ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN-DESHIDROGENACIÓN DE UNA ALEACIÓN AMORFA $Mg_{50}Ni_{50}$ FABRICADA MEDIANTE ALEADO MECÁNICO.

D. Guzmán[1], S. Ordoñez[2], D. Serafini[3], P. A. Rojas[4], C. Aguilar[5], J. F. Fernández[6].*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 889-900

ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN-DESHIDROGENACIÓN DE UNA ALEACIÓN AMORFA $Mg_{50}Ni_{50}$ FABRICADA MEDIANTE ALEADO MECÁNICO.

D. Guzmán[1], S. Ordoñez[2], D. Serafini[3], P. A. Rojas[4], C. Aguilar[5], J. F. Fernández[6].*

1: Departamento de Metalurgia, Facultad Ingeniería, Universidad de Atacama, Av. Copayapu 485, Copiapó, Chile.
2: Departamento de Metalurgia, Facultad Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Av. B. O'Higgins 3363, Santiago, Chile.
3: Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Chile and Center for Interdisciplinary Research in Materials, CIMAT, Av. Lib. Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile
4: Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Av. Los Carrera 01567, Quilpué, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, PUCV, Chile.
5: Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile, Av. General Lagos 2086, Valdivia, Chile.
6: Dpto. Física de Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid, España

E-mail: danny.guzman@uda.cl

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se fabricó una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ evaluada por difracción de rayos X, mediante aleado mecánico de polvos de Ni y granallas de Mg utilizando un molino SPEX 8000D. El comportamiento frente al proceso de hidrogenación de esta aleación fue estudiado utilizando un equipo Sievert. Los resultados obtenidos indicaron que es posible hidrogenar este material, a una temperatura de 90 ºC y presión de 2 MPa de H_2, sin un proceso de activación previa, alcanzando una concentración máxima de 2,00 % en masa de H. En cuanto a la distribución de hidrógeno dentro de la estructura del amorfo, se estableció, basados en el modelo de Kirchheim, que la densidad de sitios disponible para el átomo de hidrógeno a temperaturas de 90 y 140 ºC, puede ser representada por una función de Gauss con $\Delta\mu$ = -6,08 ± 0,28 kJ/mol H_2; σ = 9,23 ± 0,5 kJ/mol H_2, y $\Delta\mu$ = -2,00 ± 0,18 kJ/mol H_2 ;σ = 12,0 ± 0,4 kJ/mol H_2, respectivamente. El proceso de desorción fue estudiado utilizando termogravimetría, basados en los resultados obtenidos se estableció que éste comienza a temperaturas cercanas a los 110ºC y presenta una energía aparente de activación de 110 ± 6 kJ/mol de MgNi.

Palabras Claves: *Aleado mecánico, Aleaciones almacenadoras de Hidrógeno, Aleaciones amorfas.*

Abstract

In this work amorphous $Mg_{50}Ni_{50}$ evaluated by X-ray was produced by mechanical alloying starting from Mg turnings and Ni powders using a SPEX 8000D mill. The hydriding characterization of the alloy was carried out by solid-gas reaction method in a Sievert's type apparatus. The maximum hydrogen content reached was 2.00 wt % under hydrogen pressure of 2 MPa at 90ºC without prior activation. In relation to the hydrogen distribution in the amorphous alloy, using the Kirchheim model was determined that the density of sites for hydrogen atom at 90 and 140ºC can be represented by a Gaussian function with $\Delta\mu$ = -6,08 ± 0,28 kJ/mol H_2; σ = 9,23 ± 0,5 kJ/mol H2, y $\Delta\mu$ = -2,00 ± 0,18 kJ/mol H_2 ;σ = 12,0 ± 0,4kJ/mol H_2, respectively. The dehydriding behavior was studied by thermogravimetry. The results showed that the dehydriding reaction start at 110 ºC and has an apparent activation energy of 110 ± 6 kJ/mol.

Keywords*: Mechanical alloying, Hydrogen storage alloys, amorphous alloys.*

1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los vectores de energía más prominentes es el hidrógeno, pero su uso práctico presenta importantes dificultades referentes a su transporte y almacenamiento [1]. Es en este sentido que el empleo de los hidruros metálicos entrega una alternativa muy interesante, particularmente por su seguridad, facilidad de manejo y alta capacidad de almacenamiento [2].

El magnesio, es un elemento muy atractivo en el ámbito del almacenaje de hidrógeno, debido a que su hidruro, MgH_2, posee una capacidad de almacenaje de 7,6% en masa de H, sumado a su abundancia en la corteza terrestre, baja densidad y costo. Lo anterior ha incentivado investigaciones en las últimas décadas apuntando a cuantificar sus potencialidades de aplicación en esta área [3][5] Desafortunadamente se ha encontrado que presenta lentas cinéticas de absorción-desorción de hidrógeno y que debido a la alta estabilidad termodinámica que posee su hidruro ($\ln P_{H2}$ = -74500/RT +135/R [6]), las temperaturas de desorción son demasiado elevadas para su uso tecnológico.

Se ha reportado que la adición de un segundo elemento al Mg, disminuye la estabilidad termodinámica del hidruro formado, y según las características de este elemento además es posible catalizar la disociación de la molécula de hidrógeno. En este ámbito, en el año 1968 fue descubierto el Mg_2Ni [7], el cual es uno de los dos intermetálicos del sistema Mg-Ni y el único capaz de absorber hidrógeno. El Mg_2Ni forma el hidruro Mg_2NiH_4 que tiene una capacidad de 3,6 % en masa de H [7] y presenta una menor estabilidad termodinámica ($\ln P_{H2}$ = -64500/RT +122/R [6]) que el MgH_2, lo cual hace que su temperatura de desorción sea menor. Eisenberg *et al*. [8] han señalado que la velocidad de desorción del Mg_2NiH_4 es 100 veces mayor que la del MgH_2 bajo las mismas condiciones.

Pero las mejoras descritas anteriormente todavía no son suficientes para promover la utilización tecnológica del Mg_2Ni, debido a que las temperaturas a las cuales ocurren los procesos de absorción y desorción de hidrógeno (≈250ºC) siguen siendo demasiado altas [9].

Es por esta razón, que en el último tiempo se ha intensificado el estudio de la absorción-desorción de hidrógeno en materiales amorfos, ya que en teoría, debido a su configuración atómica y energética, la difusividad en estos materiales debería ser mayor a la presentada por sus contrapartes cristalinos [10]-[11]. Por otro lado, en una fase amorfa expuesta a la hidruración no se produce una fase hidruro, lo cual es ventajoso, considerando que la difusión de hidrógeno por el hidruro generalmente pasa a ser el paso controlante del proceso de hidruración [12].

Existen varios modelos propuestos en la bibliografía para explicar la absorción y difusión de hidrógeno en aleaciones amorfas. En este sentido, Kirchheim *et al.* [13][15] proponen que los átomos de hidrógeno en el material amorfo se encuentran distribuidos en diferentes estados de energía, como consecuencia de la variación configuracional y química de los intersticios donde se aloja.

Por otro lado, se ha reportado que mediante el proceso de aleado mecánico (AM) es posible obtener aleaciones amorfas en un amplio rango de composiciones en el sistema Mg-Ni [16]-[20], las cuales presentan excelentes respuestas frente a los procesos de hidrogenación-deshidrogenación evaluadas por vía electroquímica [[16],[21]-[23].

Considerando lo expuesto anteriormente, el presente trabajo tuvo como objetivo el estudio de los procesos de absorción y desorción de hidrógeno, por medio de reacciones sólido-gas, de una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ producida mediante AM.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

Se fabricó una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ a partir de 20 horas de AM de granallas de Mg (98,00 % en masa de pureza, marca Aldrich) y polvos de Ni (99,99 % en masa de pureza, marca Fluka), en razón atómica 1:1, bajo atmósfera inerte de Ar, en un molino SPEX 8000D, sin usar agentes de control, manteniendo una razón constante en masa de bolas : material de 20:1. La caracterización morfológica de esta aleación se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo Jeol 5410, mientras que la caracterización microestructural se llevó a cabo utilizando pruebas conjuntas de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Shimadzu XRD-600 y de microscopía electrónica de transmisión (MET) en un equipo Tecnai ST F20, marca FEI. La estabilidad térmica de la aleación se determinó utilizando calorimetría diferencial de barrido (CDB) en un equipo DSC 2920, TA instruments. El estudio de la hidrogenación se efectuó por medio de curvas cinéticas e isotermas presión-composición-temperatura (PCT), obtenidas en un equipo volumétrico Sievert, mientras que el proceso de deshidrogenación se estudió mediante termogravimetría (TG) y CDB empleando un equipo SDT 2960, TA Instruments.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Caracterización microestructural.

La Figura 1 muestra la comparación entre los difractogramas de rayos X de la mezcla inicial de Mg-Ni y de los polvos obtenidos luego de 20 h de AM.

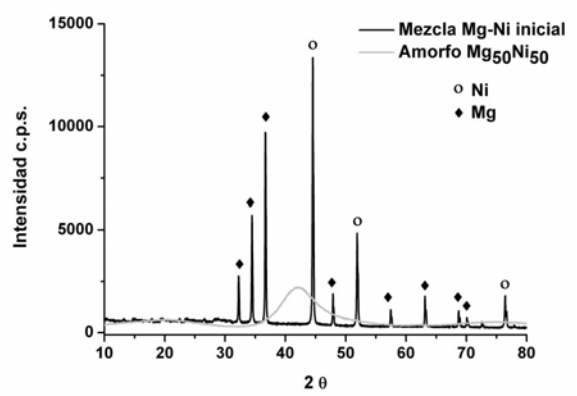


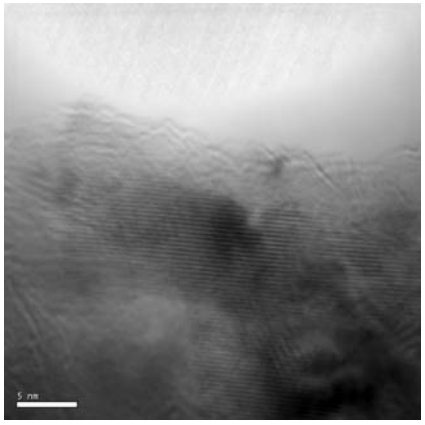
Figura 1. Difractogramas de una muestra compuesta por Mg 50% at. Ni y de una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ obtenida por AM. Nótese la diferencia de intensidades.

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que el tiempo de AM, bajo las condiciones experimentales ensayadas, fue el suficiente para obtener una fase amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ evaluada mediante DRX. Una mayor discusión sobre la evolución de las fases conducentes a la amorfización por AM de una mezcla equiatómica de Mg:Ni puede ser encontrada en la referencia.

Debido a que utilizando únicamente la técnica de DRX, no es posible distinguir claramente entre materiales verdaderamente amorfos y aquellos con un tamaño de cristalita muy pequeño [25], los polvos aleados mecánicamente fueron observados mediante MET de alta resolución.

Al analizar las micrografías de MET de alta resolución, Figura 2, se pudo constatar la existencia de zonas cristalinas con tamaños que en promedio se encuentran bajo 10 nm de diámetro aparente, embebidas en una matriz amorfa. Esto explica la imposibilidad de detectar estos dominios cristalinos mediante DRX. A pesar de lo anterior, se seguirá utilizando el término amorfo para referirse a éste material.

(a)



(b)

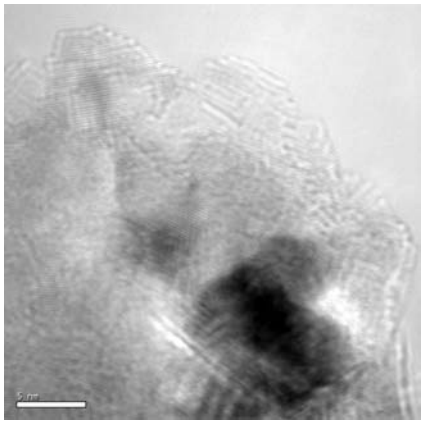


Figura 2. (a) y (b) Imágenes de alta resolución obtenidas mediante MET de diversas partículas de polvo $Mg_{50}Ni_{50}$ fabricado mediante molienda SPEX.

Con el objeto de determinar las fases cristalinas existentes en los polvos provenientes de ambos molinos, estos fueron analizados mediante difracción de electrones (DE).

Las figuras de DE obtenidas presentan una gran gama de configuraciones, las cuales van de anillos y puntos muy marcados (Figura 3) a anillos difusos (Figura 4), lo que indica la heterogeneidad microestructural de los polvos, la que abarca desde zonas nanocristalinas a zonas prácticamente amorfas.

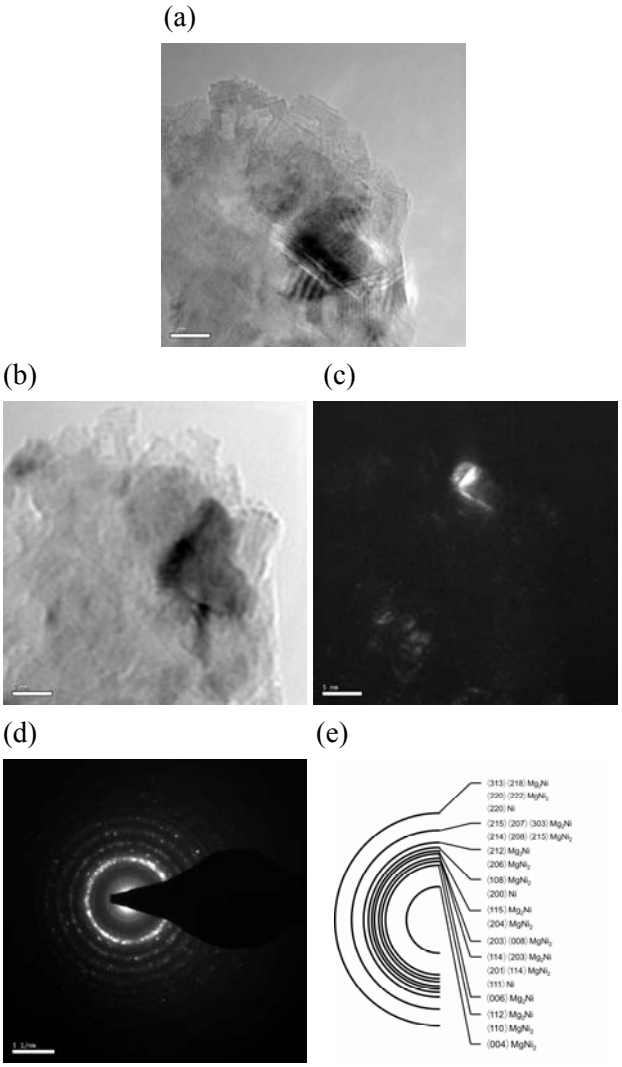


Figura 3. (a) Imagen obtenida mediante MET una partícula de $Mg_{50}Ni_{50}$ producido mediante molienda SPEX (b) campo claro (c) campo oscuro (d) patrón de DE (e) indexación del patrón de DE presentado en (d).

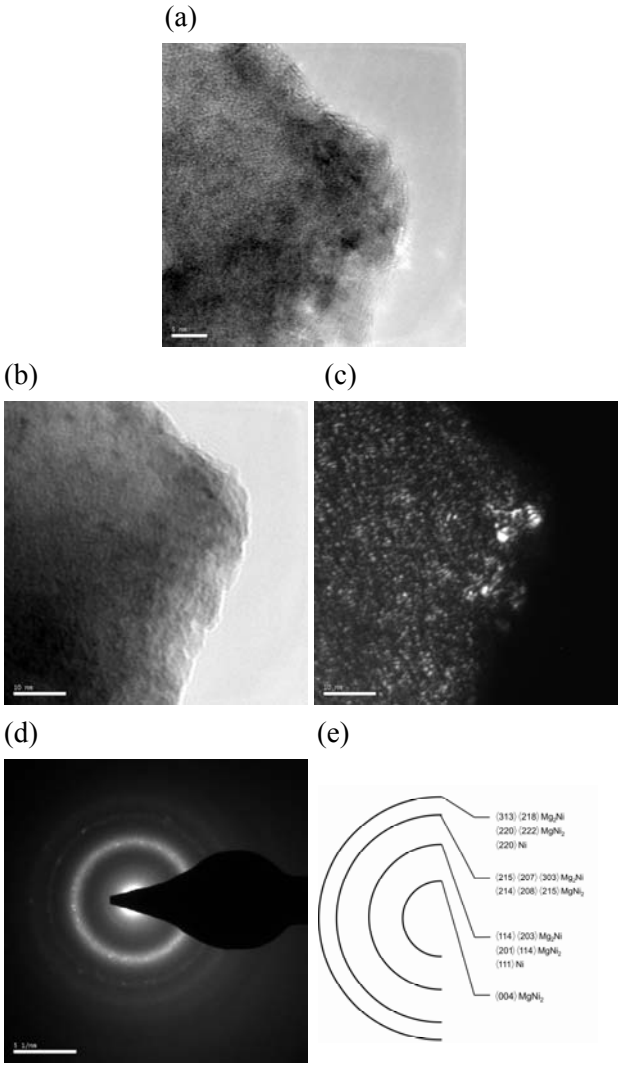


Figura 4. (a) Imagen obtenida mediante MET una partícula de $Mg_{50}Ni_{50}$ producido mediante molienda SPEX (b) campo claro (c) campo oscuro (d) patrón de DE (e) indexación del patrón de DE presentado en (d). Nótese lo difuso de los halos de difracción.

La indexación de los patrones de DE resultó compleja, debido principalmente a lo difuso de la señal resultante y a la similitud de las distancias interplanares que presentan el Mg_2Ni, $MgNi_2$ y Ni.

Analizando los resultados obtenidos, se pudo constatar la existencia de zonas nanocristalinas de Mg_2Ni, $MgNi_2$ y posiblemente de Ni.

Lo anterior confirma lo indicado por Yamamoto *et al.* [26], quienes utilizando MET convencional (no de alta resolución como se empleó en este trabajo), sugirieron que los pequeños contraste visibles, en las micrografías obtenidas, podían estar relacionados con zonas nanocristalinas de Mg_2Ni y Ni. Por otro lado, se encuentra en contraposición a lo establecido por Liu *et al.* [16], Han *et al.* [27] y Ji *et al.* [17], quienes reportaron que era posible obtener una fase completamente amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ mediante AM. Esta discrepancia, podría explicarse considerando el amplio grado de heterogeneidad microestructural encontrada en los polvos, por lo

que existe la posibilidad de detectar únicamente partículas con un alto grado de amorfización.

La presencia de $MgNi_2$, en moliendas de Mg y Ni en razón atómica 1:1 ya había sido reportada anteriormente en bibliografía por Aydinbeyli *et al.* [19] y Rouggeri *et al.* [20], ellos encontraron que luego de aumentar el tiempo de molienda posterior a la obtención del amorfo evaluado por DRX, era posible detectar tanto Mg_2Ni y $MgNi_2$ mediante DRX.

3.2 Caracterización morfológica.

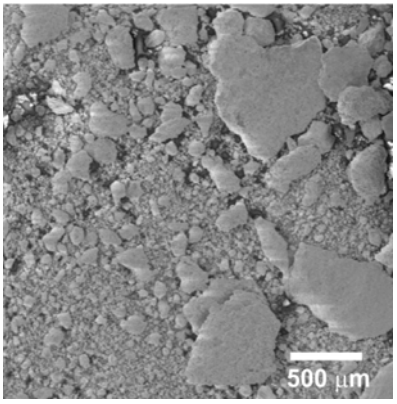
El tamaño y morfología de las partículas de material amorfo fueron caracterizadas mediante MEB. Se puede observar que el material amorfo producido está formado por una mezcla de aglomerados irregulares con un tamaño máximo cercano a los 500 μm (Figura 5 (a)), los cuales están constituidos por pequeñas partículas equiaxiales que en promedio presentan 5 μm de diámetro (Figura 5 (b)). En base a los resultados obtenidos, se decidió disgregar los polvos antes de ser sometidos a pruebas calorimétricas, debido a que se ha reportado [28]-[29]que existe una influencia del tamaño de partícula sobre la cinética de cristalización de un gran número de fases amorfas, como consecuencia de la diferencia de transferencia de calor que se suscitan entre los diferentes tamaños de partículas. Para realizar este proceso, se utilizó un mortero de ágata.

3.3 Caracterización térmica.

El estudio de la trasformación térmicamente inducida de la aleación amorfa hacia las fases de equilibrio estable fue realizado mediante CDB y DRX. La Figura 6 muestra la curva calorimétrica obtenida al calentar hasta 550 ºC una muestra de material amorfo producido mediante molienda SPEX. Es posible observar la existencia de tres eventos exotérmicos.

El primero de ellos se sitúa alrededor de 200 ºC y según reportes de bibliografía [19]-[20], correspondería a una relajación de la estructura amorfa, proceso cuya física no se encuentra bien entendida y del cual se puede decir, que es característico de los amorfos producidos por AM, ya que no se presenta en los amorfos obtenidos por solidificación rápida [30][31].

(a)



(b)

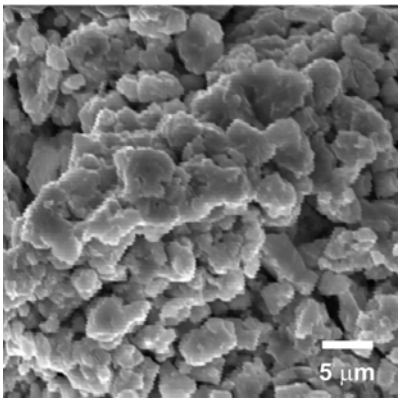


Figura 5. Micrografías obtenidas por MEB: (a) vista general de polvos, (b) vista magnificada de los aglomerados presentados en la micrografía anterior.

Para determinar la naturaleza del segundo y tercer evento, las muestras se sometieron a tratamientos térmicos controlados y posteriores análisis de DRX (Figura 7). Basado en los resultados obtenidos se ha determinado que la segunda y tercera reacción exotérmica, corresponderían a la aparición del Mg_2Ni y $MgNi_2$, respectivamente. Los resultados anteriores están de acuerdo con lo reportado en bibliografía [19]-[20].

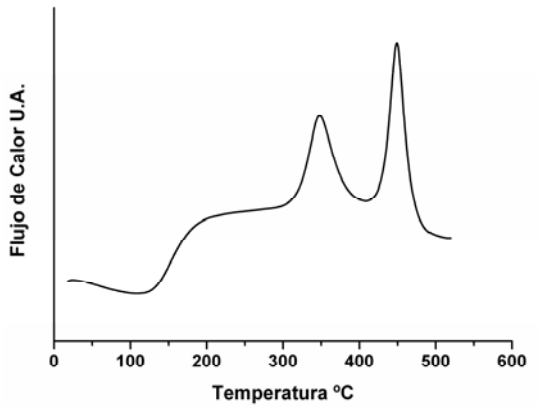
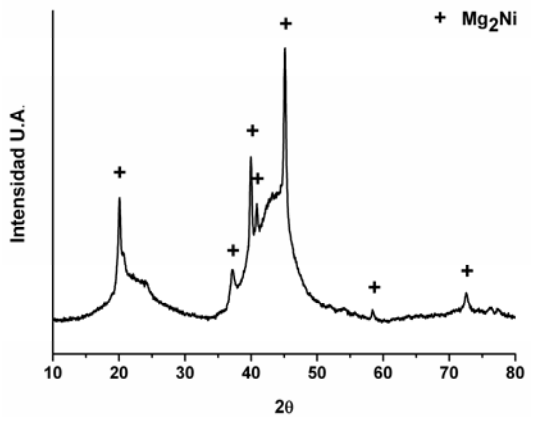


Figura 6. Curva calorimétrica obtenida al calentar a 20 º/min una muestra de amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ hasta 550 ºC.

(a)



(b)

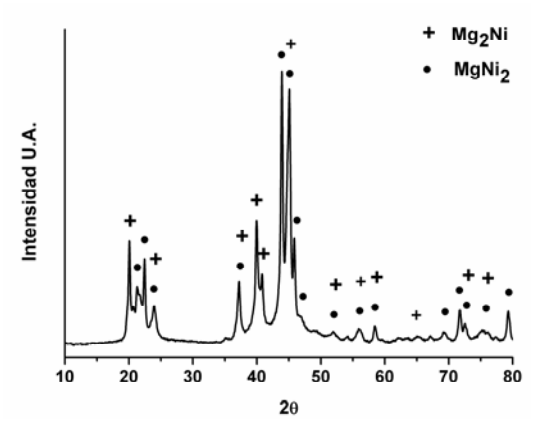
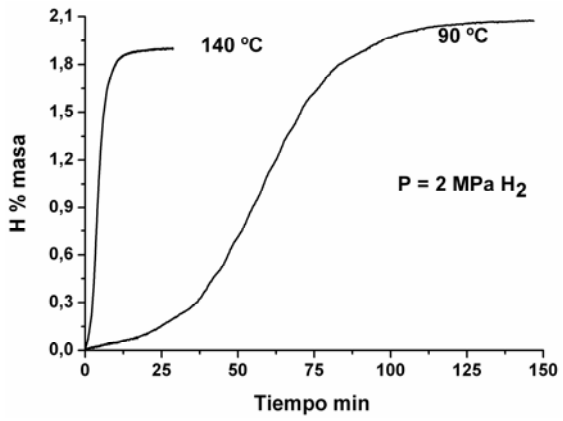


Figura 7. Difractogramas obtenidos luego de calentar hasta (a) 400 ºC y (c), (d) 550 ºC una muestra de material amorfo.

3.4 Estudio de los procesos de hidrogenación-deshidrogenación.

La Figura 8 presenta tres curvas cinéticas de hidrogenación, obtenidas sin un proceso previo de activación, a presión de 2 MPa de H_2 y temperaturas de 90 y 140 ºC, y a temperatura de 90 ºC y presión de 1 MPa H_2.

(a)



(b)

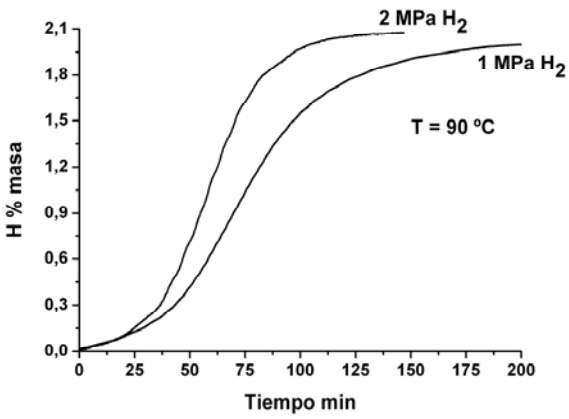


Figura 8. Curvas cinéticas de hidrogenación de la aleación amorfa sin activar obtenidas a: (a) presión constante de 2 MPa H_2 y temperaturas de 90 y 140 ºC (b) con temperatura constante de 90 ºC y presiones de 1 y 2 MPa H_2.

Con el objetivo de determinar las fases existentes posterior al proceso de hidrogenación, todas las muestras fueron sometidas a DRX. Basado en el análisis de la Figura 9, la cual presenta un difractograma tipo de una muestra amorfa hidrogenada, se puede concluir que no se detecta la presencia de ninguna fase cristalina, a nivel de DRX, luego del proceso de hidrogenación; sólo se verifica un desplazamiento del halo de mayor

intensidad del amorfo hacia ángulos 2θ menores y un incremento de la intensidad del primer halo de difracción.

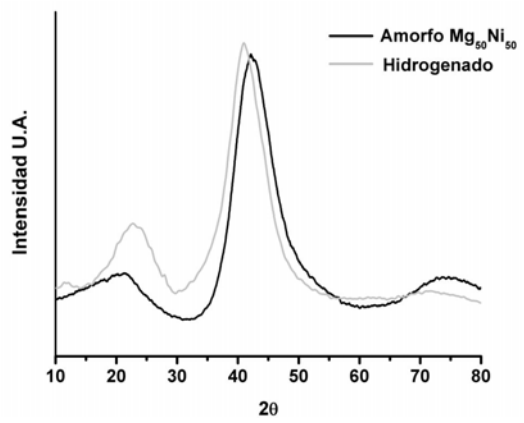


Figura 9. Comparación entre los difractograma de RX obtenido de una muestra amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ antes y luego de ser hidrogenada a 140 ºC y 2 MPa de H_2.

Como se puede observar en la Figura 10 donde se presenta las líneas de mayor intensidad de difracción de la fase monoclínica del Mg_2NiH_4, la variación de la posición angular e intensidad de los halos de difracción del material hidrogenado, puede estar relacionada con una posible hidruración a "Mg_2NiH_4" de las zonas nanocristalinas de Mg_2Ni detectados por MET, sumado a un reordenamiento atómico de corto alcance, dentro de los sectores amorfos de la muestra, hacia la estructura de equilibrio estable, "Mg_2NiH_4", producto de la interacción del hidrógeno con lo átomos de Mg y Ni.

El que no haya sido necesario un proceso de activación para promover la absorción de hidrógeno a tan bajas temperaturas, se encontraría relacionado con la existencia de Ni libre, en el seno de la aleación amorfa y en una capa muy cercana a la superficie, producto de la oxidación del Mg [23], [32], el cual catalizaría el ingreso de hidrogeno a la aleación [33]-[34]].

En cuanto a la concentración máxima de hidrógeno alcanzada, ésta se encuentra cercana al 2,00 % en masa, valor que está dentro del rango de concentraciones reportadas en bibliografía (1,85 - 2,20 % masa) para éste material [35]-[38].

En la Figura 8 se aprecia además, que a una temperatura de 90 ºC, un aumento de presión de 1 a 2 MPa, no presenta efecto práctico sobre la concentración máxima de hidrógeno absorbido, lo cual se debe, como veremos más adelante, a que a esta temperatura la presión de saturación de hidrógeno del material amorfo se encuentre cercana a los 0,6 MPa H_2 (Figura 11).

Por otro lado, se establece que un aumento de la temperatura de 90 a 140 ºC, a una presión constante de 2 MPa, produce una disminución efectiva de la concentración de hidrógeno disuelto en la aleación, lo cual se puede entender considerando el incremento de la componente entrópica, "ΔST", con la temperatura.

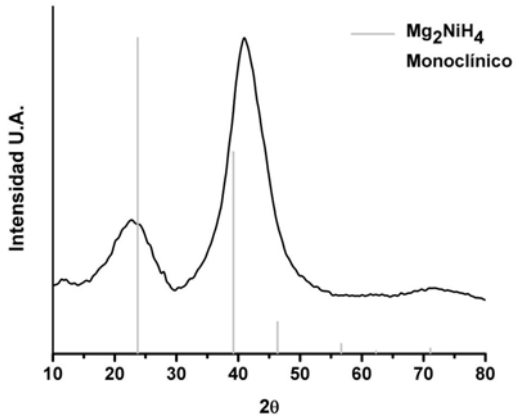


Figura 10. Difractograma de RX obtenido de una muestra amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ hidrogenada, donde se presentan las líneas de mayor intensidad de difracción de la fase monoclínica del Mg_2NiH_4.

En relación a la cinética, se observa que al inicio de todas las curvas presentadas en la Figura 8, existe un tiempo donde la velocidad de absorción de hidrógeno es relativamente lenta. Este tiempo, muestra ser más sensible al aumento de la temperatura que al aumento de la presión, y no correspondería a un proceso de incubación de una fase hidruro, debido a que en los difractogramas de las muestras hidrogenadas, Figura 9, no se observa presencia de una fase cristalina masiva.

Considerando lo expuesto anteriormente, se plantea que el proceso que está limitando la hidrogenación en este intervalo de tiempo, es térmicamente activado y se encontraría relacionado con algún

proceso vinculado a la capa de óxido superficial.

En cuanto al efecto de la presión y temperatura sobre la cinética de hidrogenación, se determinó que ambas variables se encuentran directamente relacionadas con ésta, siendo la velocidad de reacción mucho más sensible al efecto de la variación de la temperatura.

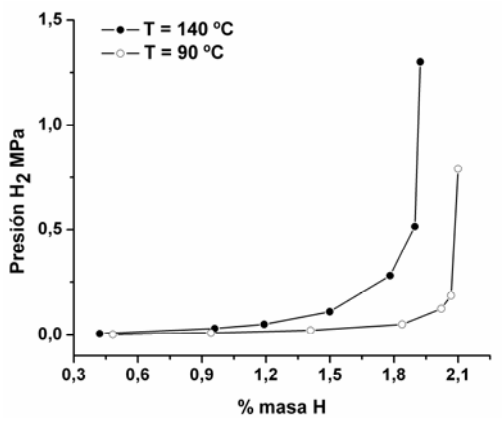
Se construyeron las curvas PCT para el proceso de hidrogenación de la aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ a una temperatura de 90 ºC y 140 ºC, con el objeto de evaluar la aplicabilidad del modelo de Kirchheim *et al*. [13]-[15].

En este sentido, la Figura 11 presenta las curvas PCT obtenidas utilizando un equipo volumétrico Sievert perteneciente a al Universidad de Santiago de Chile. En ellas se puede apreciar claramente que no existe una presión de equilibrio estable entre el amorfo, la solución sólida hidrógeno-amorfo y el hidrógeno gaseoso, lo cual se encuentra en acuerdo a lo establecido en bibliografía por Han *et al.* [27] y Mokbli *et al.* [21].

Es importante destacar que los datos presentados en la Figura 11 (a) presentan una precisión de ± 0,007 MPa lo que se traduce en una precisión de ± 0,05 % en masa de H. Considerando lo anterior, en relación a la concentración máxima de hidrógeno que el material puede almacenar, se establece que esta disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual se puede entender, como se mencionó anteriormente, considerando el aumento de la componente entrópica con el aumento de temperatura.

Según la teoría propuesta por Kirchheim *et al.* [13]-[15], al graficar "$\Delta\mu\ H_2$" versus la función "$\pm\, erf^{-1}|2c - 1|$", la intersección con el eje "y" de la recta resultante será igual a la desviación estándar de la función gaussina que representa la distribución de energía de los sitios ocupados por el hidrógeno en el material amorfo, "σ", mientras que la pendiente, será igual a la media de esta función, "G_o".

(a)



(b)

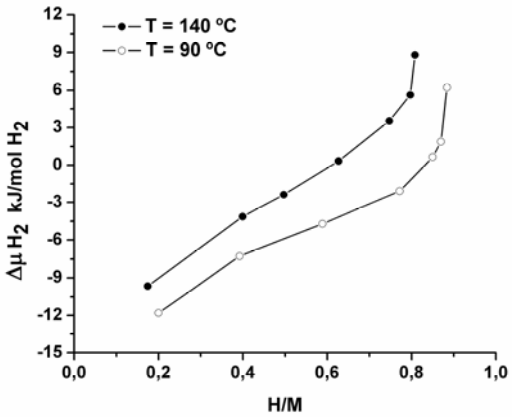
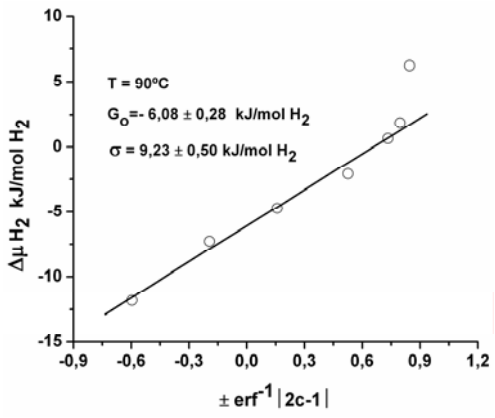


Figura 11. Curvas PCT a temperaturas de 140 ºC y 90 ºC para el proceso de hidrogenación de una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ (a) en función de la presión de equilibrio metaestable de H2 y % en masa y (b) en función de Δμ H2 y la concentración atómica de H.

Los ajustes de Kirchheim aplicados a las curvas PCT obtenidas a 90 y 140 ºC, pueden ser apreciados en la Figura 12. Del análisis de estas gráficas se establece que los datos obtenidos experimentalmente, se ajustan en buena manera a una línea recta, salvo a "$\Delta\mu\ H_2$" mayores al potencial de saturación con hidrógeno de la aleación.

(a)



(b)

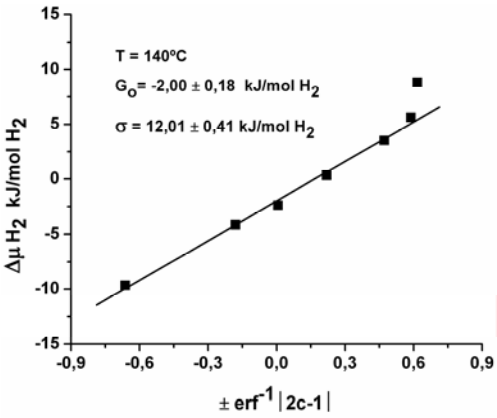


Figura 12. Ajuste según el modelo de Kirchheim *et al.* [13]-[15], de las curvas isotérmica PCT presentadas en la Figura 11.

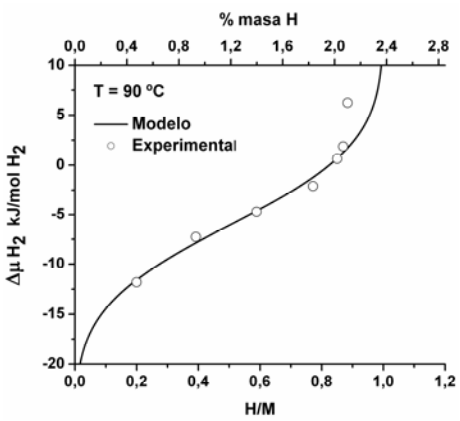
Una vez determinado los parámetros "G_o" y "σ", para el proceso de hidrogenación a 90 y 140 ºC, fue posible modelar las curvas isotérmicas PCT, (Figura 13).

Del análisis de los resultados obtenidos, se concluye que el modelo de Kirchheim *et al.* [13]-[15], representa en buena forma la relación existente entre la presión de equilibrio metaestable de H_2 y la concentración de hidrógeno disuelto en el amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$.

El estudio de la deshidrogenación de las muestras amorfa hidrogenada se realizó mediante TG y CDB. En este sentido, la Figura 14 (a) presenta la curva termogravimétrica de deshidrogenación obtenida al calentar a una velocidad de 5 ºC/min, hasta una temperatura de 350 ºC, una solución amorfa hidrogenada.

Se corrobora que la muestra es capaz de absorber cerca de 1,9 % en masa de H y que el proceso de deshidrogenación comienza a una temperatura que bordea los 110 ºC, lo cual se encuentra en acuerdo a lo reportado en bibliografía [36].

(a)



(b)

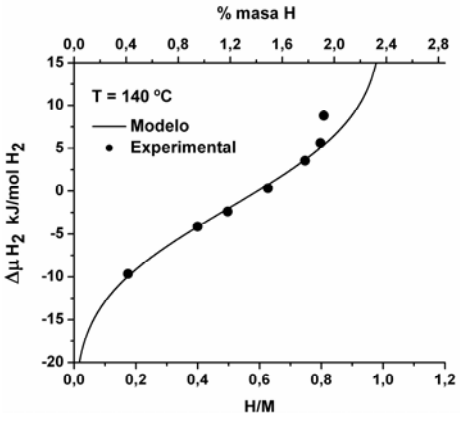
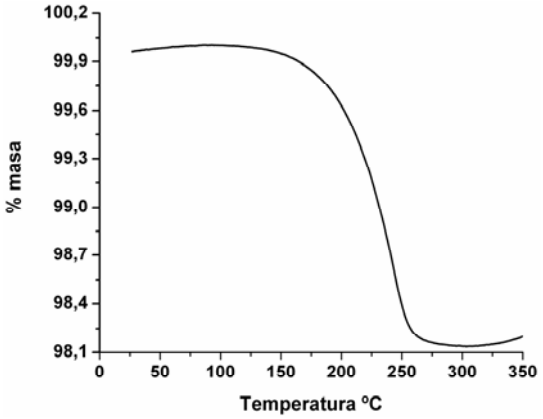


Figura 13. Comparación de la curvas isotérmicas PCT experimentales y obtenidas mediante el modelo de Kirchheim *et al.* [13]-[15] (a) temperatura de 90 ºC (b) temperatura de 140 ºC.

Por otro lado, como puede apreciarse en la Figura 14 (b), el proceso de deshidrogenación de una solución amorfa, no se restringe a una temperatura determinada, como en el caso de los hidruros cristalinos, si no más bien se produce en un amplio rango de temperaturas, que en el presente caso va desde los 110 ºC hasta los 300 ºC, lo cual es evidencia de que el átomo de hidrógeno en solución en el material amorfo, se encuentra en diferentes estados de energía.

(a)



(b)

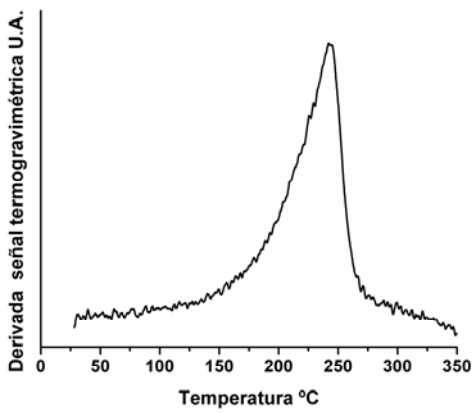


Figura 14. (a) Curva termogravimétrica obtenida al calentar a una velocidad de 5 ºC/min una muestra amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ hidrogenada (b) derivada de la curva presentada en (a).

La cinética del proceso de deshidrogenación fue estudiada mediante el modelo de Kissinger [39]. De este modo, una serie de muestras amorfas hidrogenadas, fueron calentadas en un equipo calorimétrico SDT 2960, TA Instruments, con velocidades de: 5, 10, 15 y 20 ºC/min, bajo flujo de N_2 (130 ml/min). Las curvas obtenidas pueden ser apreciadas en la Figura 15.

Observando las curvas de calorimetría, se puede establecer que el proceso de deshidrogenación es térmicamente activado, ya que a medida que se incrementar la velocidad de calentamiento las reacciones se desplazan a mayores temperaturas [40].

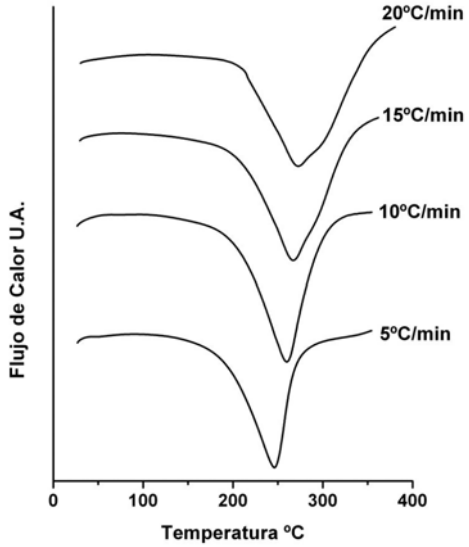


Figura 15. Curvas calorimétricas obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento para el proceso de deshidrogenación de la aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$.

A partir de la Figura 15, las temperaturas de máxima velocidad de reacción fueron medidas, los resultados se presentan en la Tabla 1.

Los cálculos y resultados de la aplicación del criterio de Kissinger se presentan en la Figura 16. De esta forma la energía de activación aparente promedio para el proceso de deshidrogenación de la aleación amorfa es de 110,73 ± 5,99 kJ/mol.

Tabla 1. Datos obtenidos a partir de las curvas calorimétricas de la deshidrogenación de la solución amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$.

β ºC/min	T_P K	$\ln(\beta/T_P^2)$	$1000/T_P$
5	517	-10,89	1,926
10	533	-10,25	1,876
15	542	-9,88	1,845
20	546	-9,61	1,832

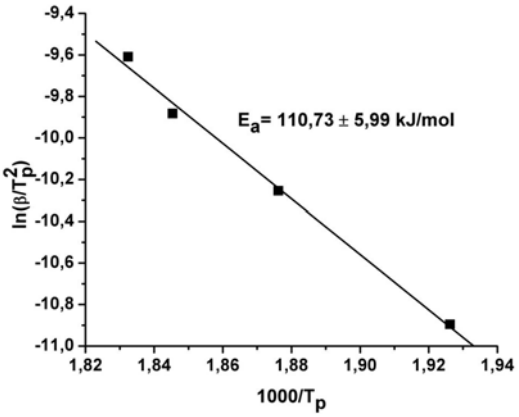


Figura 16. Gráfico de Kissinger para el proceso de deshidrogenación de una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ hidrogenada.

4. CONCLUSIONES

1. Es posible obtener una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ evaluada a través de DRX, mediante AM de una mezcla equiatómica de polvos de Ni y granallas de Mg, utilizando un molino SPEX 8000D, bajo las condiciones experimentales ensayadas.
2. Los polvos amorfos producidos se encuentran formados por zonas nanocristalinas, presumiblemente de Mg_2Ni, $MgNi_2$ y Ni embebidas en una matriz amorfa.
3. Se determinó que la transformación térmicamente inducida del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$, hacia los compuestos de equilibrio estables, ocurre en dos etapas: a temperaturas cercanas a 350 ºC, aparece el Mg_2Ni, mientras que a temperaturas cercanas a los 450 ºC lo hace el $MgNi_2$.
4. Es posible hidrogenar la aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$, a una temperatura de 90 ºC y presión de 2 MPa de H_2, sin un proceso de activación previa, alcanzando una concentración máxima de 2,00 % en masa de H, sin causar su transformación a las fases de equilibrio estable.
5. Se estableció que el proceso de hidrogenación del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ es térmicamente activado.
6. El modelo de Kirchheim *et al.*, puede ser aplicado para modelar en forma satisfactoria las curvas PCT de hidrogenación del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ producido mediante AM.
7. La energía aparente activación para el proceso de deshidrogenación de la aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ calculada mediante el método de Kissinger fue de 113 kJ/mol MgNi.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), por financiar los estudios de postgrado de Danny Guzmán Méndez, al proyecto FONDECYT 1070085 por financiar esta investigación y al laboratorio de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid por su colaboración.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] Ritter J, Ebner A, Wang J, Zidan R, Materials Today. 2003:18-23.

[2] Conte M, Prosini P, Passerini S, Mat. Sci. Eng. B. 2004; 108: 2-8.

[3] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO, J. Alloys Compd. 1999; 288: 217-225.

[4] Bogdanovíc B, Ritter A, Spliethoff B, Angew. Chem. 1990; 29: 223-328.

[5] Wang P, Zhang H, Ding B, Hu Z, J. Alloys Compd. 2000;313: 209-213.

[6] http://hydpark.ca.sandia.gov/PropertiesFrame.html

[7] Reilly J, Wiseall R, Inorg. Chem. 1968; 7: 2254-2256.

[8] Eisenberg F, Zagnoli D, Sheridan III J, J. Less-Comon Met, 1980; 74: 323-331.

[9] Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen JO, J. Alloys Comp. 1995; 217: 245-249.

[10] Lin J., Perng T., Acta Metall. Mater. 1991; 39: 1101-1109.

[11] Herrmann A, Schimmele L, Mössinger J, Hirscher M, Kronmüller H, Appl. Phys. A., 2001; 72: 197-208.

[12] Fernández J, Sánchez C, J. Alloys Comp. 2002; 340: 189-198.

[13] Kirchheim R, Sommer F, Schluckebier G, Acta Metall. 1982; 30: 1059-1068.

[14] Kirchheim R, Acta Metall. 1982; 30: 1069-1078.

[15] Kirchheim R, Mütschele T, Kieninger W, Mat. Sci. Eng. 1988; 99: 457-462.

[16] Liu W, Wu H, Lei Y, Wang Q, Wu J, J. Alloys Compd. 1997; 252: 234-237.

[17] Ji S, Sun J, Yu Z, Hei Z, Yan L, Int. J.

Hydrogen Energ. 1999; 24: 59–63.

[18] Varin R, Czujko T, Mizera J, J. Alloys Compd., 2003; 350: 332–339.

[19] Aydinbeyli N, Celik O, Gasan H, Aybar K, Int. J. Hydrogen Energ. 2006; 31: 2266-2273.

[20] Rouggeri S, Lenain C, Roue L, Liang G, Huot J, Schulz R, J. Alloys Compd. 2002; 339: 195–201.

[21] Mokbli S, Abdellaoui M, Zarrouk H, Latroche M, Percherón Guégan A, J. Alloys Compd. 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.05.073

[22] Lenain C, Aymard L, Tarascon JM, J. Solid State Electr. 1998; 2: 285-290.

[23] Zhang S, Hara Y, Morikawa T, Inoue H, Iwakura C, J. Alloys Compd. 1999; 293-295: 552-555.

[24] D. Guzmán, S. Ordoñez, D. Serafini, P. Rojas, O. Bustos, J. Alloys Compd. (2008) doi:10.1016/j.jallcom.2008.03.130

[25] Suryanarayana C, *Mechanical Alloying and Milling*, New York (USA.), 2004, p. 105.

[26] Yamamoto K, Orimo S, Fujii H, Kitano Y, J. Alloys Compd. 1999; 293-295: 546-551.

[27] Han S, Lee P, Lee J, Züttel A, Schlapbach L, J. Alloys Compd. 2000; 306: 219-226.

[28] Pustková P, Zmrhalová Z, Málek J, Thermochim. Acta. 2007; 466: 13-21.

[29] Reynoso VCS, Yukimitu K, Nagami T, Carvalho CL, Moraes JCS, Araújo EB, J. Phys. Chem. Solids. 2003; 64: 27-30.

[30] Suñol J, González A, Escoda A, J. Mater. Sci., 2004; 39: 5147-5150.

[31] González A, Suñol J, Bonastre J, Escoda L, Caleya J, J. Thermal. Anal. Calorim. 2005; 80: 253-256.

[32] Zhang S, Yorimitsu K, Nohara S, Morikawa T, Inoue H, Iwakura C, , J. Alloys Compd. 1998; 270: 123-126.

[33] Hanada N, Ichikawa T, Fujji H, J. Phys. Chem. B. 2005; 109: 7188-7194.

[34] Itoh H, Yoshinari O, Tanaka K, J. Alloys Compd. 1995; 231: 483-487.

[35] Iwakura C, Nohara S, Zhang SG, Inoue H, J. Alloys Compd. 1999; 285: 246-249.

[36] Orimo S, Fujii H, Appl. Phys. A. 2001; 72: 167-186.

[37] Orimo S, Fujji H, Intermetallics. 1999; 6: 185-192.

[38] Orimo S, Fujji H, Int. J. Hydrogen Energ. 1999; 24: 933-937.

[39] Kissinger H, Anal. Chem. 1957; 29: 1702-1706.

[40] El Souaidi M. Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de aleaciones del sistema Sb_2Se_3-$GeSe_2$, Tesis Doctoral en Física. Barcelona (España): Universidad Autónoma de Barcelona, 1998.