y a la inversa cuanto menor es su contenido, mayor es la tenacidad a fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grieta.

Las aleaciones α - β permiten obtener una estructura martensítica α' al ser enfriadas rápidamente desde temperaturas superiores a la temperatura de β -transus, o bien $\alpha'+\alpha$ si se enfría desde 900°-1000°C. Estas estructuras sirven como punto de partida para diferentes tratamientos térmicos ^[27].

Otro grupo de elementos de estabilización de la estructura cristalina β mediante la reducción de las dos temperaturas de transformación consta de elementos que son completamente miscibles en la fase β ; los elementos que constituyen a este grupo son: molibdeno, vanadio, tantalio y niobio ^[17]. Estos elementos abaten la temperatura de transformación, causando incluso que la fase β sea estable a temperatura ambiente.

Anteriormente se mencionó que el Ti presenta dos tipos de estructura cristalina en su celda unitaria cúbica y hexagonal. Una propiedad importante de la celda unitaria es el parámetro de red. A la arista (longitud de sus lados) del cubo y hexágono se le llama parámetro de red el cual se simboliza por a_0 y se especifica a temperatura ambiente (el parámetro de red cambia con la temperatura. El valor del coeficiente de expansión térmica del material depende directamente de la forma como varía el parámetro de red con la temperatura). Este parámetro puede medirse por medio de difracción de rayos X. La celda unitaria queda completamente definida por su parámetro de red ^[37].

Como aleación α - β , el Ti-6Al-4V puede presentar diferentes composiciones de fases α y β , dependiendo del tratamiento térmico y del contenido en elementos intersticiales. La fase α (hcp) tiene parámetros de red a: 0.295 nm y c: 0.468 nm [22]. La fase β (bcc) es estable a temperatura ambiente sólo si está enriquecida con más de un 15% en peso de vanadio, la fase β tiene un parámetro de red de 0.332 nm [22]. Estos parámetros pueden variar ligeramente, ya que dependen de la composición química de la fase α .

2.5 Microestructura.

La microestructura del titanio cp depende del trabajo en frío y del proceso de recocido realizado. Además, si se enfría el material desde temperaturas superiores a la temperatura de β -transus, la microestructura también es influenciada por la velocidad de enfriamiento. Estos factores hacen posible la obtención de tres microestructuras diferentes del titanio cp.

- La **microestructura equiaxial**, ésta se obtiene trabajando al titanio en frío y recociéndolo a temperaturas inferiores a la de β -transus. El tamaño de grano tiende a ser reducido ya que el crecimiento de grano se ve inhibido por las relativamente bajas temperaturas de trabajo y por la presencia de impurezas en los límites de grano con efecto de anclaje.
- Un enfriamiento rápido de temperaturas superiores a la temperatura de β -transus producen una **estructura martensítica** con forma hexagonal, denominada fase α' , en la que los granos originales de la fase β quedan perfectamente delimitados. A diferencia de los aceros, el efecto de endurecimiento producido por la martensita es reducido, debido al gran tamaño de grano y a la inexistencia de supersaturación por átomos intersticiales.
- La tercera microestructura se obtiene por enfriamiento lento desde temperaturas superiores a la de β -transus, lo que da lugar a que la fase α se forme en forma de placas llamadas Widmanstätten. Esta estructura se

conoce como **fase α serrada**, mientras que la presencia de impurezas produce un efecto de placas en forma de cesta.

2.6 Difusión de hidrógeno.

Como ya se mencionó en el capítulo I, muchos elementos pueden absorber y liberar cantidades copiosas de hidrógeno. Una alternativa para el almacenamiento de hidrógeno son los tanques de hidruros metálicos, los cuales contienen aleaciones metálicas capaces de absorber hidrógeno teniendo como cualidad más importante la velocidad de difusión del hidrógeno a través del sólido a elevadas temperaturas.

El comportamiento de hidrógeno en metales ha sido objeto de muchos estudios, como pueden ser calores de solución, propiedades de difusión, interacción con defectos. El hidrógeno al ser un elemento químico muy activo reacciona fuertemente con las sustancias metálicas, provocando cambios en la red cristalina, tales como su expansión, perturbación de los electrones del metal, así como cambios en las propiedades mecánicas del metal ^[26].

El Pt y Ru son capaces de absorber considerablemente cantidades de hidrógeno. Estos dos elementos junto con el Pd y Ni, son muy buenos catalizadores de hidrogenación. Son especialmente interesantes los hidruros metálicos de compuestos intermetálicos, el caso más sencillo de AB_xH_n el cual es un sistema ternario, porque la variación de los elementos permite aprovechar las propiedades de los hidruros ^[33]. Ver tabla 2.5

Los elementos A son generalmente un metal de transición ubicado a la izquierda de la tabla periódica o un metal de tierras raras y tiende a formar un hidruro estable. Los elementos B son a menudo un metal de transición desde el lado derecho de la tabla periódica y sólo forma hidruros inestables ^[33].

La estructura atómica de los hidruros metálicos es muy compleja, los electrones libres así como la elevada conductividad eléctrica son los que les confieren el lustre metálico a estos compuestos. La estructura de la red es la de un

metal típico con los átomos de hidrógeno en los espacios intersticiales, por esta razón también se les llama hidruros intersticiales ^[33].

Tabla 2.5 Familias más importantes de hidruros formados por componentes intermetálicos.

Compuestos intermetálicos ^(*)	Prototipo	Hidruros	Estructura
AB ₅	LaNi ₅	LaNiH ₆	Hexagonal
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	Hexagonal o cúbica
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	CeNi ₃ H ₄	Hexagonal
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃	Hexagonal
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃ H ₁₂	Cúbica
AB	TiFe, ZrNi	TiFeH ₂	Cúbica
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Mg ₂ Ni ₂ H ₄	Cúbica

(*) A es un elemento con una elevada afinidad con el hidrógeno mientras que el elemento B presenta una baja afinidad con el hidrógeno.

Capítulo III

Técnicas analíticas de origen nuclear: Análisis por dispersión elástica de Retroceso (ERDA) y Retrodispersión de Rutherford (RBS)

3.1 Modelo de Rutherford. “Un evento sorprendente”

En el siglo V a. C., Demócrito postuló, sin evidencia científica, que el Universo estaba compuesto por partículas muy pequeñas e indivisibles, a los que llamó átomos. Esa partícula fundamental se consideraba indestructible. El conocimiento del tamaño y la naturaleza del átomo, avanzó muy lentamente a lo largo de los siglos ya que sólo se limitaban a especular sobre él.

No fue hasta el siglo XIX que los científicos aceptaron la idea de que los elementos están formados por átomos; sin embargo, los conocimientos acerca de éstos eran escasos. Cuando fue descubierto el electrón como constituyente del átomo, se marcó el inicio de la estructura atómica.

Joseph John Thompson sugirió un modelo atómico en donde los átomos eran esferas uniformes de materia cargada positivamente, el cual era estático porque suponía que los electrones estaban en reposo dentro del átomo y el conjunto era eléctricamente neutro. Su hipótesis pareció entonces razonable y perfecta ^[3]; sin embargo, científicos demostraron que la estructura atómica integra a partículas más pequeñas, como Rutherford, quien demostró la inexactitud del modelo atómico de Thompson.

Por muchos años, Ernest Rutherford junto con sus colaboradores Hans Geiger y Ernest Marsden centraron sus investigaciones en la desintegración radiactiva de los átomos y rayos α , β , y γ emitidos. Su diseño más famoso fue la experiencia de bombardear láminas metálicas delgadas, utilizando como proyectiles las partículas α . Su objetivo era observar qué ocurría cuando las partículas α colisionaran con el átomo. De acuerdo con el modelo de Thompson se predecía que al chocar las partículas α con la lámina metálica, éstas sufrirían pequeñas desviaciones ya que ni los electrones con sus pequeñas masas ni la

nube cargada positivamente serían capaces de provocar grandes desviaciones a la trayectoria de las masivas partículas α .

En 1911 para el experimento que llevaron a cabo Geiger y Marsden, colocaron una muestra de una sustancia emisora de partículas α detrás de una pantalla de plomo que contenía un pequeño agujero, de modo que se obtuviera un estrecho haz de partículas. El haz fue dirigido sobre una hoja metálica delgada de oro ($t= 6 \times 10^{-7}$ m) la cual se bombardeó con partículas α a alta velocidad procedentes de una fuente de Po ^[1]. Detrás de esta hoja metálica colocaron una pantalla móvil de sulfuro de cinc (ZnS) que producía centelleos cuando una partícula alfa llegaba hasta ella. Ver Figura 3.1

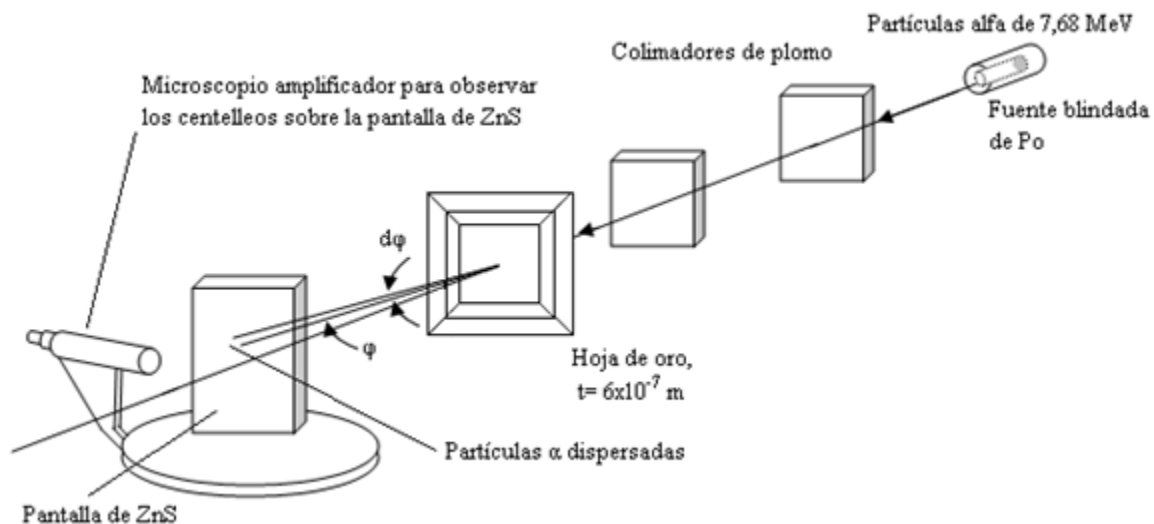


Figura 3.1 Diagrama esquemático de partículas alfa dispersadas por los átomos dentro de una delgada hoja de oro [1].

Lo que realmente hallaron fue que, mientras muchas partículas α salieron sin desviación, otras sin embargo, sufrieron dispersión a ángulos notables y otras más fueron dispersadas en la dirección opuesta, es decir, retrodispersadas. Puesto que las partículas α son relativamente pesadas y en el experimento se utilizaron partículas con velocidades muy altas, parece claro que las fuerzas eléctricas que intervinieron eran lo bastante fuertes como para poder producir desviaciones tan acusadas ^[3]. Cuando se encontró que las partículas α eran retrodispersadas, Rutherford exclamó... ¡Es tan sorprendente como si un artillero disparara a una hoja de papel y por una u otra razón el proyectil regresara!

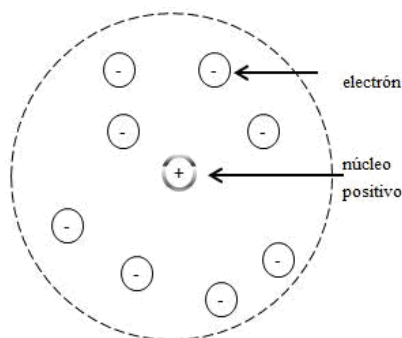


Figura 3.2 Esquema de un átomo según Rutherford.

Para explicar estos resultados, Rutherford se vio obligado a describir el átomo como compuesto de pequeños *núcleos* en los que queda concentrada la carga positiva y la mayor parte de la masa ^[3]. Los electrones quedarían a una cierta distancia exterior. Ahora en este modelo, el átomo consistía de un núcleo muy pequeño (dimensiones del orden de 10^{-14} m), en el cual se concentran toda la carga positiva y la mayor parte de la masa, y de una nube de electrones cargados negativamente que rodea al núcleo. Ya que las dimensiones del átomo son del orden de 10^{-10} m, la mayor parte del espacio dentro del átomo está vacío. Teniendo en cuenta que entre átomos hay espacios vacíos, es fácil explicarse por qué muchas partículas atraviesan la lámina metálica sin sufrir desviación. Cuando una partícula α llega, por el contrario, a un núcleo, se encuentra con un campo eléctrico intenso y es lo más probable que sea dispersada según un ángulo determinado. Los electrones por ser tan ligeros, no tienen efecto apreciable sobre las partículas α incidentes ^[3]. Para átomos neutrales, la carga de los electrones alrededor del núcleo es igual a la carga positiva del núcleo ^[1]. Ver figura 3.3. Como resultado del experimento, se descartó la idea del modelo de Thompson.

Al proceso de dispersión elástica entre partículas cargadas se le denomina dispersión coulombiana, por ser la fuerza de Coulomb la que produce el efecto. Cuando se trata de un proyectil puntual positivo chocando con un núcleo atómico, se le llama dispersión de Rutherford ^[24], es decir, se le llama así a su experimento pues al analizar la dispersión de partículas alfa descubrió la existencia del núcleo atómico.

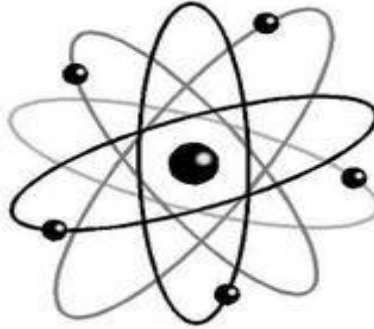


Figura 3.3 Modelo de Rutherford.

3.2 Interacción de partículas con la materia.

Cuando las partículas (ion, electrón, átomo ó molécula) interactúan con la materia, producen una serie de efectos que son función del tipo de partícula, de su energía y del medio material en el que sufren la interacción ^[13]. Al penetrar estas partículas en un material pierden progresivamente su energía durante su trayectoria, esto se debe a las interacciones entre la partícula incidente y las partículas cargadas del medio. La energía perdida por la partícula es cedida al material en diferentes formas (ionización, excitación atómica, generación de calor, desplazamientos de la red, etc.) ^[24]. Este tipo de radiaciones actúan sobre la materia por medio de dos mecanismos principales: colisión o choque y frenado.

Cuando una partícula cargada penetra en un medio material, experimenta una serie de colisiones con los átomos constituyentes. Sin embargo, dado “el vacío” relativo existente en el interior del átomo, las colisiones mecánicas por choque directo entre la partícula y los electrones ó núcleos, son muy improbables. En realidad, el proceso predominante es la colisión coulombiana, proceso de interacción debido a las fuerzas eléctricas producidas entre la partícula incidente y los electrones y núcleos del medio absorbente. Esta interacción produce una pérdida casi continua de la energía de la partícula, hasta que ésta se detiene en el interior del material ^[13].

Cuando una partícula o radiación directamente ionizante choca con un átomo, puede quitar de su núcleo uno o varios electrones, es decir, produce una ionización y por consecuencia se pierde energía. Después del primer choque, la

partícula, aunque con menor energía, puede volver a colisionar, produciendo un nuevo ion y colisiones en cascada que pueden llegar a agotar la energía de los proyectiles. También es posible que se produzcan excitaciones cuando la energía cedida al átomo por la radiación no es suficiente para producir ionización. Así pues, *la colisión da lugar a ionizaciones y excitaciones* cuando la interacción se da con los electrones del átomo. Y por lo tanto, la partícula va transfiriendo su energía al medio a lo largo de su trayectoria debido a estos fenómenos.

3.2.1 Alcance.

Como la partícula incidente va transfiriendo su energía al material, entonces su velocidad disminuye hasta que su energía se reduce y se detiene. Naturalmente la distancia recorrida depende del poder de frenado en el intervalo completo de energía, desde la energía inicial E_0 (cuando incide sobre el material) hasta cero ^[24].

Si se considera que es un haz de iones el que incide, se puede calcular el recorrido total que experimentan éstos en el material. Es decir, se puede saber hasta dónde penetran. Ese recorrido total es lo que suele llamarse “alcance” ó “rango”, siendo este recorrido rectilíneo al inicio y quebrado al final ya que las interacciones son mayores al reducir su velocidad ^[24]. El alcance de iones en la materia depende de su energía inicial. En sólidos puede ser desde algunos nanómetros para iones pesados de baja energía hasta algunas decenas de micrómetro para iones ligeros de energías de MeV ^[24].

3.2.2 Poder de frenado.

Si la energía de la partícula es mucho mayor que las energías medias de excitación o ionización del medio, la disminución energética por colisión es tan sólo una fracción muy pequeña de la energía de la partícula, sobre todo en partículas pesadas. Dada la gran densidad electrónica de la materia, se puede considerar como prácticamente continúa la pérdida de energía. En ciertas condiciones, tras recorrer una distancia más o menos grande, la partícula se detendrá ^[13].

Una magnitud importante en la descripción cuantitativa de la pérdida de energía, es el poder de frenado, el cual queda expresado como:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx_{total}} \quad (3.2.1)$$

$$-\frac{dE}{dx_{total}} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n \quad (3.2.2)$$

Donde dE es la energía cedida al medio por la partícula al recorrer una distancia dx medida en línea recta (véase apéndice C).

3.2.3 Esparcimiento.

Siendo el poder de frenado y el alcance productos de múltiples interacciones con el material, la energía instantánea E_1 y los diferentes alcances del proyectil muestran distribuciones estadísticas. Refiriéndose al alcance lineal, las cantidades que cobran importancia son el promedio $\langle R_L \rangle$, y su esparcimiento, representado por $\langle (\Delta R_L) \rangle$, o sea, el promedio de los cuadrados de las diferencias con el promedio inicial, donde $\Delta R_L = R_L - \langle R_L \rangle$. A menudo se considera que la distribución de alcances es Gaussiana, observar Figura 3.4, a medida que avanza el proyectil dentro del material, se va esparciendo más.

La energía instantánea del proyectil también sufre un esparcimiento. Si inicialmente se consideran los proyectiles monoenergéticos (E_0), al ir avanzando, la energía disminuye y también se esparce alrededor de un valor promedio. A cierta profundidad x , la energía presenta una distribución estadística alrededor de un valor promedio.

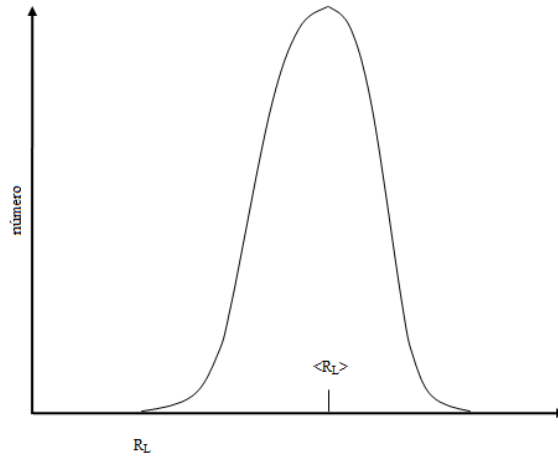


Figura 3.4 Distribución típica de alcances en un material.

3.3 Técnicas analíticas de origen nuclear.

Para el análisis de materiales mediante haces de iones IBA (Ion Beam Analysis) las técnicas nucleares que se utilizan son:

- Retrodispersión de Rutherford *RBS* (Rutherford Backscattering Spectrometry)
- Análisis por dispersión elástica de retroceso *ERDA* (Elastic Recoil Data Analysis)
- Dispersión inelástica o resonante *RNR*
- Emisión de rayos-X inducido por protones *PIXE* (Proton Induced X-Ray Emission)
- Dispersión elástica de protones *PESA* (Proton Elastic Scattering Analysis)
- Emisión de rayos-gama inducidos por protones *PIGE* (Proton Induced Gamma-Ray Emission)

Estas son técnicas multielementales y no destructivas que detectan elementos de la tabla periódica, con límites de detección variando desde una fracción porcentual hasta las partes por millón (ppm). Algunas técnicas, como RBS

y ERDA, determinan el perfil elemental de concentración en función de la profundidad.

3.4 Análisis por dispersión elástica de retroceso (ERDA).

La técnica ERDA consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz monoenergético de iones más pesados que aquellos átomos que se quiera detectar. Cuando los proyectiles impactan a los átomos de la muestra, estos pueden ser expulsados de su posición original en el material y en algunos casos adquieren velocidades suficientes que les permiten salir de éste. Los átomos que son desplazados del material se les llama iones o átomos de retroceso y son justamente los que son detectados y analizados con la técnica ERDA. 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. Esta técnica permite obtener medidas cuantitativas absolutas de composición y perfiles de concentración en función de la profundidad, ^[38]

3.5 Factor cinemático de dispersión 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 3.5. Esta transferencia energética se relaciona por medio del factor cinemático de dispersión de retroceso (K) de la siguiente manera:

$$E = KE_o \tag{3.4.1}$$

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

Para calcular el factor cinemático de dispersión de 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 en el sistema laboratorio, se tiene que un haz monoenergético de energía E_0 , masa M_1 y número atómico Z_1 , incide sobre un átomo de masa M_2 y número atómico Z_2 a un ángulo θ_1 medido normal a la superficie de la muestra (véase figura 3.5). 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 (véase Apéndice A):

$$K = \frac{4M_1M_2 \cos\phi}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3.4.2)$$

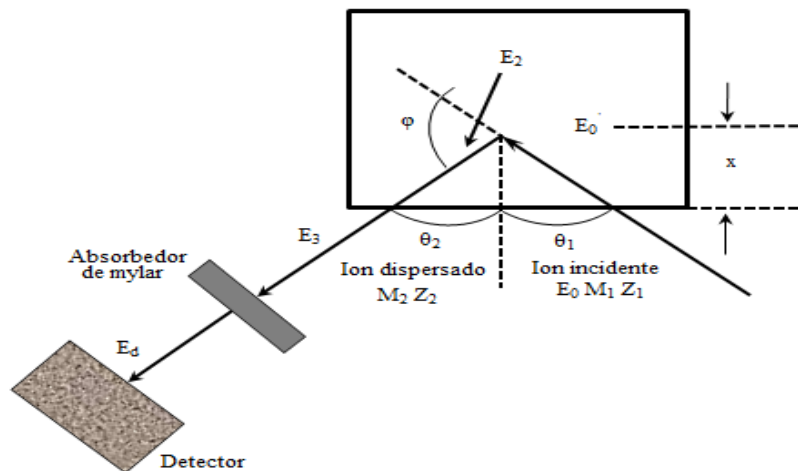


Figura 3.5 Configuración de un experimento ERDA.

3.6 Sección eficaz de Retroceso.

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). A partir de esta sección es posible cuantificar la cantidad de estos átomos en la muestra.

Por cuestiones de simplicidad en los cálculos matemáticos, es más conveniente deducir inicialmente la sección eficaz de dispersión de Rutherford 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 3.6.

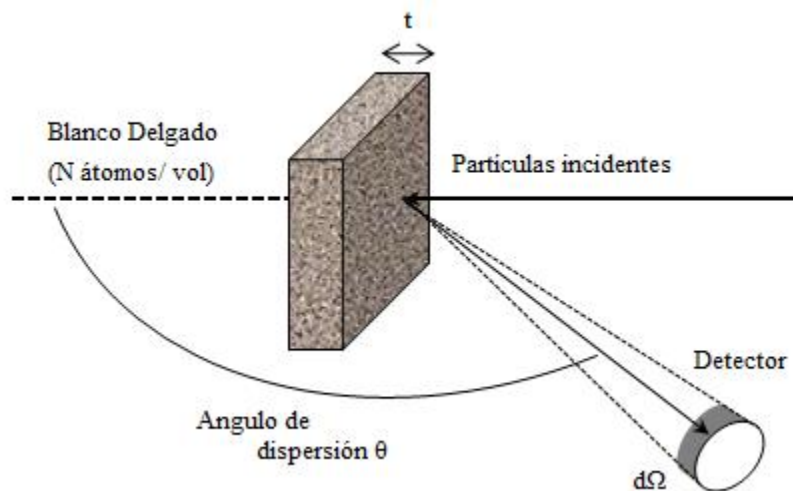


Figura 3.6. Dispersión de partículas.

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, dQ el número de estas partículas registradas por el detector y donde Nt es la densidad areal de los átomos dispersores, o el número de átomos del blanco por unidad de área, entonces la sección eficaz diferencial $d\sigma/d\Omega$ se define como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[\frac{1}{Q} \left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) \right] \quad (3.6.1)$$

La sección eficaz de Rutherford en el sistema relativo queda como:

$$\sigma_{Ruth}(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_r} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4 \theta/2} \quad (3.6.2)$$

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

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \text{sen} \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \text{sen} \theta \right]^2} \quad (3.6.3)$$

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

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (3.6.4)$$

En el caso de la sección eficaz de retroceso, esta se puede calcular a partir de la sección de dispersión de Rutherford, 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 para ERDA es ^[31]:

$$\sigma_r(E_0, \phi) = \frac{\left[Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2) \right]^2}{\left[2M_2 E_0 \right]^2 \cos^3 \phi} \quad (3.6.5)$$

3.7 Retrodispersión de Rutherford (RBS)

El principio físico de RBS ^[6] 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. 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.

Al igual que en la técnica ERDA, la retrodispersión de Rutherford se basa en ciertos conceptos físicos, tales como la sección eficaz, el factor cinemático de dispersión, el poder de frenado, entre otros. El factor cinemático de dispersión RBS en el sistema laboratorio tiene la siguiente forma:

$$K = \left[\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (3.6.6)$$

Donde m_1 y m_2 son las masas del proyectil y del núcleo, respectivamente, y θ es el ángulo de retrodispersión.

A partir de esta ecuación es fácil identificar el elemento de la muestra, pues los valores de m_1 y de θ son conocidos.

Para obtener la composición elemental de la muestra (Nt), se utiliza la siguiente ecuación ^[16]:

$$H = Q\sigma\Omega N\delta \quad (3.6.7)$$

En ella, la altura superficial H del elemento en el espectro está directamente relacionada con el número total de iones incidentes Q , el ángulo sólido del detector Ω , la sección eficaz σ evaluada en E_0 y la densidad areal $N\delta t$.

Capítulo IV

Desarrollo experimental.

El proyecto se realizó en el departamento de Física Experimental del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Se utilizó una aleación de Titanio, Ti-6Al-4V, para analizar la relación entre la absorción de hidrógeno con los diferentes grados de rugosidad de la superficie del material. En este capítulo se detalla la preparación de las muestras así como su tratamiento térmico y el análisis de las mismas.

4.1 Preparación de las muestras.

Las muestras de Ti-6Al-4V se compran a Goodfellow en forma de barras de 10 mm de diámetro y 200 mm de largo. De acuerdo al fabricante, este material presenta como principal impureza el oxígeno en 650 ppm. Estas barras se cortan en pequeños cilindros de 7 mm de alto y se pulen con lijas de diferente grano para obtener diferente nivel de rugosidad en la superficie de los materiales. Para esto se utilizan lijas del número 600, 1500 y 2500, además de pasta de diamante con grano de hasta 0.5 micras. Durante el proceso de pulido con lijas, se usa agua como lubricante; mientras que al pasar a la pasta de diamante, el pulido se lleva a cabo sobre un paño de Microcloth de Buehler LTD colocado sobre una mesa giratoria y usando alcohol etílico como lubricante. Cada muestra se prepara iniciando su pulido con una lija del número 200, y se va incrementando el grado de suavidad de la superficie al pasar al siguiente número de lija, hasta llegar hasta la pasta de diamante de 0.5 micras. De esta manera, se obtienen cuatro muestras con diferentes grados de rugosidad en su superficie.

4.2 Hidrogenación de las muestras.

Una vez pulidas, las muestras se lavan con alcohol usando un sistema de ultrasonido para quitar cualquier residuo de grasa debido al manejo de las muestras. Una vez limpias, las muestras se hidrogenan en un horno de atmósfera positiva a una temperatura de 650°C durante 2 horas, usando una atmósfera de 50% de H₂ y 50% de Ar, con un proceso de enfriado lento. De esta manera las

muestras absorben hidrógeno. Este proceso se repite cuatro veces de manera cíclica cada dos meses.

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 de 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.

4.3 Análisis de las muestras.

Para medir la concentración de hidrógeno y oxígeno presente en las muestras se utilizaron las técnicas de origen nuclear *ERDA* y *RBS*, respectivamente. Dicha técnica se llevó a cabo en el acelerador tipo Pelletron del Instituto de Física de la UNAM.

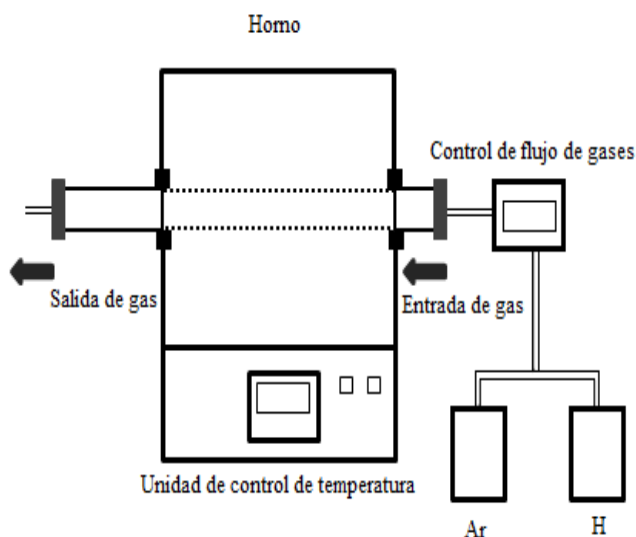


Figura 4.1 Esquema del horno de atmósfera positiva utilizado para realizar la hidrogenación de las muestras de Ti-6Al-4V.

4.3.1 Acelerador Pelletron.

Este acelerador es de tipo electrostático y posee la ventaja de producir haces de altas energías con el mismo potencial en su terminal ^[18], como se explicará a continuación. El acelerador Pelletron modelo 9SDH-2 de *National Electrostatics Corporation* es un acelerador *tandem* de 3MV, que puede entregar 300 μ A en la terminal ^[20].

El acelerador se encuentra dentro de un tanque metálico inmerso en una atmósfera de hexafluoruro de azufre (SF₆) que le permite alcanzar grandes diferencias de potencial sin correr el peligro de que se produzcan descargas ^[30]. Consiste de 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. Ver figura 4.2

El principio básico de operación del Pelletron se da cuando el haz (de casi cualquier elemento) se produce en una fuente de iones, donde estos experimentan una pre-aceleración a energías que están entre 40-80 KeV antes de introducirse al acelerador. Una vez pre-acelerado el haz es inyectado por medio de un imán inyector en la sección de baja energía del acelerador, 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 uno ó 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. Debido a esta doble aceleración es posible obtener altas energías para los iones.

4.3.2 Cámara de análisis ERDA.

El acelerador cuenta con cuatro líneas de análisis para diferentes usos, una de ellas se utilizó para realizar el análisis del material por medio de la técnica ERDA.

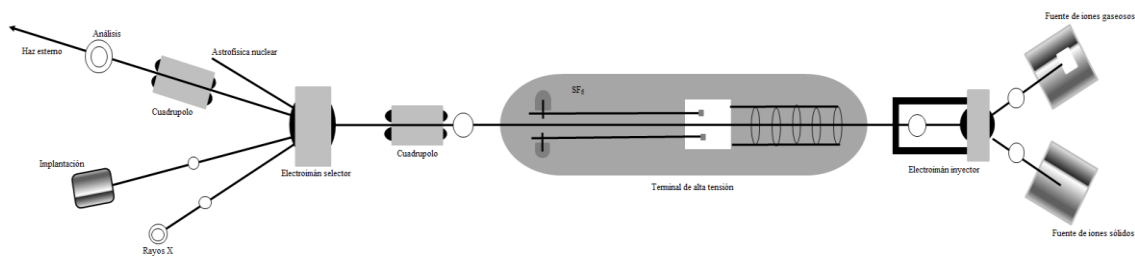


Figura 4.2. Esquema del Acelerador Pelletron.

El experimento ERDA se realiza en la cámara que se encuentra a -15° respecto a la dirección del haz. Los elementos que constituyen a la cámara de análisis donde se llevó a cabo el experimento 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 las muestras.

Dentro de la cámara, tanto el portamuestras como el detector o detectores pueden colocarse con distintas geometrías, lo cual permite realizar diferentes espectroscopías.

La disposición de los elementos dentro de la cámara ERDA se puede observar en la figura 4.3

4.3.3 Experimento ERDA.

La técnica analítica ERDA consiste en acelerar iones más pesados que aquel elemento que se quiera analizar. En el caso del análisis de hidrógeno, se utilizan partículas alfas con un haz colimado de 1 mm de diámetro a una energía de 3MeV, las cuales chocan contra la muestra y dispersan a los átomos presentes en ésta. Para frenar a todas las partículas que no se quieran detectar, se coloca un absorbedor de mylar de $12 \mu\text{m}$ frente al detector de partículas; con esto, sólo registramos partículas de hidrógeno.

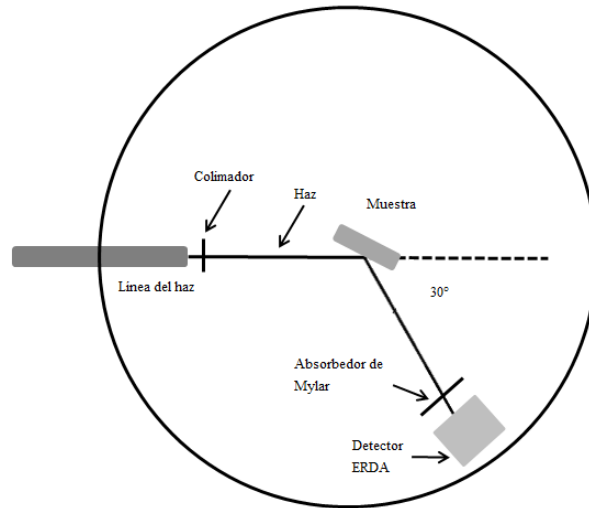


Figura 4.3. Cámara de análisis para la espectroscopía ERDA.

La muestra se colocó a 15° con respecto a la dirección del haz, mientras que el detector ERDA 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 figura 4.3. Recibe sólo las partículas que son dispersadas por la muestra y que logran atravesar el absorbedor de mylar 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.

La técnica ERDA es muy sensible ante pequeños cambios en la geometría tanto de la muestra como de los detectores. Al observar la figura 4.3, 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 el detector está ligeramente fuera de la geometría preestablecida.

Como lo que se busca es realizar una comparación entre las concentraciones de hidrógeno en las muestras, es importante cuidar que la muestra y los detectores siempre estén en la misma posición para así garantizar resultados reproducibles.

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

Una vez detectada la señal de hidrógeno, ésta pasa a través de un preamplificador, un amplificador y por último se colecta la señal en un analizador multicanal, en el cual se forma el espectro ERDA.

El espectro se analiza mediante el programa SIMNRA, el cual simula un espectro teórico con los datos experimentales que le proporcionamos al sistema. Una vez que el espectro teórico coincide con el experimental, se considera que se ha obtenido una buena simulación para obtener la concentración de hidrógeno en la muestra.

4.3.4 Cámara RBS

Tal como se muestra en la figura 4.4, 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.

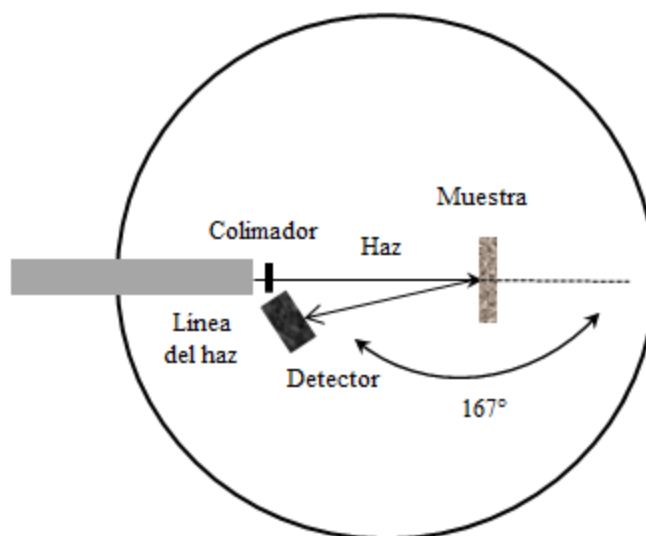


Figura 4.4. Cámara de análisis utilizada para la espectroscopía RBS.

4.3.5. Experimento RBS

Para obtener las concentraciones de oxígeno, se llevó a cabo un análisis RBS, que se realizó en el acelerador tipo Pelletron del Instituto de Física de la UNAM siguiendo la geometría mostrada en la sección 4.4. El estudio de los materiales se realizó usando partículas α de 6.585 MeV, con un ángulo de incidencia normal a la muestra. Se utilizó un haz colimado de 1mm de diámetro. Las partículas α fueron detectadas a un ángulo de retrodispersión de 167° (véase figura. 4.4), usando un detector de barrera superficial, colocado a una distancia de 12 cm de la muestra. Los espectros se analizaron con el programa 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.

4.4 Microscopía 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 los electrones de diferente energía, rayos X y fotones, los cuales dan información de la muestra.

Un microscopio electrónico de barrido o SEM (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope), crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto con una alta resolución $\sim 100 \text{ \AA}$ ^[14].

Estos microscopios dan como resultado imágenes tridimensionales realistas y muy ampliadas de la superficie del objeto. El aumento de la imagen producido por el SEM resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida.

El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones acelerados.

Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra, es decir, producir electrones retrodispersados o provocar la aparición de electrones secundarios, éstos son detectados y contados por un dispositivo electrónico. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor. Cuanto mayor es el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de ésta. Ver figura 4.5.

La energía promedio de los electrones secundarios es entre 3 eV y 5 eV, estos son fácilmente atrapados por la caja de Faraday del microscopio. Como consecuencia, una gran proporción de estos electrones emitidos de la muestra, son detectados ^[11].

4.4.1 Funcionamiento de SEM.

Al observar la figura 4.5 donde se muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones se produce en el cañón de electrones, este haz es atraído por un ánodo, después es condensado por los lentes condensadores y finalmente es enfocado sobre la muestra con ayuda de los lentes objetivos. Como se detalla en la figura, dentro de estos lentes objetivos de hayan unas bobinas de escaneo, a las que se les proporciona energía al variar un voltaje producido por el generador de barrido, creando así un campo magnético que mueve al haz de electrones en zigzag.

Es así como se producen los electrones secundarios, cuando el haz choca contra la muestra, dichos electrones se colectan con un detector, los cuales se convierten en una señal de voltaje y se amplifican para formar la imagen SEM.

Las imágenes provenientes del microscopio se producen en el tubo de rayos catódicos (TRC). Los microscopios de barrido constan de dos pantallas, las

cuales son utilizadas para observar la muestra. En una de ellas se realiza el barrido de electrones, mientras que en la otra pantalla se almacena la información, obteniendo así la topografía de la muestra.

Una vez hidrogenadas las muestras, éstas fueron analizadas por el microscopio de barrido electrónico de bajo vacío JEOL LV5600.

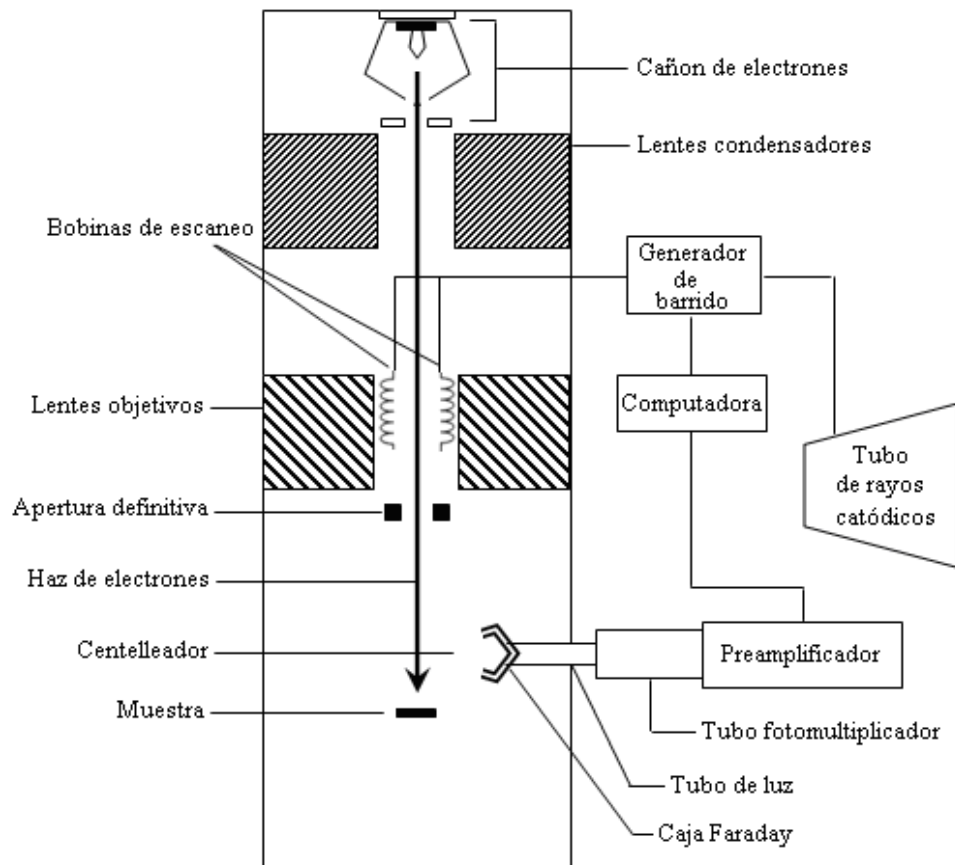


Figura 4.5 Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido [32].

4.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

El Microscopio de Fuerza Atómica o AFM (por sus siglas en inglés, Atomic Force Microscope), está basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, es decir, la imagen producida por un AFM se basa en la reflexión de la luz láser en la superficie del sustrato ^[11], proporcionando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución. Ver figura 4.6.

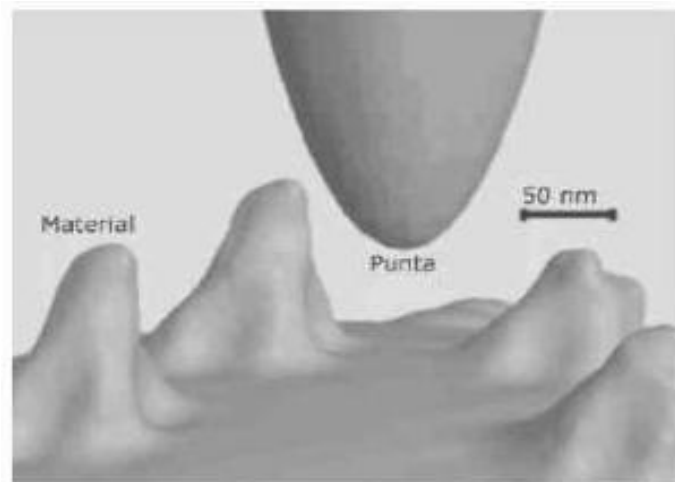


Figura 4.6. Mapa de relieve de una muestra.

Este microscopio nos da información sobre la rugosidad de la superficie de las muestras estudiadas. En ocasiones es deseable tener rugosidad “alta y en otras ocasiones esta condición es indeseable. El método AFM es utilizado frecuentemente para cuantificar la rugosidad se basa en el registro de perfiles de alturas. El tratamiento estadístico de los datos permite determinar parámetros como la rugosidad rms (R_{rms}) y la rugosidad promedio (R_a)^[15].

4.5.1 Funcionamiento de AFM.

El microscopio cuenta con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm^[23], la cual está adherida a una barra flexible o cantiléver. Esta barra es muy pequeña y se dobla cuando la punta hace contacto con la muestra. La flexión del cantiléver se mide a través de un detector al mismo tiempo que se efectúa un barrido sobre la superficie de la muestra. Ya que este proceso ocurre bajo dimensiones muy pequeñas el barrido ocurre a una gran velocidad. Observar figura 4.7.

El barrido consiste en mover la punta en distintas partes de la muestra o en mover la muestra y dejar la punta fija. La deflexión del cantiléver en cada punto se registra mediante la computadora y se genera un mapa del relieve de la muestra, es decir, genera una micrografía de la superficie. Este tipo de microscopios se

utilizan para todo tipo de muestras ya sean conductores, aislantes o semiconductores.

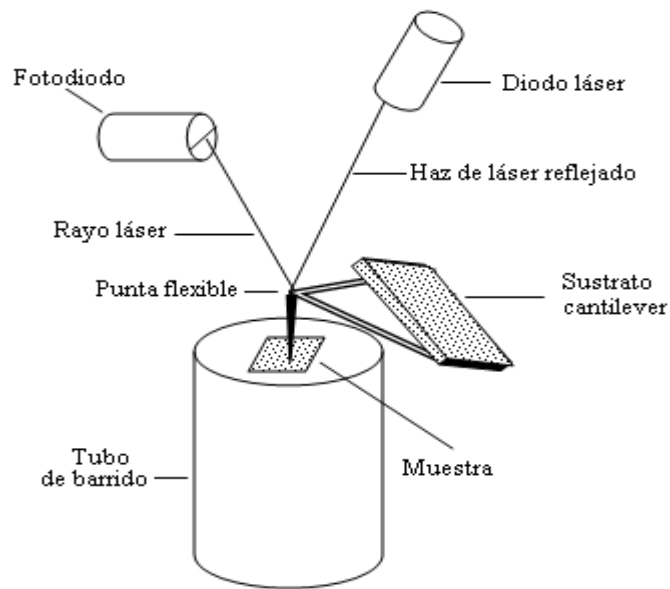


Figura 4.7 Esquema del Microscopio de Fuerza Atómica [32].

Una de las fuerzas que actúan sobre el cantiléver son las fuerzas de Van der Waals que ocurre entre átomos. Esta fuerza puede ser de atracción o de repulsión, dependiendo de la distancia entre los átomos, haciendo que el Microscopio de Fuerza Atómica trabaje con diferentes modos de operación: de contacto y tapping o dinámico ^[23], para obtener la topografía de la superficie de la muestra.

En el modo de contacto la punta y la muestra permanecen siempre en contacto durante el escaneo, así se puede lograr una máxima resolución, pero su uso es exclusivo para aquellas muestras que resistan el contacto continuo de la punta. En modo tapping, el portamuestra oscila a su frecuencia de resonancia (cientos de kilohertz) y se coloca sobre la superficie de la muestra, dando sólo unos golpecitos por una fracción de tiempo pequeña.

El AFM normalmente se utiliza para escanear la superficie de la muestra de la misma manera que la de un SEM. La ventaja de AFM es que presenta una mayor resolución y mayor sensibilidad para definir las diferencias de perfil en una

muestra. El AFM en aplicación a observaciones topográficas puede considerarse como un perfilómetro de resolución nanométrica, permite longitudes de muestreo máximas de $100\mu\text{m}$ ^[15]. La resolución de la AFM está en el rango de 0.1 nm, en comparación con la resolución promedio de SEM que es de 5nm ^[11].

Para obtener la topografía de las muestras Ti-6Al-4V se utilizó el microscopio de fuerza atómica JSPM-4210 marca JEOL, del IFUNAM. Las medidas se llevaron a cabo por el modo de operación de contacto, es decir, se utilizó un portapuntas triangular de silicio recubiertas con aluminio marca MikroMash, cuya punta presenta una constante de fuerza típica de 2.0 N/m.

Capítulo V.

Resultados y análisis.

5.1 Caracterización de las muestras.

En el presente trabajo, las muestras analizadas de la aleación Ti-6Al-4V descritas en el capítulo anterior con diferente grado de rugosidad se denotaran con L_n , es decir, n identificara el grosor de lija que fue utilizada: muestra L_{600} a la lija 600, muestra L_{1500} a la lija 1500, muestra L_{2500} a la lija 2500 y finalmente la muestra L_{PD} corresponde a la Pasta de Diamante (PD).

5.2 Resultados de Microscopía SEM.

Para conocer la estructura bifásica de la aleación de Ti-6Al-4V se utilizó el microscopio de barrido electrónico.

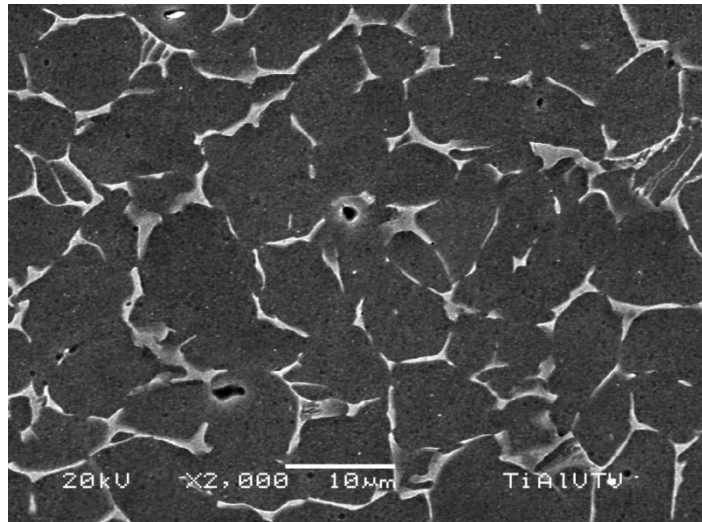


Figura 5.1 Micrografía SEM de una muestra de Ti-6Al-4V

La figura 5.1 muestra una micrografía SEM de la aleación Ti-6Al-4V usando una amplificación de 2000x. La zona más oscura corresponde a la fase α de la aleación Ti-6Al-4V y la cual se conforma de Ti-Al, y la zona más clara corresponde a la fase β de la aleación, la cual se conforma de Ti-V y que rodea a la fase α . También se observa que el tamaño de grano está entre 5 y 10 μm .

Las muestras que se analizaron en el Microscopio Electrónico de Barrido dan como resultado las imágenes amplificadas de la superficie. En la figura 5.2 se observa una micrografía de la muestra L₆₀₀ tomada después de la primera hidrogenación. En ella se observan micro fracturas que se forman durante el proceso de hidrogenación cuando el hidrógeno penetra en la aleación. Estas fracturas son consecuencia del estrés inducido en las fronteras de grano del metal a medida que se empieza a formar el hidruro metálico. Como la densidad del hidruro es menor que la del metal, el incremento en el volumen del material a medida que la reacción de hidrogenación se lleva a cabo, produce que los granos se expandan hasta que se agrietan. Aunque pareciera que este proceso es perjudicial para el material, no lo es, ya que se expone una nueva superficie en la aleación, lo que provoca que se tenga mayor superficie para la absorción de hidrógeno en hidrogenaciones futuras.

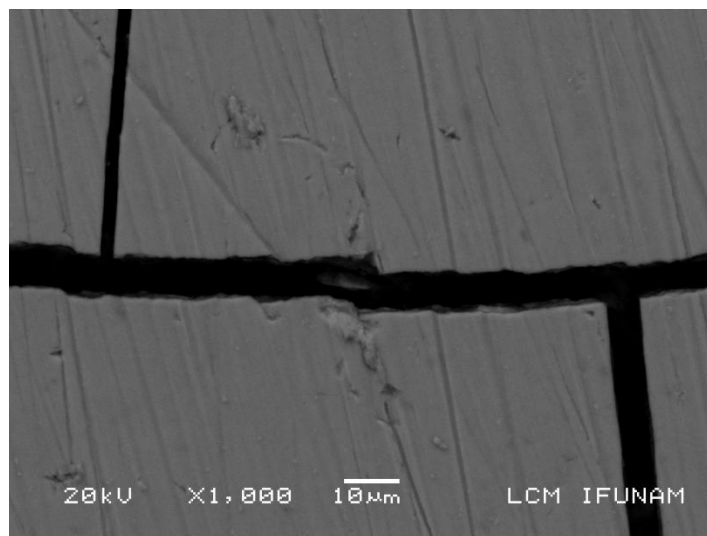


Figura 5.2. Micrografía SEM de la muestra L₆₀₀ después de la primera hidrogenación. Amplificación x1000. Se observan fracturas en el material originadas por la entrada del hidrógeno en el metal.

En la figura 5.3 se observa una imagen con una amplificación de 1000x de la muestra L₁₅₀₀. Se presentan las fracturas que sufre el material, que son las rutas que facilitan la entrada de los átomos de hidrógeno. Si se compara esta imagen con la de la figura 5.2, se observa que la superficie de la figura 5.3 es menos rugosa, pues el grado de pulido es mayor.

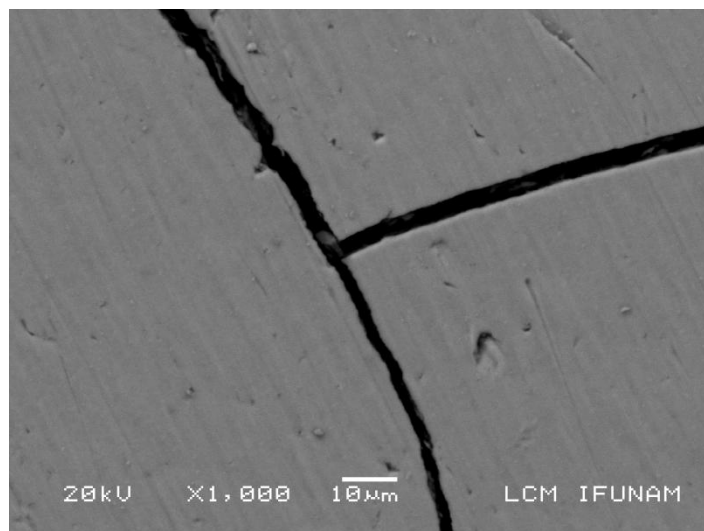


Figura 5.3. Micrografía SEM de la muestra L₁₅₀₀. Amplificación x1000

5.3 Microscopía de Fuerza atómica (AFM).

En los resultados obtenidos del análisis de las muestras por el microscopio de fuerza atómica se observan las imágenes tridimensionales de la superficie con una alta resolución. Como este microscopio funciona con una punta que escanea la superficie del material, registra las diferencias en altura que presenta la muestra. De esta manera es posible medir la rugosidad de las muestras, calculando el promedio de las alturas que presenta el material o RMS. El RMS se mide directamente con el software incluido con el AFM. Los resultados de la rugosidad ó RMS con respecto a las concentraciones de hidrógeno se presentan más adelante en la tabla 5.2.

Las figuras 5.4 y 5.5 muestran las imágenes AFM de L₆₀₀ y L₁₅₀₀ con diferentes grados de pulido. Se observa que la rugosidad de la superficie de cada una de estas muestras disminuye con el grado de pulido. La concentración de hidrogeno absorbido dependerá del tipo de rugosidad de la superficie. Para el primer ciclo de hidrogenación esta situación es particularmente notable.

Para el caso del primer ciclo de hidrogenación se tiene que al someter las muestras al tratamiento térmico, mientras que las muestras presentaban un mayor grado de pulido la tendencia de la hidrogenación es proporcional. Esto es, se requiere de una rugosidad baja para que así los átomos de hidrógeno puedan

acceder al material. La figura 5.5 presenta una superficie de menor altura con respecto a la imagen 5.4, y de acuerdo con SEM, con más grietas.

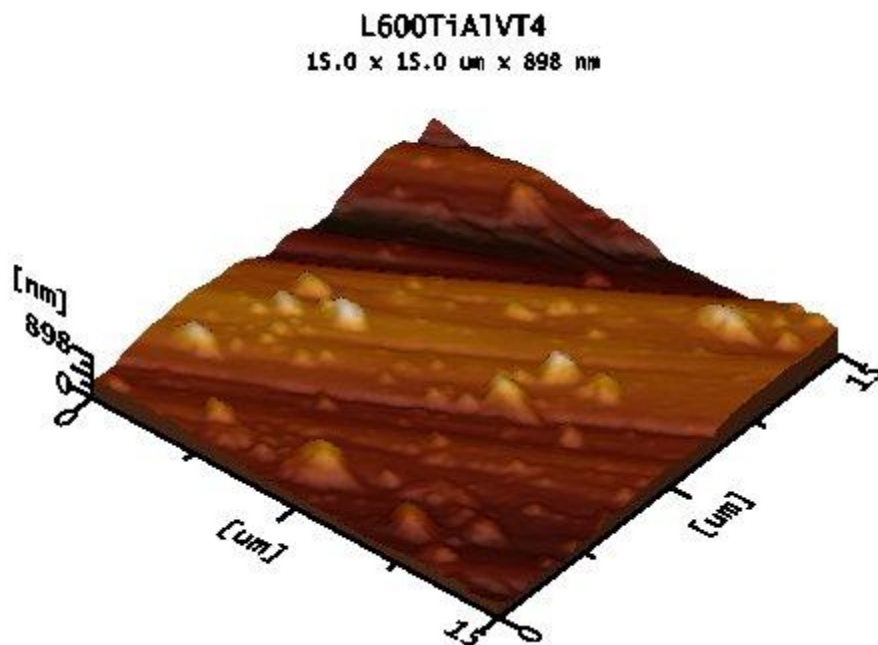


Figura 5.4. Superficie de la muestra L₆₀₀ obtenida con microscopía de fuerza atómica (AFM)

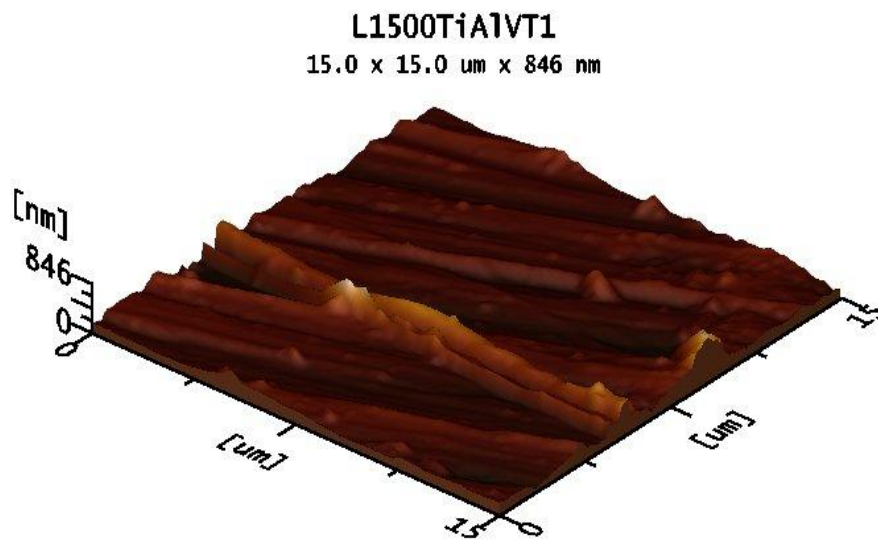


Figura 5.5. Superficie de la muestra L₁₅₀₀ obtenida con microscopía de fuerza atómica (AFM)

El proceso de hidrogenación consta de varios ciclos térmicos, debido a éstos se tiene un cambio en la superficie de las muestras. En el cuarto ciclo las concentraciones de hidrógeno son muy parecidas, es posible que en este momento las superficies de las muestras presenten similitudes.

5.4 Resultados ERDA y RBS.

A continuación se muestra el espectro ERDA de una de las cuatro muestras analizadas en el proceso de absorción de hidrógeno. El espectro de la figura 5.6 corresponde a la muestra L₂₅₀₀. El pico que se observa en el espectro de dicha figura, indica el hidrógeno presente en la aleación Ti-6Al-4V.

Para simular los espectros con el programa SIMNRA, el parámetro que se consideró fue la composición de cada capa que conformó al material; es decir, para esta composición se consideraron a los tres elementos de la aleación el titanio, aluminio y vanadio, además del hidrógeno.

En la tabla 5.1 se observan las composiciones de cada uno de los elementos presentes en las muestras. En ellas, L₆₀₀ se refiere a la muestra con mayor rugosidad, mientras que L_{PD} (pasta de diamante) corresponde a la muestra con la superficie menos rugosa. Los valores que se encuentran junto a cada elemento se refieren al porcentaje de este elemento en la muestra; es decir, el porcentaje de 0.66 de hidrógeno corresponde a 66% de este elemento con una concentración de hidrógeno de 3600 at/cm².

En la tabla 5.1 se observa que para simular cada espectro ERDA fue necesario usar dos capas con diferentes concentraciones. Esto sucede con regularidad, pues la composición de hidrógeno no es constante a lo largo de todo el material, por lo cual es necesario realizar la simulación SIMNRA usando capas con diferente concentración elemental.

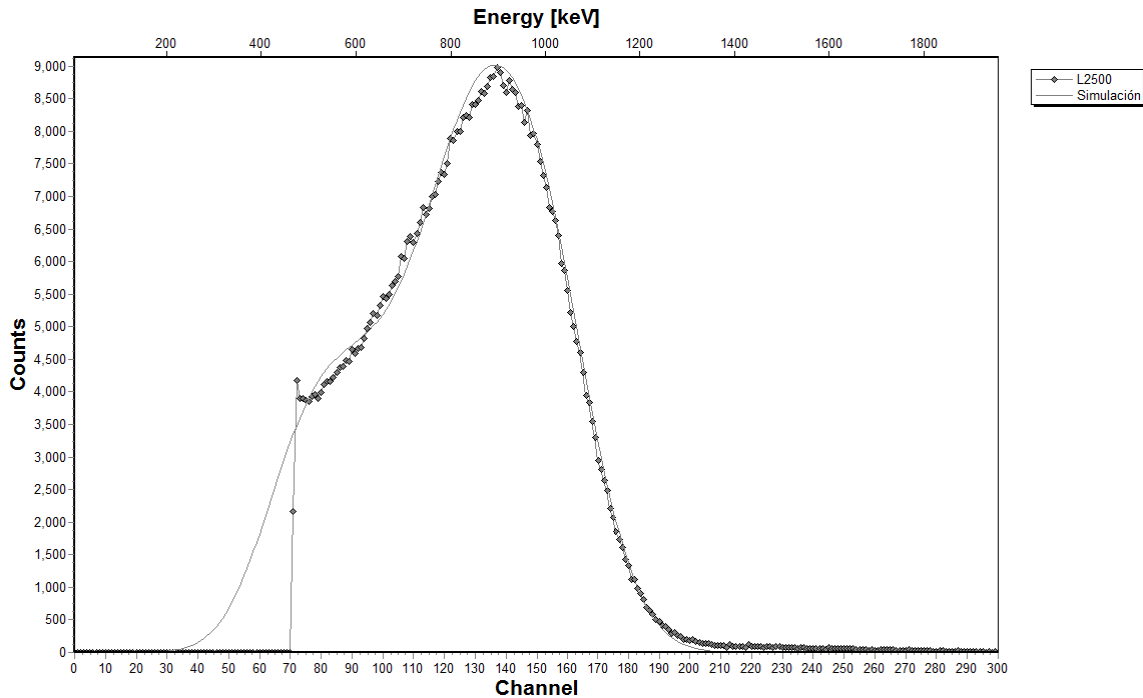


Figura 5.6 Espectro ERDA de la muestra de aleación Ti-6Al-4V de L₂₅₀₀. La línea con símbolos corresponde a los resultados experimentales obtenidos con la técnica ERDA en el acelerador Pelletron posteriores a la hidrogenación; mientras que la línea continua corresponde la simulación hecha con SIMNRA para conocer los valores de las concentraciones de los elementos de la aleación con la que se trabajó.

Para conocer la concentración volumétrica (at/cm³) de hidrógeno en el material era necesario conocer su densidad. Dado que la composición de los elementos que forman la aleación y el hidrógeno, no era estequiométrica, no era posible conocer el valor de la densidad. Por esta razón fue necesario realizar una comparación entre el hidrógeno que contendría una muestra si presentara una estequiometría de TiH₂, con aquéllas muestras obtenidas en este trabajo.

Tabla 5.1 Composición de las muestras de Ti-6Al-4V. Primer ciclo de Hidrogenación.

No. de muestra	L ₆₀₀		L ₁₅₀₀		L ₂₅₀₀		L _{PD}	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Concentración (átomos/ cm ²)	3800	1800	5500	3500	3500	2000	5000	3000
Comp. Ti	0. 425	0. 57	0. 165	0. 33	0. 4	0. 565	0. 23	0. 43
Comp. H	0. 545	0. 41	0. 815	0. 65	0. 57	0. 45	0. 75	0. 55
Comp. Al	0. 02	0. 01	0. 01	0. 01	0. 02	0. 01	0. 01	0. 01
Comp. V	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01

Para obtener la concentración de H en at/cm^3 , se simuló en el programa SIMNRA la composición de la capa del hidruro metálico TiH_2 [Ti (33% o 34%) e H_2 (67% o 66%)] (línea continua en el espectro de la figura 5.7), y se comparó con el espectro experimental (rombos en la figura 5.7). Este cambio es para dar un ajuste entre el espectro ERDA experimental y el teórico.

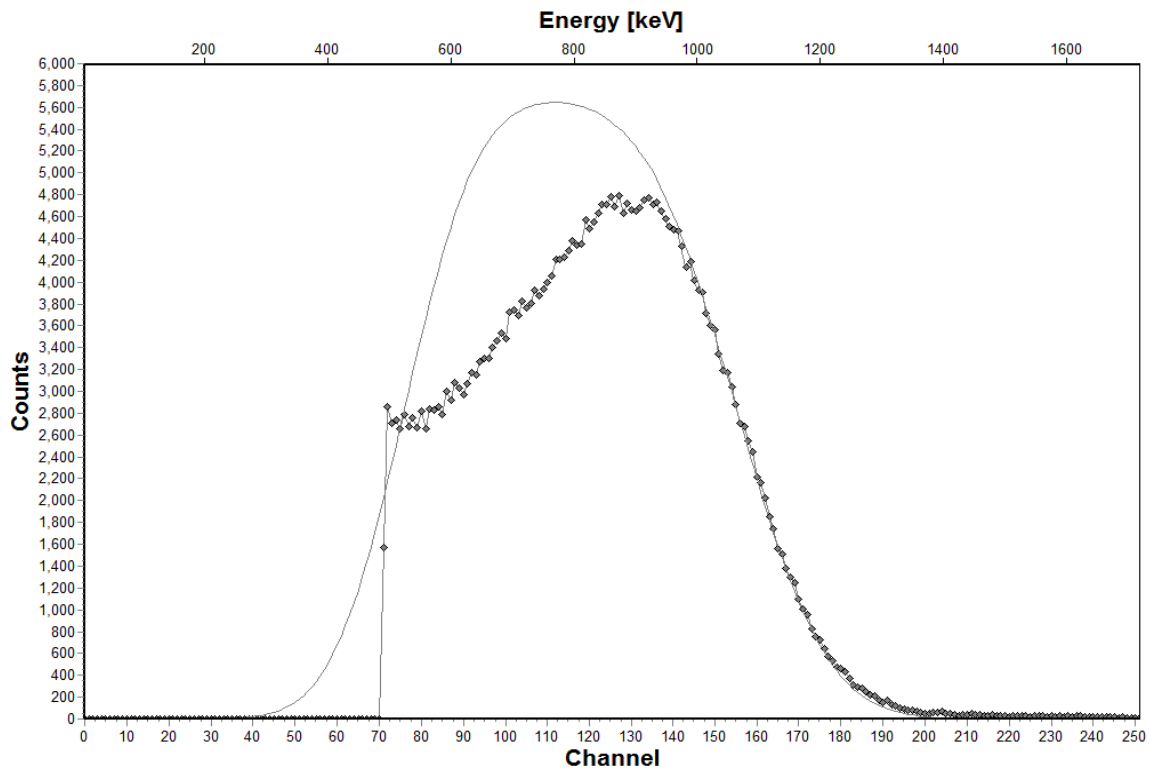


Figura 5.7 Comparación entre el espectro del hidruro metálico TiH_2 (línea continua) y el espectro experimental ERDA (rombos) de la muestra L_{PD} después de la primera hidrogenación.

Para obtener los resultados de la concentración del hidrógeno se realizaron los siguientes cálculos:

En la figura 5.7 se observan dos espectros, el experimental (rombos) y un espectro teórico (línea continua) simulando una concentración de TiH_2 , cuya densidad molecular (n_2) es.

$$n_2 = \frac{N_o \rho}{M} = \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas / mol}) * (3.9 \text{ g / cm}^3)}{49.92 \text{ g / mol}} \quad (5.1)$$

$$n_2 = 4.71 \times 10^{22} \text{ moléculas de TiH}_2 / \text{cm}^3.$$

Donde:

N_0 es el número de Avogadro.

ρ es la densidad del TiH_2

M es el peso de la fórmula TiH_2

Por lo que la concentración de hidrógeno en TiH_2 es

$$n_2 \text{ (H en } TiH_2) = 9.41 \times 10^{22} \text{ H / cm}^3$$

El utilizar la composición de TiH_2 al momento de simular en SIMNRA, lo que se deseaba encontrar era un espectro que cubriera toda la profundidad del espectro experimental, sin importar la diferencia de alturas entre los espectros experimental y teórico tal como se puede observar en la figura 5.7. De esta manera se realiza una comparación entre ambos espectros y así es posible conocer la concentración de hidrógeno en la muestra. Esta comparación se realiza por medio de las alturas de los picos de cada uno de los espectros. Para calcular esta altura se considera el punto más alto tanto del espectro simulado (h_S) como del espectro experimental (h_E), ya que la altura del espectro está relacionada con la concentración elemental. Para obtener la concentración del hidrógeno (C_H) en las muestras se usó la siguiente relación:

$$C_H = 9.41 \times 10^{22} \text{ H / cm}^3 \times \left(\frac{h_E}{h_S} \right) \quad (5.2)$$

Los resultados que se muestran en la tabla 5.2 corresponden a la primera hidrogenación que tuvieron las muestras una vez que fueron pulidas. Los valores mostrados en la segunda columna con respecto a la rugosidad R_{rms} definida como la representación del promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, es la desviación estándar de la distribución estadística de alturas, que a su vez es la raíz cuadrada de la varianza o segundo momento respecto a la media ^[15] y se obtienen mediante el software asociado al equipo de análisis. Se

observa que la concentración de hidrógeno aumenta a medida que la superficie del material se hace menos rugosa.

El titanio y sus aleaciones son materiales que tienden a oxidarse a temperatura ambiente. Cuando la muestra se hidrogena, algunos átomos de oxígeno pueden migrar desde la superficie del material hasta el bulto y ocupar sitios intersticiales dentro de la red del metal. La cantidad de óxido antes de la primera hidrogenación depende de la calidad de la superficie, pero esta concentración de oxígeno se puede reducir al pulir la superficie de la muestra. Para medir la concentración de oxígeno en las muestras después del proceso de pulido y antes de la primera hidrogenación, se usó la técnica RBS con una energía de 6.585 MeV.

Tabla 5.2 Concentraciones de hidrógeno en las muestras.

Muestra	RMS (nm)	Concentración de H ($\times 10^{22}$ H/cm ³)	Incertidumbre*
L ₆₀₀	193	2.14	0.17
L ₁₅₀₀	110	2.53	0.18
L ₂₅₀₀	71.6	2.76	0.19
L _{PD}	20.4	2.91	0.2

*En la técnica ERDA, se considera una incertidumbre del 7% en las medidas.

La figura 5.8a y 5.8b muestran espectros RBS del material, en donde se observan las señales de los elementos presentes en la muestra, tales como titanio, vanadio, aluminio, oxígeno y carbón. La figura 5.8a corresponde al espectro RBS de la muestra con menor rugosidad (L_{PD}), mientras que en la figura 5.8b se observa el espectro RBS de la muestra con la mayor rugosidad (L₆₀₀) de todas las muestras presentadas en este trabajo. Si se comparan los dos espectros, es posible observar que la concentración de oxígeno es proporcional a la rugosidad de la superficie del material, es decir, la concentración de oxígeno aumenta a medida que la superficie de la muestra presenta un menor grado de pulido.

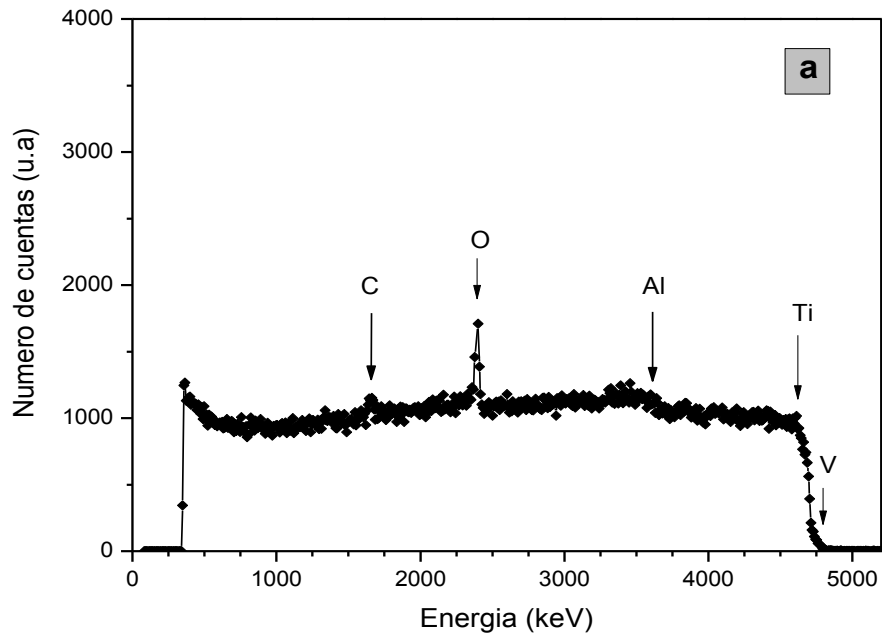


Figura 5.8a. Espectro RBS de la muestra con menor rugosidad (L_{PD}) tomado antes de la primera hidrogenación.

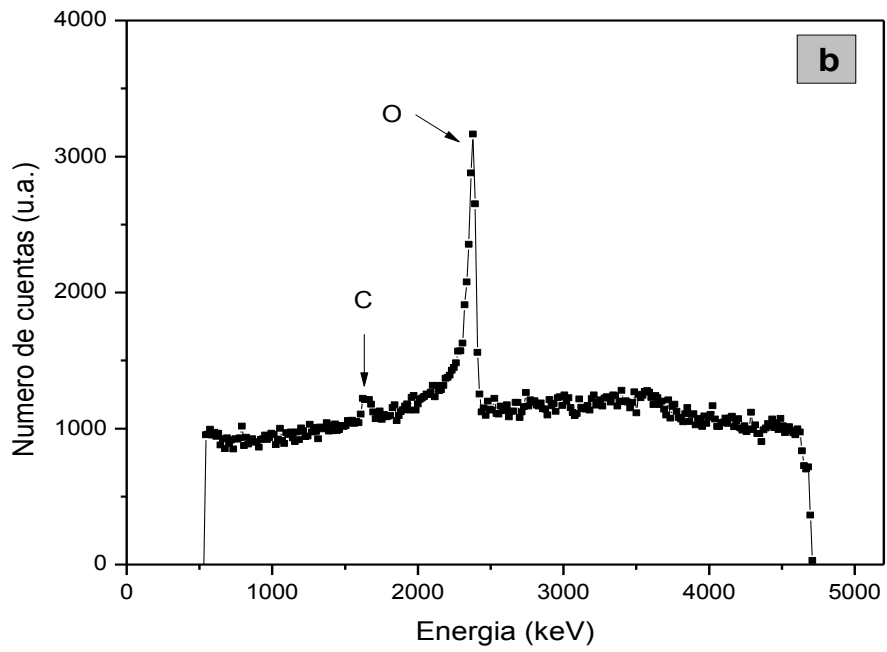


Figura 5.8b. Espectro RBS de la muestra con mayor rugosidad (L_{600}) tomado antes de la primera hidrogenación.

Como el número de cuentas en el espectro RBS es proporcional a la concentración elemental, entonces se puede concluir que la muestra L₆₀₀ está más oxidada que la muestra L_{PD}. El pico de carbón que se observa se debe al proceso de pulido, pues las lijas están compuestas por carbón, el cual se introduce en el material, observándose la señal de este elemento en el espectro RBS. La figura 5.9 muestra la concentración de oxígeno en función de la rugosidad (RMS) de las muestras. En ella se observa que la concentración de oxígeno de la muestra L_{PD} es duplicada por la cantidad de oxígeno presente en las muestras L₆₀₀ y L₁₅₀₀, que son muestras con calidades de pulido pobres. Este resultado indica que el material tiene una capa de óxido natural que disminuye con el pulido. La concentración de oxígeno se obtuvo usando el programa de simulación SIMNRA.

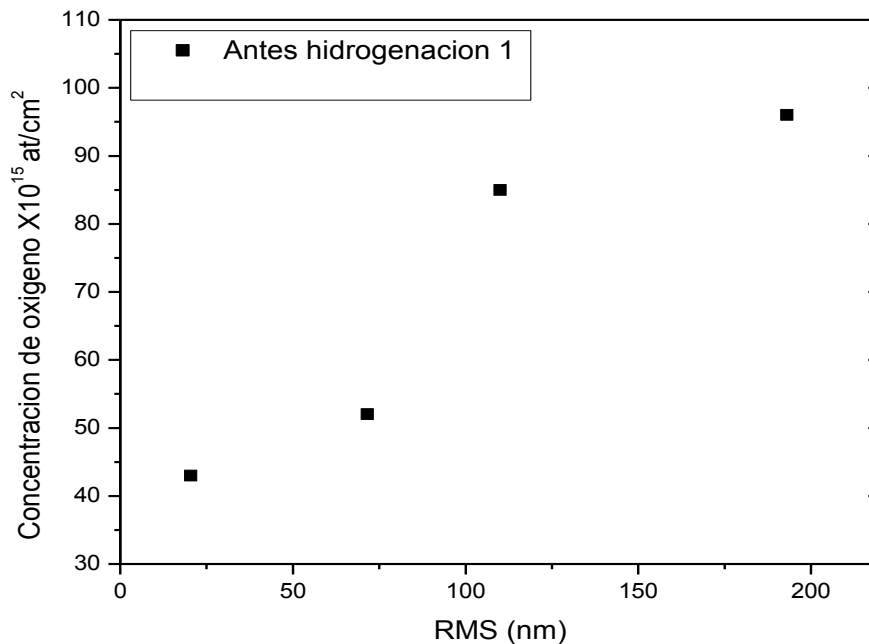


Figura 5.9. Concentración de oxígeno vs rugosidad de las muestras antes de la primera hidrogenación.

Una vez que se tenía caracterizada la muestra, se procedió a hidrogenarla cíclicamente para observar la manera en la cual se absorbe el hidrógeno después de cada ciclo de hidrogenación, se cuantificó la cantidad de hidrógeno presente en cada muestra, éstas se almacenan a temperatura ambiente durante dos meses

antes de que se vuelvan a hidrogenar. La cantidad de oxígeno a lo largo de las hidrogenaciones cíclicas también fue medido, con el fin de observar cómo cambiaba y la manera en la cual afectaba la absorción de hidrógeno en las muestras. La figura 5.10 muestra las concentraciones de oxígeno contra la rugosidad para todas las muestras y durante las cuatro hidrogenaciones que se llevaron a cabo en el material.

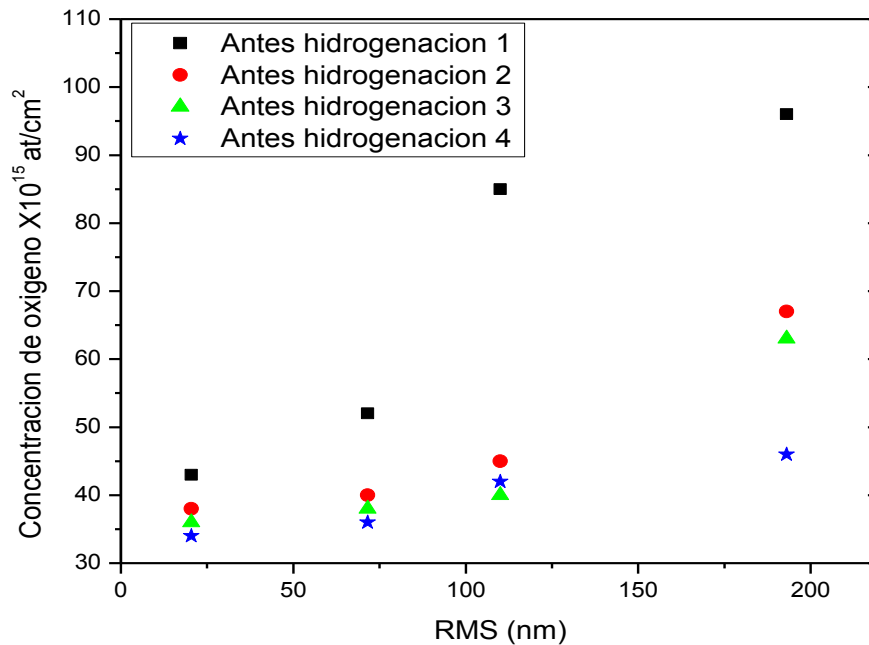


Figura 5.10. Concentración de oxígeno vs rugosidad de las muestras, con hidrogenación secuencial.

En la figura 5.10 se observa un hecho importante, pues después de la primera hidrogenación, la concentración de oxígeno empezó a disminuir. Este comportamiento se nota más en las muestras con rugosidades mayores y sugiere que el oxígeno se reduce debido a las altas temperaturas involucradas durante el proceso térmico llevado a cabo durante la hidrogenación, lo que produce que el oxígeno migre hacia el bulto de la muestra, tal como se observa en las figuras 5.11a y 5.11b. Estas figuras muestran los espectros RBS de la muestra L₆₀₀ antes de la primera (5.11a) y de la cuarta (5.11b) hidrogenaciones. Se observa que el número de cuentas del oxígeno, que está relacionado con la concentración, se

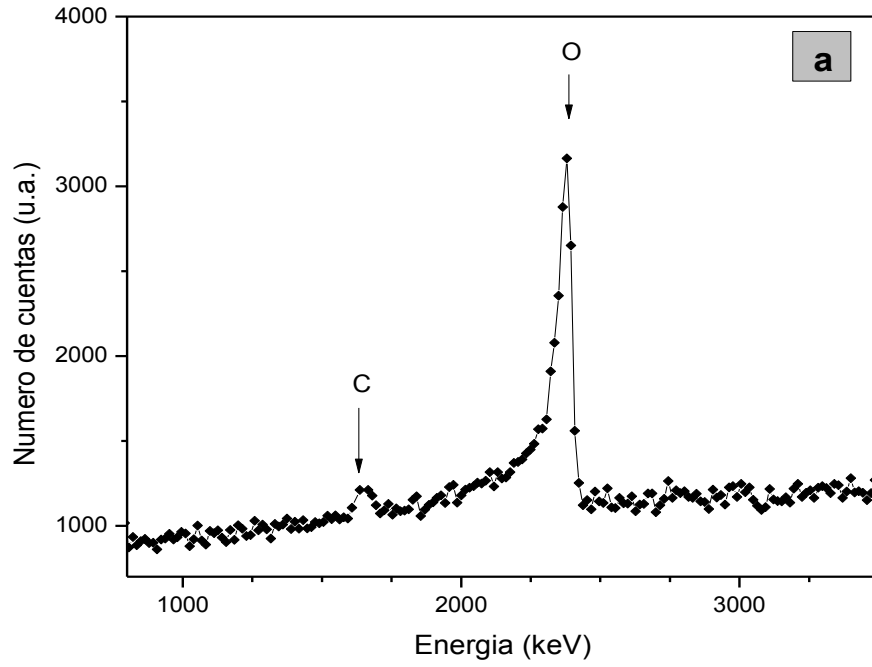


Figura 5.11a. Espectro RBS de la muestra L₆₀₀ antes de la hidrogenación.

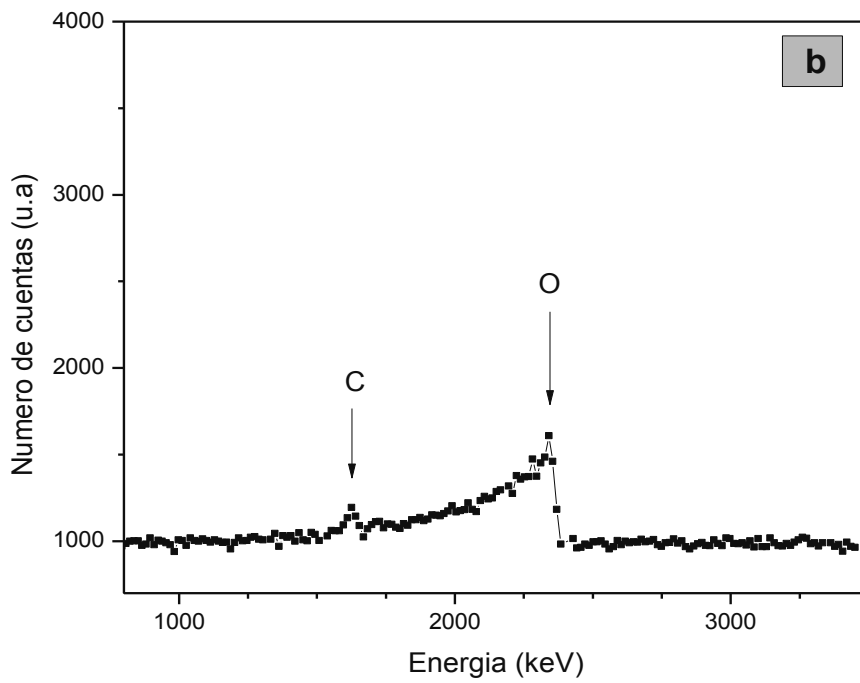


Figura 5.11b. Espectro RBS de la muestra L₆₀₀ antes de la cuarta hidrogenación.

reduce después del tercer ciclo de hidrogenación; pero migra hacia el interior de la muestra. Esto se puede ver pues la señal de oxígeno llega hasta energías más bajas, lo cual significa que el elemento se detecta a una profundidad mayor en el material.

El comportamiento de la disminución de la concentración de oxígeno en el material se mantiene a lo largo de los cuatro ciclos de hidrogenación, es decir, el material muestra casi el mismo nivel de oxidación en las cuatro muestras, así que se esperaría que la cantidad de hidrógeno que absorbe el material sea muy similar.

Como se observa en las figuras 5.2 y 5.3, las muestras presentan fracturas una vez hidrogenadas. Estas fracturas permiten que el material se hidrogene más fácilmente, pues se forman rutas para que el hidrógeno penetre al material. El proceso de hidrogenar por primera vez un material para facilitar su posterior absorción de hidrógeno, se le llama activación. Cuando el hidrógeno penetra la aleación durante la hidrogenación y se empieza a formar el hidruro metálico, también se forman micro fracturas que son consecuencia del esfuerzo inducido en las fronteras de grano de la aleación. Como la densidad del hidruro es menor que la del metal, al hidrogenarse, el material aumenta su volumen y hace que los granos de la aleación se fracturen.

La figura 5.12 muestra los espectros ERDA de la concentración de hidrógeno para la muestra L_{PD} para los cuatro ciclos de hidrogenación. En ella se observa que la muestra de Ti-6Al-4V testigo sólo presenta una pequeña cantidad de hidrógeno superficial, la cual se observa como un pequeño montículo localizado a energías entre 1050 y 1220 keV. A energías menores, que corresponden al hidrógeno localizado en el bulto, la cantidad de hidrógeno para la muestra testigo es nula. A partir de la primera hidrogenación, se observa que el hidrógeno penetra al interior del material y la concentración de este elemento se incrementa en cada ciclo.

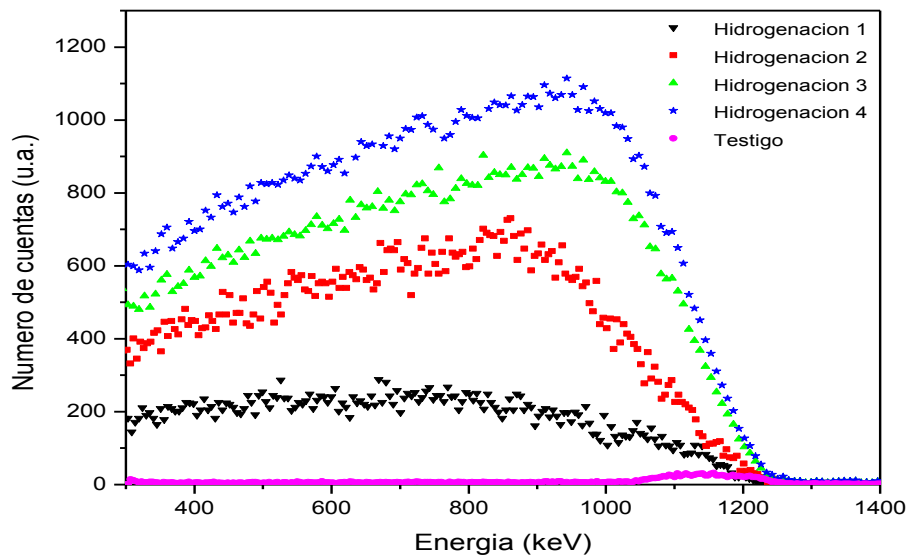


Figura 5.12 Espectros ERDA de la concentración de hidrógeno de la muestra L_{PD} para los cuatro ciclos de hidrogenación.

En la figura 5.13 se observa la relación entre la concentración de hidrógeno y la rugosidad del material. En esta figura se observan varias cosas. Primero se ve que la concentración de hidrógeno aumenta a medida que la rugosidad disminuye. Esta tendencia se observa primordialmente durante el primer ciclo de hidrogenación; pero para los ciclos siguientes la diferencia en la concentración de hidrógeno entre la muestra más rugosa (L_{600}) y la menos rugosa (L_{PD}) disminuye. Esto sugiere que después de algunos ciclos de hidrogenación después de la activación, la relación entre la calidad de la superficie y la absorción de hidrógeno tiende a ser de poca importancia para el proceso de absorción de hidrógeno. Se observa en esta misma figura que durante el cuarto ciclo de hidrogenación, la cantidad de hidrógeno en las muestras L_{600} , L_{1500} y L_{2500} se aproxima a la concentración de la muestra L_{PD} .

Por otro lado, la figura 5.12 muestra que la capacidad de absorción de las muestras a lo largo de los ciclos de hidrogenación se incrementa, independientemente de la rugosidad de la superficie de la aleación. Este efecto podría tener dos explicaciones. La primera se relaciona con la oxidación superficial. Como se observó en las figuras 5.10 y 5.11, la concentración de

oxígeno superficial se reduce a lo largo de los cuatro ciclos de hidrogenación porque durante la hidrogenación se lleva a cabo un proceso térmico que hace que los átomos de oxígeno migren hacia el interior del bulto, disminuyendo la concentración de oxígeno en la superficie de la aleación y creando una superficie libre de oxígeno para la absorción de hidrógeno. La segunda razón por la cual el hidrógeno es absorbido por el material, se relaciona con las micro fracturas que se forman durante cada ciclo de hidrogenación, provocando que se tengan mayores rutas de acceso hacia el interior del material por donde se puede absorber el hidrógeno.

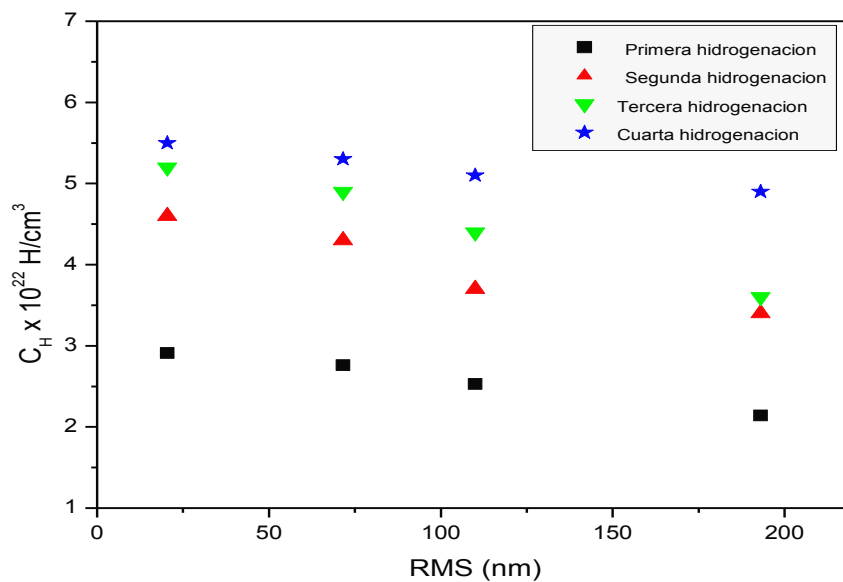


Figura 5.13. Relación entre concentración de hidrógeno y rugosidad de las muestras.

En la figura 5.13 se observa que después del cuarto ciclo de hidrogenación, la concentración de hidrógeno en las muestras es muy similar; sin embargo si se toma en cuenta la capacidad de absorción de hidrógeno, se ve que durante el primer ciclo de hidrogenación, la muestra L₆₀₀ presenta la mayor capacidad de absorción de todas las muestras y en el cuarto ciclo la absorción en las cuatro muestras es casi la misma. Este resultado hace evidente que la influencia de la superficie en la absorción de hidrógeno durante la primera hidrogenación es más notable, pero a partir de que la muestra ha sido activada, la calidad de la superficie

llega un punto en el que deben tener características similares. Una explicación de ello, es que cuando se realiza los ciclos de tratamiento térmico al que se someten las muestras se está afectando la calidad de la superficie, es decir, que las muestras de menor pulido con una alta rugosidad en cada tratamiento térmico disminuyen su rugosidad. Y ocurre lo contrario con las muestras de mayor pulido y que presentan baja rugosidad, esta rugosidad aumenta; obteniendo así la tendencia que se observa en la figura 5.13 con respecto a su R_{rms} .

Conclusiones.

Después de realizar la investigación de este trabajo, se llegó a las siguientes conclusiones respecto a la relación entre la absorción de hidrógeno y la rugosidad de la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en la cual se llevaron a cabo hidrogenaciones cíclicas.

1. Se encontró una relación proporcional entre la concentración de hidrógeno y la rugosidad de la superficie del material para el primer ciclo de hidrogenación.
2. El proceso de activación resulta muy importante para aumentar la capacidad de absorción de hidrógeno en el material, y es independiente de la calidad de la superficie.
3. A partir del segundo ciclo de hidrogenación, la capacidad de absorción de hidrógeno en la aleación Ti-6Al-4V se ve menos correlacionada con la calidad de la superficie, observándose una casi nula relación entre la absorción de hidrógeno y la rugosidad de la superficie para el cuarto ciclo de hidrogenación. Esto se debe al proceso de activación a partir del primer ciclo, las grietas que se presentan es por la formación del hidruro metálico e indica que al paso de los ciclos las superficies se hacen similares.
4. Las microfracturas que tiene el material producidas durante el primer ciclo de hidrogenación, son como consecuencia del cambio en la superficie del material durante el proceso térmico. Estas micro fracturas aumentan la absorción de hidrógeno al incrementar la superficie expuesta en el metal, lo que hace que haya más rutas que permitan el ingreso del hidrógeno en la aleación.
5. Se observó una capa de óxido superficial, la cual en principio no contribuye a la adecuada absorción de hidrógeno; sin embargo, a partir de la primera

hidrogenación, esta capa de óxido se pierde, facilitando la absorción del hidrógeno por el material.

6. Por último, la relación de rugosidad y absorción de átomos de hidrógeno mediante el sometimiento de la estructura de Ti-6Al-4V a tratamientos térmicos cíclicos indica que la superficie del material tiende a alcanzar una eficiencia media a partir de la tendencia a uniformizar la rugosidad de las superficies de las distintas muestras analizadas. En este estudio la rugosidad tiene un impacto importante durante el primer ciclo de hidrogenación, en los siguientes ciclos la tendencia de la incorporación de hidrógeno llega a ser muy parecida.

Apéndice A

Factor cinemático de dispersión.

La dispersión de iones por núcleos obedece a la cinemática de dispersión elástica, entonces se conserva la energía y el momento lineal. La energía de los proyectiles después de la colisión en el sistema de laboratorio está dada con ayuda del factor cinemático de dispersión de retroceso K , que depende de las masas del proyectil y del blanco. De la figura A1 se pueden obtener 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:

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

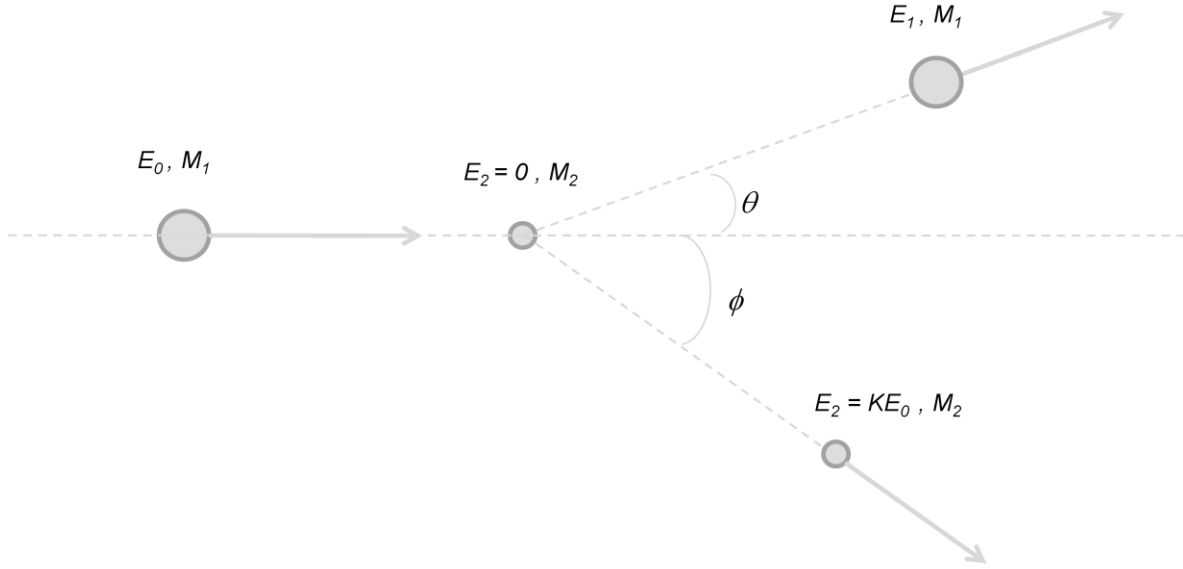


Figura A1. Conservación de la energía y del momento lineal

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

$$K = 1 - K_d \quad (\text{A1.11})$$

Y que

$$\tan \theta = \frac{m_2 \sin(\pi - 2\phi)}{m_1 + m_2 \cos(\pi - 2\phi)} \quad (\text{A1.12})$$

Obtenemos el factor cinemático de retroceso como:

$$K = \frac{4 m_1 m_2 \cos^2 \phi}{(m_1 + m_2)^2} \quad (\text{A1.13})$$

Apéndice B

Sección eficaz de Rutherford.

Para calcular la sección eficaz de Rutherford 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

$$F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \quad (\text{B3.1})$$

Donde $r(t)$ 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 reducida μ en un campo central, con

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{B3.2})$$

En este sistema, la trayectoria del proyectil es una hipérbola (Ver figura B1), en la cual el ion incidente entra por la izquierda con una velocidad v en dirección z . El parámetro de impacto b es la distancia entre la trayectoria neta 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 p_1 y p_2 las cantidades de movimiento antes y después de la dispersión, entonces el cambio en momento $\Delta p = p_2 - p_1$ tiene una magnitud

$$\Delta p = 2\mu v \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{B3.3})$$

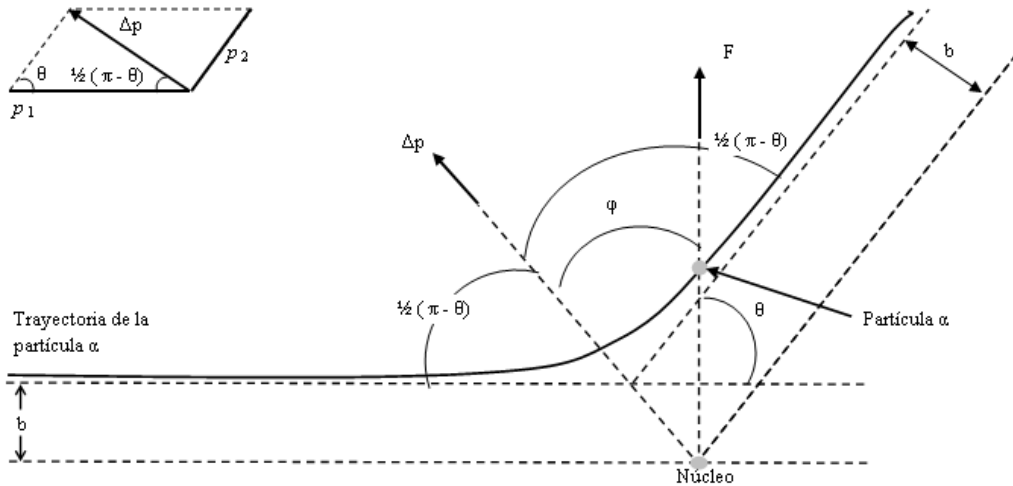


Figura B1. Relaciones Geométricas en la dispersión de Rutherford [3].

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

$$\Delta p = \int (dp) = \int F \cos \varphi dt = \int F \cos \varphi \frac{dt}{d\varphi} d\varphi \quad (\text{B3.4})$$

Se puede relacionar $\frac{dt}{d\varphi}$ con el momento angular de la partícula en el sistema relativo por medio de $L = r \times p$, que es constante pues la fuerza es central; siendo su magnitud $L = \mu r^2 \dot{\varphi}$

De la conservación del momento angular se tiene:

$$L = \mu r^2 \dot{\varphi} = \mu v b \quad (\text{B3.5})$$

De donde

$$\dot{\varphi} = \frac{vb}{r^2} \quad (\text{B3.6})$$

Por lo tanto

$$\frac{dt}{d\varphi} = \frac{r^2}{vb} \quad (\text{B3.7})$$

Sustituyendo las ecuaciones (B3.1) y (B3.7) en (B3.4), se obtiene:

$$\Delta p = \int \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \right) \cos \varphi \left(\frac{r^2}{vb} \right) d\varphi = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} \int \cos \varphi d\varphi$$

$$\Delta p = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} (\text{sen} \varphi_2 - \text{sen} \varphi_1) \quad (\text{B3.8})$$

Donde

$$\varphi_1 = \frac{(\pi - \theta)}{2} \text{ y } \varphi_2 = \frac{(\pi - \theta)}{2} \quad (\text{B3.9})$$

$$\text{y } \text{sen} \varphi_1 = -\cos \frac{\theta}{2} \text{ y } \text{sen} \varphi_2 = \cos \frac{\theta}{2} \quad (\text{B3.10})$$

Entonces Δp toma la siguiente forma

$$\Delta p = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} \cos \frac{\theta}{2} \quad (\text{B3.11})$$

Combinando las ecuaciones (B3.3) y (B3.11) se obtiene una relación para el parámetro de impacto y el ángulo de dispersión

$$2\mu \text{sen} \frac{\theta}{2} = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{vb} \cos \frac{\theta}{2} \quad \longrightarrow \quad b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\mu v^2} \cot \frac{\theta}{2} \quad (\text{B3.12})$$

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

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_r} \cot \frac{\theta}{2} \quad (\text{B3.13})$$

A partir de la ecuación (B3.13) 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 de $\theta (b)$; 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

$$2\pi\psi b db \quad (B3.14)$$

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 (B3.14) se llega a

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

De donde

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (B3.15)$$

Sustituyendo la ecuación (B3.13) en la (B3.15) se obtiene la sección de Rutherford en el sistema relativo

$$\sigma_{Ruth}(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_r} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta / 2} \quad (B3.16)$$

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

$$\tan \theta_1 = \frac{\text{sen} \theta}{\cos \theta + m_1/m_2} \quad (\text{B3.17})$$

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

$$\sigma_1(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 \left\{ \left[1 - \left(\left(\frac{m_1}{m_2} \right) \text{sen} \theta^2 \right) \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\text{sen}^4 \theta_L \left[1 - \left(\left(\frac{m_1}{m_2} \right) \text{sen} \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (\text{B3.18})$$

con E la energía cinética del proyectil en el sistema de laboratorio.

Apéndice C

Poder de frenado.

El poder de frenado se define $-(dE_1/dx)$ como la energía perdida por unidad de longitud recorrida. Observando la figura C1, el proyectil (ion, electrón ó molécula) con energía inicial E_1 cruza una capa delgada del material con espesor Δx , perdiendo en el proceso la cantidad de energía ΔE_1 . Haciendo tender Δx a cero, se expresa el poder de frenado como una derivada. Se supone aquí que el movimiento del proyectil es rectilíneo (éste no siempre es el caso, por lo que en un tratamiento más completo se distingue entre distancia lineal recorrida sobre la trayectoria, y su proyección en la dirección original del proyectil).

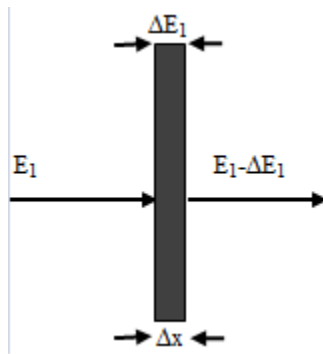


Figura C1. Pérdida de energía de un ión incidente en una película de espesor Δx .

El poder de frenado depende de ^[6]:

- El tipo de proyectil, es decir, su carga Z_1 , su masa m_1 y su energía cinética E_1 .
- Parámetros del material, como su composición, número atómico Z_2 , densidad ρ y energía de ionización.

Los procesos físicos que producen el frenado son varios. Su importancia está determinada principalmente por la velocidad instantánea del proyectil.

Durante el trayecto del proyectil, pasa por varias etapas en que predominan distintos procesos.

Uno de esos procesos es el intercambio de electrones con el material, también llamado frenado electrónico. En el extremo de alta velocidad (energía), el proyectil puede viajar totalmente ionizado, puede ir intercambiando electrones con el material hasta proceder completamente neutro. Se define entonces una carga efectiva del proyectil, o fracción de ionización del ion, con valores entre cero y uno, y función de su velocidad. Puesto que las interacciones son esencialmente coulombianas, la carga efectiva tiene una fuerte influencia sobre el poder de frenado, especialmente para iones pesados ^[24].

Generalmente se atribuye el frenado de iones dos procesos para cuantificar este fenómeno y en principio independientes:

- a. El poder de frenado lineal (PFL) ó electrónico, definido como la relación entre la energía que va cediendo el electrón al medio, a medida que lo va atravesando, y la distancia media que recorre:

$$PFE = -\frac{dE}{dx} \left[\frac{eV}{cm} \right] \quad (\text{Ec. C3.1})$$

Este poder de frenado lineal depende, de la energía inicial del electrón y de la naturaleza y densidad másica del material atravesado. Por lo que físicamente el poder de frenado no es sino una fuerza retardante ^[13].

- b. El poder de frenado másico ó nuclear, es la pérdida de energía que experimenta el electrón incidente cuando atraviesa el material por unidad de masa y de volumen, dado por la expresión:

$$PFN = -\frac{dE}{dx} \left[\frac{1}{\rho} \right] \quad (\text{Ec. C3.2})$$

En este caso, el proyectil ya ha perdido energía debido al frenado electrónico, así que es más probable que interactúe con los núcleos de los átomos

que ve a su paso por el material, produciéndose alteraciones en su red. Al interactuar con los núcleos, el ion incidente pierde toda su energía y termina implantado en el material.

El frenado puede ocurrir por colisiones elásticas (ionizaciones) o bien por colisiones nucleares (desplazamientos de red). La pérdida total de energía que experimenta el electrón en su recorrido será la suma de ambas colisiones ó la suma de la (Ec. C3.2)

$$-\frac{dE}{dx_{total}} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n \quad (\text{Ec. C3.3})$$

El subíndice indica el origen electrónico o nuclear. Su importancia, para una pareja proyectil-blanco, varía según la velocidad del proyectil. El frenado electrónico produce principalmente ionización y excitación del blanco. Mientras que el frenado nuclear produce desplazamientos atómicos.

Referencias bibliográficas y electrónicas.

[1] Acosta Virgilio., Clyde L. y Graham B. J. Curso de física moderna. Editorial Horta. Pp. 113-121 (1975).

[2] Askeland Donald. Ciencia e ingeniería de los materiales. International Thompson Editores. Capítulo 13. Pp. 610-615 (1999).

[3] Beiser Arthur. Conceptos de física moderna. Primera edición. Madrid, España. Ed. Mc. Graw Hill. Pp. 93-107 (1973).

[4] Brititish Petroleum www.bp.com (2002).

http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lri/castillo_v_cs/apendiceB.pdf

[5] Cano Castillo Ulises. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. Boletín del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE). Aplicaciones tecnológicas Pp. 208-215 (1999).
<http://www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf>

[6] Chu W. K., Mayer J. and Nicolet M. A., Backscattering Spectrometry. Ed. Academic Press, Nueva York (1978).

[7] Destefani James., Bailey Controls Company. Properties and Selection: Non ferrous alloys and special-purpose materials. Introduction to Titanium and Titanium Alloys. Bailey Controls Company (1990). Pp. 586-591.

[8] Donachie M.J., Titanium: A Technical Guide. American Society for Metals (ASM), OH, USA (1998).

[9] Engel Richard. Centro de Investigación de Energía Schatz. Arcata, California, EUA y Basualto A., Universidad de Chile. Hidrógeno y celdas de combustibles. (2009)

<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia16/HTML/articulo05.htm>

- [10] Eylon Daniel, Graduate Materials Engineering, University of Dayton; Jeremy R. Newman and John K. Thorne, TiTech International, Inc. Titanium Alloy Castings. Pp. 634-645.
- [11] Flegler Stanley, Heckman John., Klomprens Karen. Scanning and Transmission electron microscopy an introduction. Oxford, University Press. Cap. 5 y 7 (1993).
- [12] Gil F. J. y Planell J. A. Biomecánica-originales. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Barcelona, España. P.p. 34-42.
<http://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/6814/1/Article04.pdf>
- [13] González Farfán Rafael. Interacción de partículas con la materia. Sevilla.
<http://usuarios.multimania.es/farfanrg/Complementos/interac.pdf>
- [14] Grágeda Mario y Montesinos Susana. Aplicaciones de microscopía electrónica de Barrido (SEM). Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile. <http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>
- [15] Hinojosa Rivera Moisés y Reyes Melo Martín. La rugosidad de las superficies: Topometría. Pp. 27-33 (2000)
www.ingenierias.uanl.mx/11/pdf/11_Moises_Hinojosa_et_al_Rugosidad.pdf
- [16] López Alejandra. Estudio comparativo de la absorción de hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V utilizando técnicas de origen nuclear. Tesis de doctorado. Posgrado en Ciencias Físicas. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [17] Mehl Robert. Microstructure of Titanium and Titanium Alloys. By the ASM Committee on Metallography of Titanium and Titanium Alloys. Pp. 321-334.
- [18] Miranda Javier. Introducción a las técnicas nucleares. (Julio 1996).
- [19] Nejat T. Quarter century of hydrogen movement 1974-2000. International Journal of Hydrogen Energy 25. Pp. 1143-1150 (2000).

[20] Oliver Alicia. The new Pelletron Accelerator laboratory at the University of México. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México. (1997).

[21] Paredes Juan Luis. El uso de la anodización en materiales. http://www.uam.mx/difusion/casadeltiempo/28_iv_feb_2010/casa_del_tiempo_eIV_num28_59_65.pdf

[22] Picas Barrachina Joseph. Caracterización y optimización de la aleación Ti-O, 2Pd para aplicaciones clínicas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería (2000). <http://www.tesisenred.net/handle/10803/6041.jsessionid=301537FFE236309E34410591F9918130.tdx2>

[23] Reséndiz Mary. y Castellón-Uribe Jesús. Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Cuernavaca Morelos, México. (Marzo 2005). http://www.uaz.edu.mx/cippublicaciones/eninvie2K5/l_1%5Cl_2MicroscopioFA.pdf

[24] Rickards Campbell Jorge. La física de las radiaciones en material. Primera edición. México DF. Ed. Dirección General de Divulgación de la Ciencia Universidad Nacional Autónoma de México (2001).

[25] Rifkin Jeremy. La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra. Barcelona-Buenos Aires-México. Ed. PAIDÓS (2002).

[26] R. J. Elías, Corso H. L. y Gervasoni J. L. Jornadas SAM – CONAMET – ASS. Argentina (2001).

<http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/posadas/trabajos/0412.pdf>

[27] Rodríguez Rius Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biológicas. Universitat Politècnica de Catalunya (2000).

<http://www.tdx.cat/handle/10803/6032;jsessionid=6A43106F6B09A263C54E9342007B8AC2.tdx1>

[28] RTI. International Metals, Inc. Titanio. <http://es.rtiintl.com/titanium.html>

[29] Saavedra Mambuscay Alexander. Ingeniería Metalúrgica y Materiales. Estructura cristalina en materiales. <http://www.angelfire.com/me3/mambuscay/Art5.htm>

[30] Schroeder J. B., Howell C. W. and Norton G. A. National Electrostatics Corporation. Middleton, Wisconsin USA. (1987).

[31] Tirira J, Serruys Y, Trocellier P., Hofsäss H. In Forward Recoil Spectrometry: Applications to Hydrogen Determination in Solids, Chapter 5. Pp. 127-142 Plenum Press, New York (1996).

[32] W. Justi. Hidrógeno solar: Energía para el futuro. Barcelona, España. Ed. MARCOMBO, S. A. (1985).

[33] Züttel Andreas, Borgschulte Andreas. and Schlapbach Louis. Hydrogen as a future energy carrier. Primera edición. Alemania. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Pp. 188-189 (2008).

[34] <http://www.cosmos.com.mx/h/tec/f07d.htm>

[35] http://redescolar.ilce.edu.mx/redescolar/publicaciones/publi_rocas/titanio.htm

[36] <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/hidrogeno/hidruros>

[37] <http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2002.pdf>

[38] <http://www.uwo.ca/isw/facilities/Tandetron/ERD.htm>