

# ALGUNOS ASPECTOS FUNDAMENTALES DEL SISTEMA TITANIO-HIDRÓGENO

<sup>1</sup>Elias, R. J. / <sup>2</sup>Corso, H. L. / <sup>2,3</sup>Gervasoni, J. L.

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Misiones, Misiones, Argentina

<sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica y Universidad Nacional de Cuyo; (8400) S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

e-mail: corso@cab.cnea.gov.ar

<sup>3</sup>Miembro del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

## FUNDAMENTAL ASPECTS OF Ti-H SYSTEM

ABSTRACT

The interaction of hydrogen with titanium in order to characterise some important microscopic and macroscopic properties of this system are studied. It is technologically important because, among other applications, the Ti-H system is used as structural material in many applications due to the combination of two important mechanical properties, which are resistance to corrosion and hardness. Using a calculus program based on the Jellium model for the material, we obtained values of properties that are important in the determination of the macroscopic behaviour of the Ti-H system, such as the variation of the electronic density and of the induced density of states due to the presence of the hydrogen in the matrix of Ti. From an experimental point of view, we hydrided a titanium matrix in order to determine the effects of the process on the properties of the material structure. The general features of these theoretical and experimental methods are discussed and the corresponding results are compared with experimental data.

KEYWORDS: Ti-H system, Jellium model.

RESUMEN

En este trabajo se presentan algunos aspectos teóricos y experimentales de la interacción del Titanio con el Hidrógeno.

Desde el punto de vista teórico, usamos un método computacional basado en el formalismo de la funcional densidad y en el modelo de Jellium para el metal, para determinar dos propiedades importantes de dicho sistema, como son la densidad de carga de apantallamiento en el material y la variación de la densidad de estados inducidos por el hidrógeno. Asimismo, aplicamos la densidad de la carga de apantallamiento inducida al cálculo del volumen de disolución de hidrógeno en titanio, comparándolo con resultados experimentales confiables.

Desde el punto de vista experimental, se aplicó una técnica de hidruración catódica en muestras de titanio puro, a efectos de poder evaluar el avance de la hidruración con el tiempo. El contenido de hidrógeno en las distintas muestras fue medido mediante un sistema de deter-

minación basado en la fusión de las muestras en crisol de grafito bajo corriente de argón, y medición en una celda de conductividad térmica. Se presentan además las observaciones de los frentes de hidruro por microscopía electrónica de barrido.

PALABRAS CLAVES: hidrógeno en Ti, Jellium, simulación, hidruración.

## INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones son muy usados debido a que poseen especiales características, tales como resistencia a la corrosión y dureza, así como otras razonables propiedades mecánicas.

El único obstáculo que ha surgido para su uso, a través de los años, es el alto precio de producción. La razón de esto está determinada por la gran afinidad del titanio con el oxígeno en solución dentro del metal indicado por su estado natural en forma de óxido ( $\text{TiO}_2$ ).

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

La alta movilidad del hidrógeno le permite responder a campos de tensión que provocan gradientes de potencial químico.

## MODELO TEÓRICO

La determinación de las características de las interacciones metal-hidrógeno reporta aspectos muy interesantes tanto desde el punto de vista tecnológico como científico, habiéndose dedicado mucho esfuerzo a su estudio.

Para la determinación de algunas de las propiedades que caracterizan a estas interacciones entre un metal (en nuestro caso el titanio) y el hidrógeno, utilizaremos una modelación teórica computacional, basada en el formalismo de la funcional densidad y en el modelo del Jellium para el metal [1].

Dicho modelo consiste en reemplazar la estructura del metal por un gas uniforme de electrones, o nube de electrones ubicado sobre un fondo de carga positiva de igual densidad a la densidad media de carga, de tal forma de mantener la neutralidad del sistema.

Este gas electrónico está caracterizado por una densidad media de carga, definida a partir del volumen ocupado por cada electrón en el sólido:

$$n_0^{-1} = \frac{1}{n_0} = \frac{4}{3} \pi \cdot r_s^3 \quad (1)$$

donde  $n_0$  es la densidad electrónica y  $r_s$  es el radio de la esfera ocupada por el electrón.

Para la caracterización del sistema utilizando el modelo del Jellium es necesario determinar el valor de  $r_s$  del metal, lo cual puede ser realizado de diferentes maneras. Nosotros utilizamos los valores previamente hallados en otro trabajo [2] a partir del módulo de volumen B (inversa de la compresibilidad) que surge de la compresión de la densidad electrónica en las posiciones intersticiales, y cuya contribución principal se debe a los electrones libres de la red. Para el titanio se tiene:  $B=105$  Gpa (gigapascales) y  $r_s=2.33$  ua (unidades atómicas).

Es de destacar que el modelo del Jellium considera una simetría esférica para todos los cálculos, lo que proporciona una gran simplicidad en los análisis; además debemos tener en cuenta que estos cálculos fueron realizados considerando una temperatura de  $0^\circ\text{K}$  y presión nula.

Una de las cantidades importantes a determinar al introducir una impureza dentro de la nube o gas de electrones, es la densidad de carga de apantallamiento  $Dn$ , inducida por dicha impureza, ya que es la determinante de muchas propiedades micro y macroscópicas, como ser: el volumen de disolución del hidrógeno en metales, calor de solución, energías de activación e interacción, propiedades de difusión y otras.

Otra de las cantidades importantes que se altera al introducir una impureza en el material es la densidad de estados inducidos por esta, ya que está relacionada con la estructura electrónica del sistema.

Ambas cantidades son las que calculamos en este trabajo.

## RESULTADOS DE LA MODELACIÓN

Estudiamos el sistema Titanio-Hidrógeno usando el programa de cálculo basado en el modelo de Jellium ya descrito para el metal, y el formalismo de la funcional densidad para los potenciales intervinientes [3, 4].

La carga total integrada de apantallamiento está determinada por:

$$Q(R) = \int_0^R 4 \cdot \pi \cdot \Delta n(r) \cdot r^2 \cdot dr = 4 \cdot \pi \cdot \int_0^R \Delta n(r) \cdot r^2 \cdot dr \quad (2)$$

donde el término a integrar tiene una variación como la mostrada en el Gráfico 1.

En el Gráfico 2 se puede observar la carga total, donde el hidrógeno se encuentra en el origen de coordenadas, y en donde para distancias pequeñas la densidad deberá ser parecida a la del átomo libre. Se observa el gran efecto que tiene el apantallamiento para distancias muy cercanas a la impureza (hidrógeno).

Como mencionamos anteriormente, una de las cantidades importantes es el volumen de disolución  $V_H$  del hidrógeno en el titanio, ya que determina muchas de las variaciones de las propiedades de este metal, como ser la fragilización mecánica, entre otras. El valor de esta cantidad está dada por la siguiente ecuación [5]

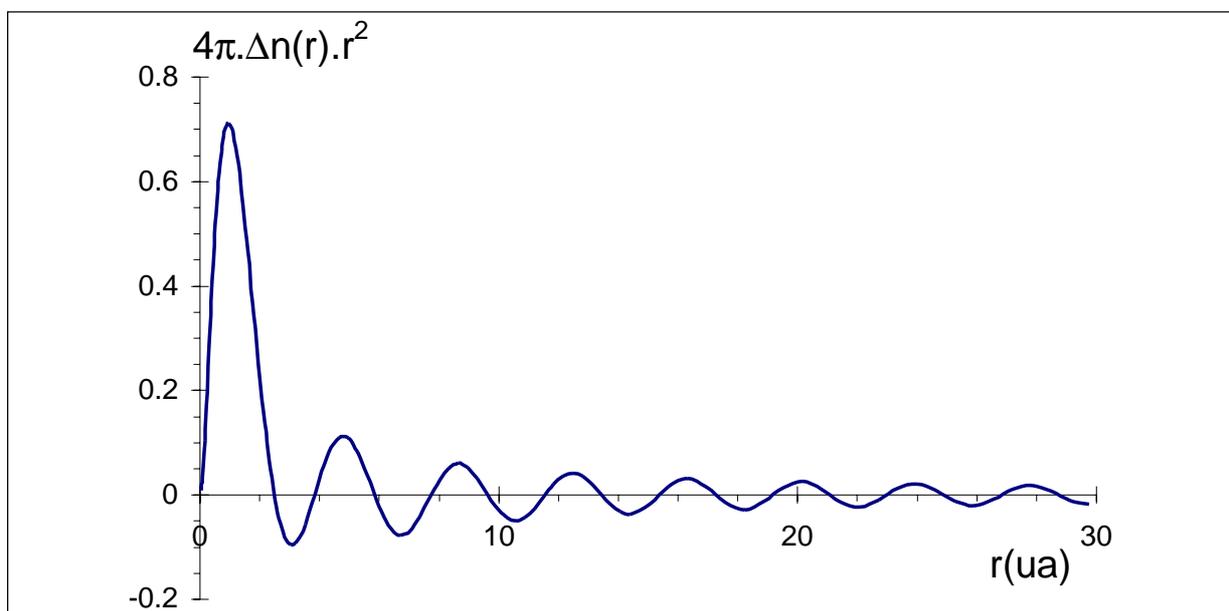


GRÁFICO 1: Variación del integrando de la ec. (2) en función de la distancia al hidrógeno

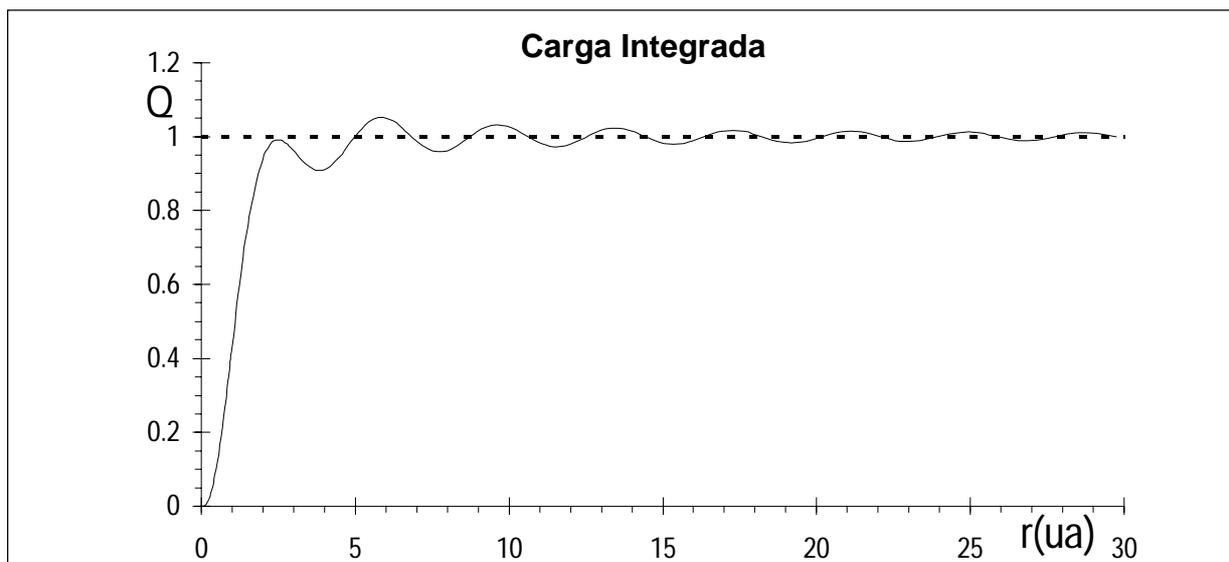


GRÁFICO 2: Carga total en función de la distancia radial a la impureza para el sist. Ti-H

$$V_H = S / 3 B \quad (3)$$

donde S está definido, teniendo en cuenta la simetría esférica, teniendo en cuenta (1):

$$S = 4 \cdot \pi \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot r_s^3} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - Q(r)] \cdot r \cdot dr =$$

$$\frac{3}{r_s^3} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - Q(r)] \cdot r \cdot dr$$

Finalmente el volumen de disolución queda:

$$v_H = \frac{1}{B \cdot r_s^3} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - Q(r)] \cdot r \cdot dr \quad (4)$$

A partir de esta ecuación, con los datos de Q (r) obtenidos por el método computacional referido (Gráfico 2) y considerando los valores del módulo de Bulk (B = 105 GPa = 3,57.10<sup>-3</sup> ua y r<sub>s</sub> = 2,33 ua), se tiene:

$$v_H = 22,05 \text{ (u.a.)} = 3,26 \text{ \AA}^3 \quad (5)$$

Otra cantidad importante a determinar en dichos sistemas es la variación de la densidad de estados del material **Dg**, al introducir la impureza. Dicha cantidad, que es la variación del número de partículas disponibles con respecto al vector de onda, la obtenemos numéricamente con el programa de cálculo que da los corrimientos de fase d(k). Este método hace uso del comportamiento

asintótico de la parte radial de la función de onda del sistema [6]

$$R_{kl}(r) = \text{sen} \left( kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l(k) \right)$$

donde **l** es el autovalor del momento angular y **k** es el vector de onda, y de la condición asintótica del apantallamiento a grandes distancias denominada la regla suma de Friedel:

$$\frac{2}{\pi} \sum_1 (2l+1) \cdot \delta_l(\mu) = Z$$

siendo Z la carga de la impureza.

Con estas dos condiciones se determina la variación del número de partículas DN respecto a la variación del vector de onda Dk, que indica la variación de densidad de estados Dg. (Gráfico 3). En el caso general para los sistemas metal-hidrógeno, la variación de estados inducidos por la impureza hidrogenoide fue parametrizada en un trabajo previo [7].

## PARTE EXPERIMENTAL

A partir del material base de titanio se pretende realizar una hidruración catódica, por medio de electrólisis, con el fin de observar y determinar las características resultantes de este proceso y su acción sobre las propiedades microscópicas del material. Para tal fin se controlan todos los parámetros del proceso, realizándose un

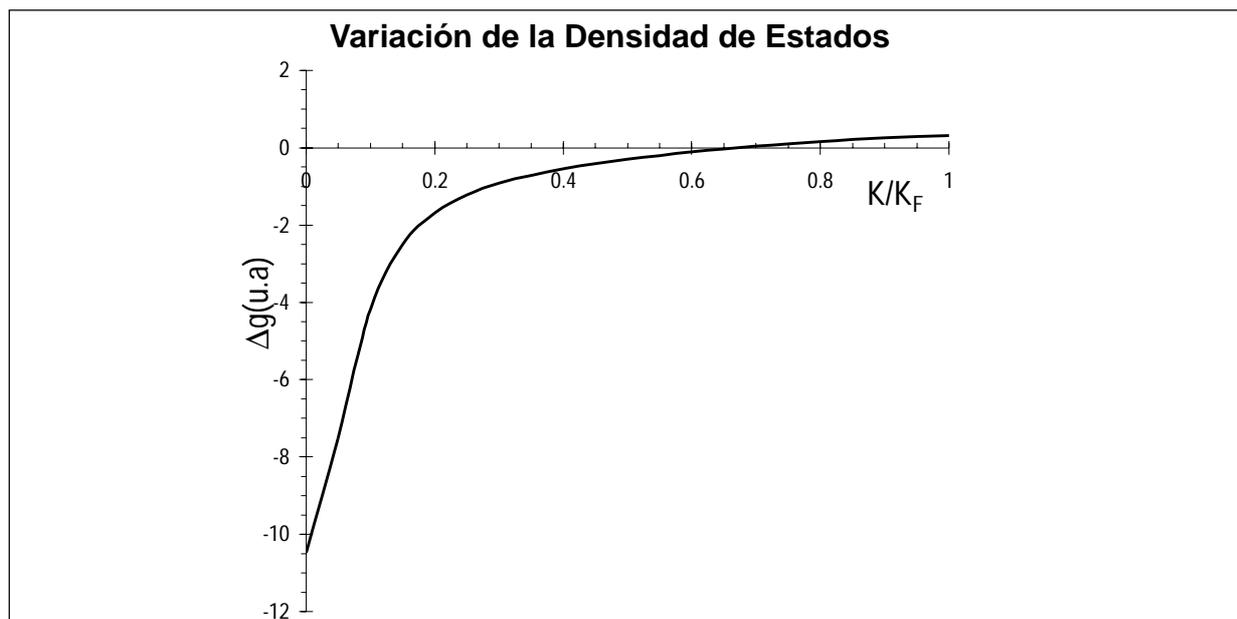


GRÁFICO 3: Variación de la densidad de estados en función del vector de onda k relativa a K<sub>F</sub> (Energía de Fermi: 0.82 u.a.)

muestreo para determinar el avance de la hidruración, en el transcurso del proceso. La determinación de la acción resultante de la hidruración catódica la realizamos mediante el equipo de laboratorio, para la medición de contenido de hidrógeno en metales, LECO RH-404; además, se realiza la observación de la incorporación del hidrógeno mediante microscopio electrónico de barrido SEM (*Scanning Electron Microscope*).

Todo los datos obtenidos permiten concluir sobre el efecto producido por la interacción Titanio-Hidrógeno.

Como material base para la hidruración se utilizó titanio sin aleación ASTM SB-265 Grado 2 de acuerdo con lo especificado por esta norma[8]. El cual deberá cumplir con los requerimientos estipulados en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Composición ASTM SB-265 Grado 2

Elemento	Composición %	Composición ppm
Nitrógeno [Máximo]	0.03	300
Carbono [Máximo]	0.10	1000
Hidrógeno [Máximo]	0.015	150
Hierro [Máximo]	0.3	3000
Oxígeno [Máximo]	0.25	2500
Residuos [individual]	0.1	1000
Residuos [total]	0.4	4000
Titanio	Resto	Resto

El titanio sin alear se encuentra en su fase a (hcp) a la temperatura ambiente hasta los 1155°K donde pasa a su fase b (bcc) con un calor de transformación de 990 cal/mol, mientras que el calor de fusión es de 4450 cal/mol a 1933°K.

El material bruto se encuentra en forma de alambre de sección rectangular de 2 mm de lado. A partir del alambre de titanio se cortaron las probetas de 50 mm de longitud, y fueron pulidas con papel abrasivo de diferentes grados (120, 240, 320, 400 y 600), de tal forma de eliminar todas las imperfecciones superficiales, así como óxidos presentes. Para finalizar se realizó un decapado mediante una solución ácida (Agua 50% Vol, Acido Nítrico 45% Vol, Fluorhídrico 5% Vol) por un tiempo de aproximadamente 30 segundos para luego enjuagarlas con agua y posteriormente con alcohol.

La hidruración se realiza por medio de una celda electrolítica como la indicada en la Figura 1, en donde se

puede observar un electrodo positivo de níquel (ánodo) (1), una celda electrolítica (2), la muestra, el electrodo negativo (cátodo) (3) y un electrolito (4); además los electrodos están conectados a una fuente de corriente continua que regula la alimentación en un valor constante de 200mA; de esta forma nos aseguramos que la cantidad de H<sub>2</sub> por unidad de tiempo que se produce sobre la muestra sea constante, lográndose que una fracción del mismo difunda hacia el interior del metal.

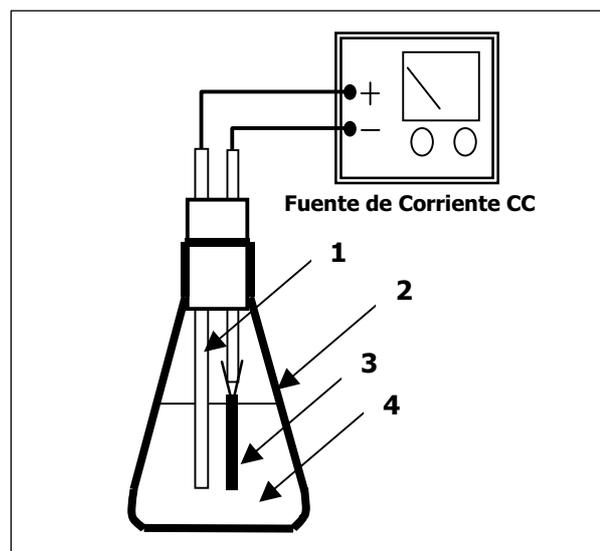


FIGURA 1: Celda Electrolítica

Todo el proceso de hidruración se realiza a temperatura constante e igual al ambiente (21°C) y utilizando como electrolito hidróxido de potasio (KOH), con una concentración 0,1 molar (0,1M).

**Observación de la penetración del Hidrógeno**

Dicha observación la realizamos con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

En la Figura 2 se puede distinguir una vista general de la sección transversal de una probeta. La Figura 3 corresponde a la muestra con un tiempo de hidruración de una hora, en la cual es apenas apreciable la capa hidrurada después de haber realizado un ataque a la superficie con una solución ácida (Agua 50% Vol, Ácido Nítrico 45% Vol, Fluorhídrico 5% Vol), de tal forma de mejorar la definición entre la capa hidrurada y la no afectada. En la Figura 4 se puede observar claramente la capa hidrurada que corresponde a un espesor de aproximadamente 4mm en una muestra de 4,5 horas de hidruración. En el caso de la Figura 5 la muestra corresponde a un tiempo de hidruración de 15 horas, con un espesor de capa hidrurada de aproximadamente 8 mm.

Debido a que la solubilidad del hidrógeno en el titanio en su fase a es sumamente baja (0,0915 at. %H; ~20 ppm) a temperatura ambiente, es de esperar que este

precipite en forma de hidruros (fase b) formando placas sobre la superficie, permitiendo que de esta forma se produzca la difusión del hidrógeno a través del agrietamiento

to de estas placas generando un frente hidrurado como el indicado en la Figura 6. La precipitación de hidruros condicionados por el bajo grado de solubilidad del hidró-

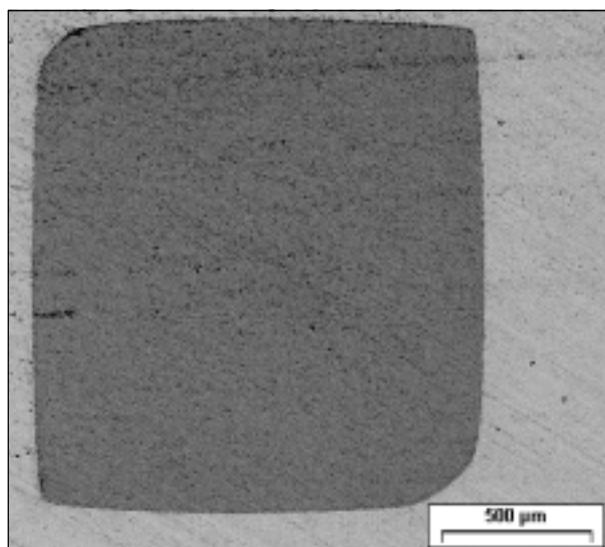


FIGURA 2: Sección transversal de la muestra (X 45)

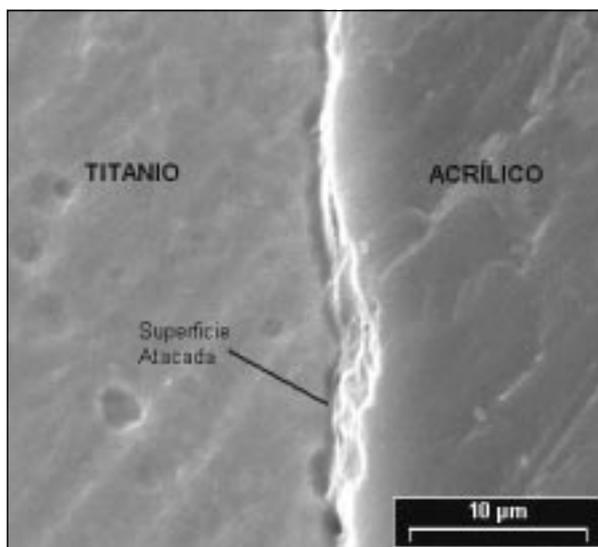


FIGURA 3: Hidruración por una hora ~ 90 ppm de H (X2500)

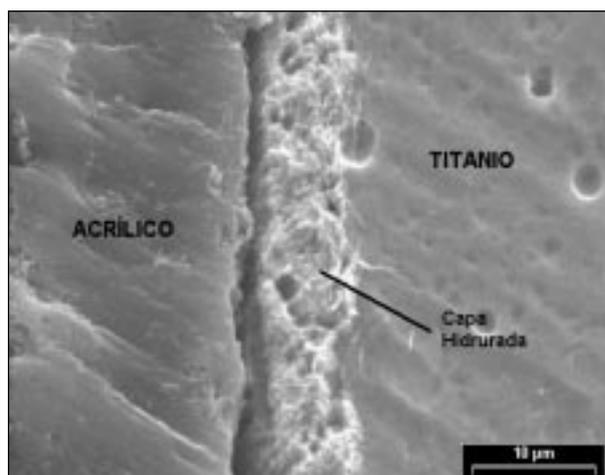


FIGURA 4: Hidruración por 4.5 hrs. ~ 150 ppm de H (X 2500)

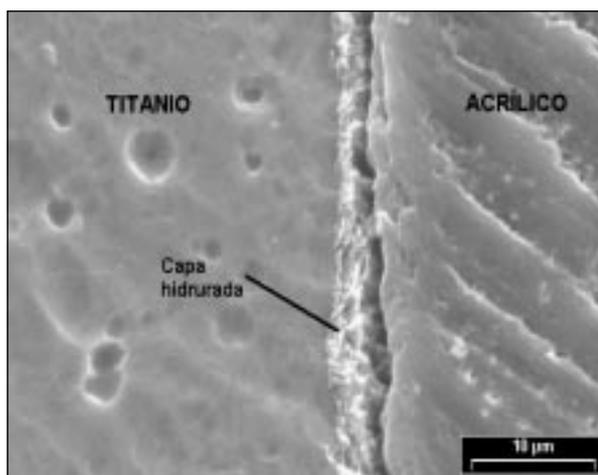


FIGURA 5: Hidruración por 15 hrs. ~ 330 ppm de H (X2500)

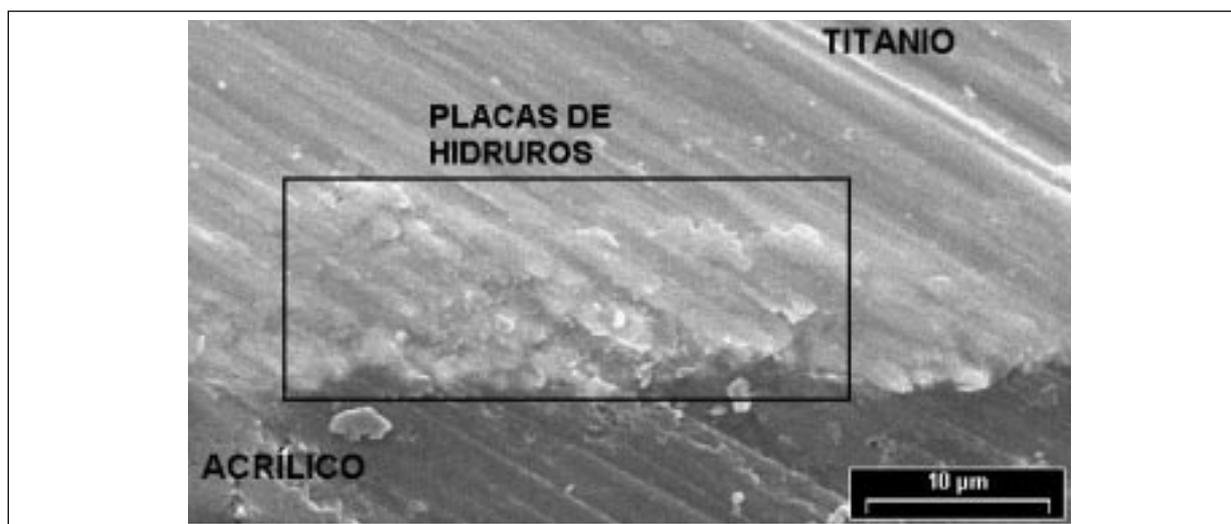


FIGURA 6: Formación de placas hidruradas en una muestra con 15hs de hidruración. (X 2500)

geno es el principal causante de la fragilización del material, dado que estas placas de hidruros dan origen a pequeños agrietamientos que tienden a propagarse en el material.

## CONCLUSIONES

En la siguiente Tabla comparamos el  $V_H$  obtenido por nosotros, con resultados experimentales confiables.

Valor obtenido	Experimental [9]	Experimental [10]
3,26 A <sup>3</sup>	2,15 A <sup>3</sup>	2,78 A <sup>3</sup>

Se observa que nuestro cálculo está por encima de los valores experimentales. Esto puede deberse a que el modelo de Jellium sobrestima el apantallamiento en el metal al no tener en cuenta la estructura cristalina. No obstante, es razonable hacer uso de este modelo, incluso en los casos en que se tengan aleaciones de Ti a las cuales se les pueda asignar un  $r_s$  característico.

Para la variación de estados inducidos por la impureza, este método da una aproximación buena al estudio de la estructura cristalina del sistema, la cual en general se obtiene por métodos mucho más complejos. No obstante, nuestro  $Dg$  da información fidedigna sobre el proceso general.

Por otra parte, debemos mencionar que dado el bajo grado de solubilidad en solución sólida del hidrógeno en el titanio, es posible observar la precipitación de hidruros formando un frente o capas de hidruración de una gran fragilidad, causantes del deterioro de las principales propiedades mecánicas del titanio.

Como era de esperar, la velocidad de difusión del hidrógeno y la capacidad de absorción del titanio disminuyen a medida que transcurre el tiempo de hidruración, debiéndose esto a la formación de la capa hidrurada, que forma una barrera menos permeable que permite el paso solo a través de las fisuras que se generan entre las placas de esta capa. ●

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Sr. Ernesto Aranda en el pulido metalográfico, del Sr. Carlos Cotaro en la observación y fotografías del SEM, y del Dr. Hernán Peretti por sus útiles sugerencias.

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica; Proyectos ANPCYT, PICT 03-03579 y 03-00680.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Stott, M. J.; Zaremba, E. Phys. Rev. B22, (1980) 1564.
2. Serebrinsky, S. A.; Gervasoni, J. L.; Abriata, J.P.; Ponce, V. H. Journal of Materials Science 33 (1998) 167
3. Hohenberg, P.; Kohn, W. Phys. Rev. B136, (1964) 864.
4. Khon, W.; Sham, L. J. Phys. Rev. A140, (1965) 1133.
5. Serebrinsky, S. *Cálculo del Volumen de Solución de Hidrógeno en Metales*. Trabajo de Licenciatura realizado en el Instituto Balseiro (1995).
6. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* (1976).
7. Serebrinsky, S. A.; Gervasoni, J. L. *Proceedings of the 12th. World Hydrogen Energy Conference*, ed. by Bolcich and Veziroglu; (Buenos Aires, Argentina) Volumen 3, (1998). pp. 2217-2226.
8. *Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate*. ASME Boiler and Pressure Vessel Code II 1983. Material Specifications. Part B Nonferrous Materials.
9. Chretien, A.; Freundlich, W.; Bichara, M. *Study of the Titanium-Hydrogen System*. Acad. Sci. (París) 238 (1954) 1423.
10. Griessen, R.; Feenstra, R.; Phys., J. F. Met. Phys 15 (1985) 1013.