

## RESUMEN

En este trabajo se presenta las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno en  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  obtenidas por fusión de arco eléctrico, seguida de molienda mecánica de alta energía. Se obtuvieron fases nanocristalinas basadas en la estructura del FeTi después de 4 y 5h de molienda. Los polvos molidos por 5h fueron hidrurados a diferentes ciclos a 75 y 100 °C, bajo presiones de hidrógeno en el intervalo de 0.2-4.0 MPa. La pérdida de masa de los polvos hidrurados durante los análisis termogravimétricos esta asociada con la liberación del hidrógeno. Las cantidades máximas de hidrógeno liberado fue de 0.476 y 1.80 % peso, para muestras de  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  hidruradas por tiempos de 1 y 0.5h a 100 °C, bajo presión de 1.5 y 0.8 MPa respectivamente. Después de tres ciclos de absorción-desorción de  $\text{H}_2$  en la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  a 100 °C y 3 MPa durante 4h, mejoró la liberación de hidrógeno a 0.80 % peso. Con cinco ciclos de hidruración en el composito  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  a 100 °C y 0.8 MPa, se observa que la muestra alcanzó una liberación máxima de 1.65 % en peso de  $\text{H}_2$ . Polvos hidrurados de  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  a 100 °C y 0.8 MPa durante 30 min, se estudio la pérdida de masa de  $\text{H}_2$  en función del tiempo. Se observa en la curva termogravimétrica que se alcanzó el tiempo de equilibrio en 35 min, con un contenido máximo de hidrógeno liberado del 2.05 % en peso, cuando la muestra fue calentada a 200 °C. Se observa un comportamiento similar en función del tiempo, con el análisis de desorción a temperatura programada, la liberación de  $\text{H}_2$  cuando la muestra fue desorbida a 200 °C. En base a los resultados experimentales se concluye que el composito  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  tiene mejores propiedades de absorción de hidrógeno con respecto a la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ . El efecto del níquel dispersado en la matriz del intermetálico FeTi actuó como centro catalítico para disociar la molécula de hidrogeno y favoreció los procesos de absorción-desorción de hidrógeno sin requerir ningún tratamiento de activación.

## INTRODUCCIÓN

El hidrógeno, por su alta eficiencia energética y la no emisión de contaminantes es considerado como el combustible del futuro. También, ha sido considerado por la industria de la transportación, como el combustible ideal para su uso como fuente de energía limpia, esto se ve reflejado en los vehículos denominados “cero emisión de contaminantes” para un futuro próximo. Algunas de las aplicaciones del hidrógeno en forma de hidruro metálico son utilizados como sistemas electroquímicos, en las baterías se obtiene almacenamiento de energía en forma química fácilmente recuperable como electricidad. Por ejemplo la batería de Ni-MH, son empleados en dispositivos electrónicos tales como teléfonos celulares, computadoras portátiles y videocámaras. La aplicación del hidrógeno en la industria automotriz se lleva a cabo mediante la fabricación de las celdas de combustible. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que generan electricidad y calor combinando hidrógeno y oxígeno sin producir ninguna combustión. Sin embargo, el principal problema que enfrenta hoy el desarrollo de la tecnología del hidrógeno es la necesidad de encontrar una forma segura y económicamente rentable de almacenarlo. Actualmente, en la mayoría de los casos, el hidrógeno es almacenado como un gas comprimido o líquido criogénico, estos procesos son poco prácticos que conllevan a tener ciertos riesgos de seguridad y representan altos costos en el almacenaje del mismo <sup>[1,2]</sup>. Por tal razón, hoy en día las investigaciones en esta área se han investigado varias alternativas en este problema, una de ellas es de almacenar el hidrógeno en una aleación o compuesto intermetálico en forma de hidruro metálico. Las características que deben tener estos compuestos son: alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, buena cinética de absorción-desorción, condiciones suaves de reacción en lo que se refiere a presión y temperatura (próximas al ambiente), baja degradación por ciclado de carga-descarga y bajo costo. De los diferentes compuestos que recientemente se han estudiado, los hidruros metálicos han recibido especial atención, debido principalmente al gran potencial que presentan como medio de almacenamiento de hidrógeno. Actualmente son estudiados con gran interés los sistemas del tipo  $AB(TiFe)$ ,  $AB_5(LaNi_5)$ ,  $A_2B(Mg_2Ni)$  y  $AB_2(ErFe_2)$  entre otros, todos ellos absorben elevadas cantidades de hidrógeno en forma reversible. El elemento A normalmente es una tierra rara o un metal alcalino y tiende a formar un hidruro estable. El elemento B suele ser un metal de transición y sólo forma hidruros inestables. Cuando la solución sólida está formada por metales o uno de los componentes es metal y se conservan las propiedades metálicas se

denomina aleación. La estructura de las soluciones sólidas sobre la base de uno de los constituyentes de la aleación es tal, que en la red del metal base o solvente, de alguna forma entran los átomos de la sustancia soluto. De los hidruros metálicos, la aleación FeTi es considerada como uno de los materiales más prometedores para el almacenamiento y transportación de hidrógeno, debido a la gran estabilidad que presenta después de haberlo sometido a varios ciclos de absorción-desorción. Como se reporta en la literatura la aleación FeTi no absorbe hidrógeno normalmente y tiene que ser activado antes de la hidrogenación <sup>[3,4]</sup>.

En este trabajo se presentan los resultados de la obtención de los intermetálicos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  por los métodos de arco eléctrico y molienda mecánica, así como su caracterización microestructural. Las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno y las mediciones de temperatura, presión, tiempo y ciclado para determinar condiciones óptimas de hidruración se utilizó un micro-reactor de hidrogenación Parr. Las propiedades de desorción de hidrógeno de determino por pérdida de masa mediante análisis termogravimétrico y desorción a temperatura programada. La tesis se divide en cuatro capítulos; el capítulo 1 contiene fundamentos teóricos: sistema Ti-Fe, Ti-Fe-Ni, métodos de obtención, sistemas de almacenamiento de hidrógeno, termodinámica del sistema metal-hidrogeno, tipos de hidruros y sus aplicaciones. El capítulo 2 se describe la metodología utilizada para la preparación, y los procesos de absorción-desorción de hidrógeno en los intermetálicos; así como su caracterización. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos de las técnicas empleadas, así como su discusión de los mismos. Finalmente se muestran las conclusiones de este trabajo.

# CAPÍTULO 1

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En el presente capítulo se describe de manera general el sistema Ti-Fe y Fe-Ni-Ti y sus propiedades de absorción de hidrógeno, el método de fusión de arco eléctrico, el proceso de molienda mecánica, las principales características microestructurales que presenta el material obtenido por molienda mecánica y su influencia del Ni en las propiedades de absorción-desorción de hidrógeno de este intermetálico TiFe. También se incluye lo más relevante de los compuestos intermetálicos reportado por otros autores.

### 1.1. SISTEMA Ti-Fe.

Los compuestos intermetálicos también conocidas como fases intermedias son una clase de materiales con propiedades interesantes para aplicaciones estructurales debido a las propiedades mecánicas que presentan. Sin embargo, la obtención y el tratamiento termomecánico tienen un gran interés por su alta resistencia y ductilidad limitada. Un compuesto intermetálico se puede definir como la combinación que resulta de mezclas homogéneas de dos o más metales fundidos. En el caso de una aleación binaria, por ejemplo, un compuesto intermetálico es una fase intermedia entre sus dos elementos constituyentes, con diferente estructura a la de ellos, por lo que también posee diferentes características, a la vez que mantiene propiedades de simetría o de orden. Los compuestos intermetálicos difieren notablemente de las denominadas aleaciones "convencionales" ya que estas últimas consisten básicamente en una solución sólida de dos o más elementos metálicos y, al no tener una fórmula química concreta, se expresan, generalmente, como una mezcla de fases, mediante porcentaje de sus elementos constituyentes <sup>[5,6]</sup>.

El diagrama binario del sistema Ti-Fe se muestra en la figura 1.1. Las principales fases son:  $\alpha$ Ti,  $\beta$ Ti, TiFe, TiFe<sub>2</sub>,  $\alpha$ Fe y  $\beta$ Fe. La fase TiFe, cristaliza en la estructura cúbica simple del tipo CsCl, el compuesto intermetálico se forma peritécticamente a 1317 °C. El intervalo máximo de composición de este compuesto intermetálico es de ~ 47.5 a 50.3 atómico de hierro ~ 1085 a 1317 °C. El Ti-Fe forma dos compuestos intermetálicos estables, el TiFe y TiFe<sub>2</sub> <sup>[7]</sup>. De los dos compuestos intermetálicos, el sistema TiFe es considerado como material de almacenamiento de hidrógeno, mientras que la fase TiFe<sub>2</sub> no absorbe hidrógeno, porque no hay solubilidad con el hidrógeno. Ha sido reportado que la aleación TiFe amorfa y nanocristalina, se puede obtener por

molienda mecánica de alta energía a partir de mezclas de polvos puros elementales de Ti y Fe o de compuestos intermetálicos TiFe, preparados por técnicas convencionales.

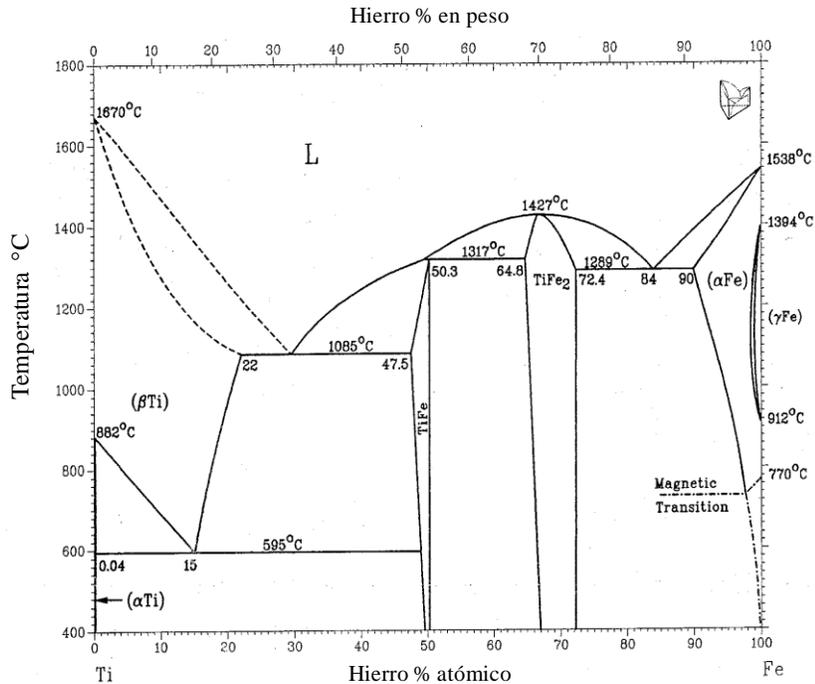


Figura 1.1. Diagrama de fase del sistema Ti-Fe [7].

Sin embargo es necesario activar el intermetálico TiFe antes de llevar a cabo el proceso de hidruración, el proceso de activación del intermetálico TiFe no es sencillo, ya que este implica calentamientos de 350-500 °C al vacío y subsecuentes recocidos en hidrógeno a presiones de 0.7-4.0 MPa, seguido de enfriamientos a temperatura ambiente. Finalmente el proceso de hidrogenación se lleva a cabo a temperatura ambiente y presiones altas, de 3.0-6.5 MPa. Cabe mencionar que el procedimiento de activación tiene que ser repetido varias veces para obtener isotermas de absorción reproducibles, como puede observarse el proceso de activación es complicado e implica un alto consumo de energía. Después de la activación el TiFe reacciona directamente y reversiblemente con el hidrógeno para formar dos hidruros ternarios: una ortorrómbica TiFeH (fase-β) y otra monoclinica TiFeH<sub>2</sub> (fase-γ) [8-17]. Para evitar el proceso de activación en el intermetálico Ti-Fe algunos autores han reportado que la adición de metales de

transición tales como Pd y Ni, durante el curso de la molienda en la aleación TiFe incrementa la capacidad de absorción de hidrógeno en polvos de TiFe amorfo y nanocristalino <sup>[18-19]</sup>. Otra de las aplicaciones de la aleación TiFe en tamaño nanométrico se ha utilizado como electrodo para baterías recargables también llamadas secundarias <sup>[20]</sup>.

## 1.2. SISTEMA Fe-Ni-Ti.

El sistema Fe-Ni-Ti fue revisado por K. P Gupta sobre la base de datos de equilibrio de fases disponible para la región  $Ti \leq 50$  % atómico <sup>[21]</sup>. Para discutir los nuevos resultados para el sistema ternario Fe-Ni-Ti, es necesario recapitular los datos binarios de los sistemas Fe-Ti y Ni-Ti a  $Ti > 50$  % atómico. El sistema Fe-Ti ya fue discutido anteriormente. En el sistema Ni-Ti existen tres fases intermedias:  $Ni_3Ti$ ,  $NiTi$  y  $NiTi_2$  (Fig. 1.2). Ambas fases de  $Ni_3Ti$  y  $NiTi$  funden congruentemente, y en la región  $>50$  % atómico de Ti, la fase  $Ni_2Ti$  forma peritéticamente,  $p_3: L + NiTi \leftrightarrow NiTi_2$  a  $984$  °C, y una reacción eutéctica  $e_5: L \leftrightarrow \beta Ti + NiTi_2$  ocurre a  $942$  °C. A temperaturas bajas, una reacción eutectoide  $e_6: \beta Ti \leftrightarrow NiTi_2 + \alpha Ti$  ocurre a  $765$  °C. El sistema FeNi se muestra en la figura 1.3.

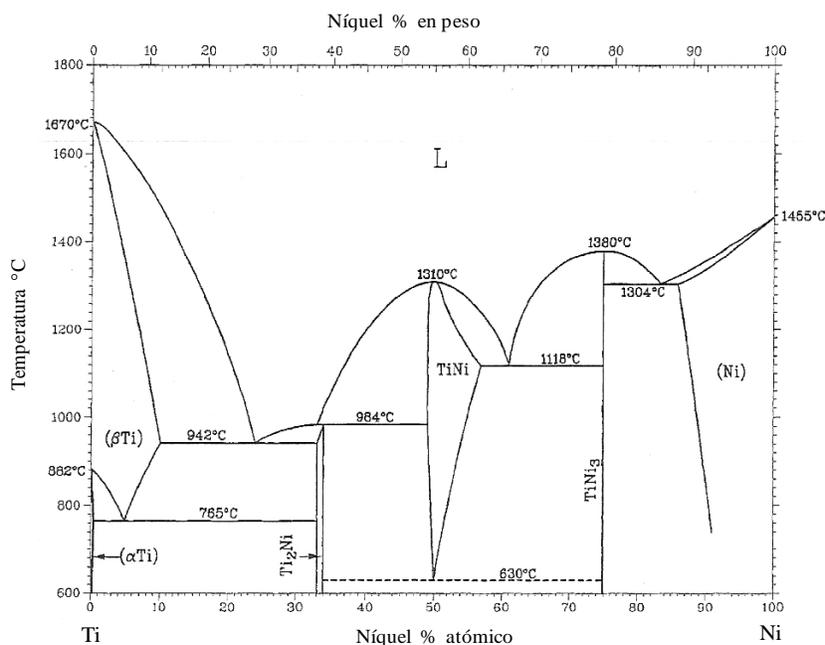


Figura 1.2. Diagrama de fase del sistema Ni-Ti <sup>[21]</sup>.

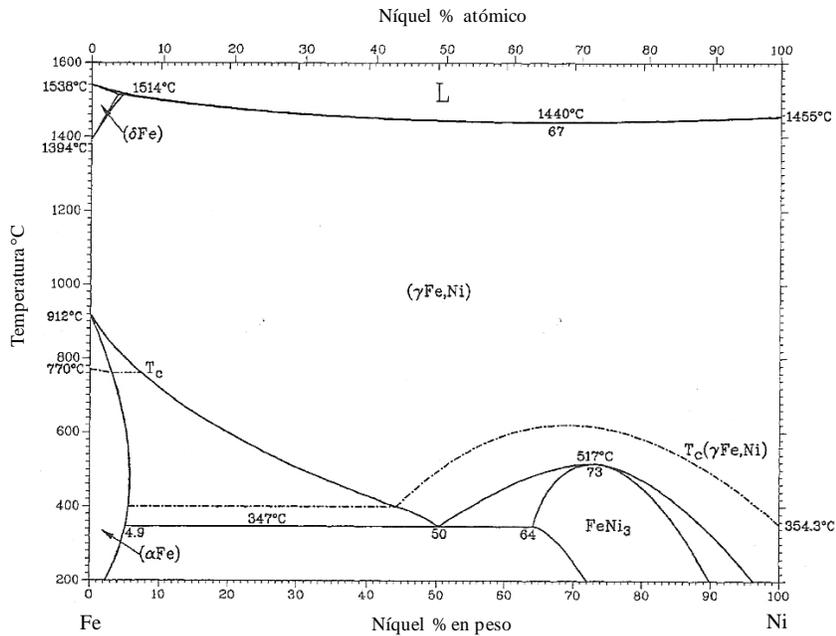


Figura 1.3. Diagrama de fase del sistema Fe-Ni [21].

Aleaciones de Fe-Ti, Ni-Ti y Fe-Ni-Ti que contienen >50 % atómico de Ti fueron fundidas bajo una atmósfera inerte en un horno de arco. Las aleaciones Fe-Ni-Ti fueron preparadas con variación de su composición de Ti a tres diferentes relaciones atómicas de Ni:Fe (1:3, 1:1 y 3:1). Las aleaciones en estado fundido como en estado recocido (800 °C/100h y luego a 600 °C/100h) fueron caracterizados por análisis de difracción de rayos X y análisis térmico. Tres isopletras parciales (Figs. 1.4, 1.5 y 1.6) fueron establecidas a lo largo de las tres líneas de relación constante de Ni:Fe. La isolénea de la figura 1.4 y 1.5, con Ni:Fe igual 1.3 y 1:1 respectivamente, muestra a temperaturas altas, tres fases de equilibrio de  $L + \beta \text{Ti} + (\text{Fe, Ni}) \text{Ti} (\beta_I)$ . La fase  $(\text{Fe, Ni}) \text{Ti} (\beta_I)$  es la solución sólida de FeTi y NiTi. Si en la región >50 % atómico de Ti, la  $L + \beta \text{Ti} + \beta_I$ , origina tres fases de equilibrio de la región eutéctica  $e_4$  en el sistema binario Fe-Ti, los resultados sugieren que las tres fases de equilibrio de la fase binaria Fe-Ti avanza hacia la fase binaria Ni-Ti como se incrementa el contenido de Ti en la aleación. A una relación Ni:Fe de 3:1 (Fig. 1.6), sin embargo hay cuatro fases de reacción de equilibrio  $U_3: L + \beta_I \leftrightarrow \beta \text{Ti} + \text{NiTi}_2 (\delta)$  fue reportado para ocurrir a 960 °C. La posibilidad de una reacción tipo-U a Ti >50 % atómico fue sugerido por Gupta [21]. A temperaturas bajas (< 800 °C), el equilibrio de fase en las isoléneas

es incompleta. Los datos significantes a temperaturas bajas son la presencia de cuatro fases de reacción  $U_4$ :  $\beta\text{Ti} + \delta \leftrightarrow \alpha\text{Ti} + \beta_1$  a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

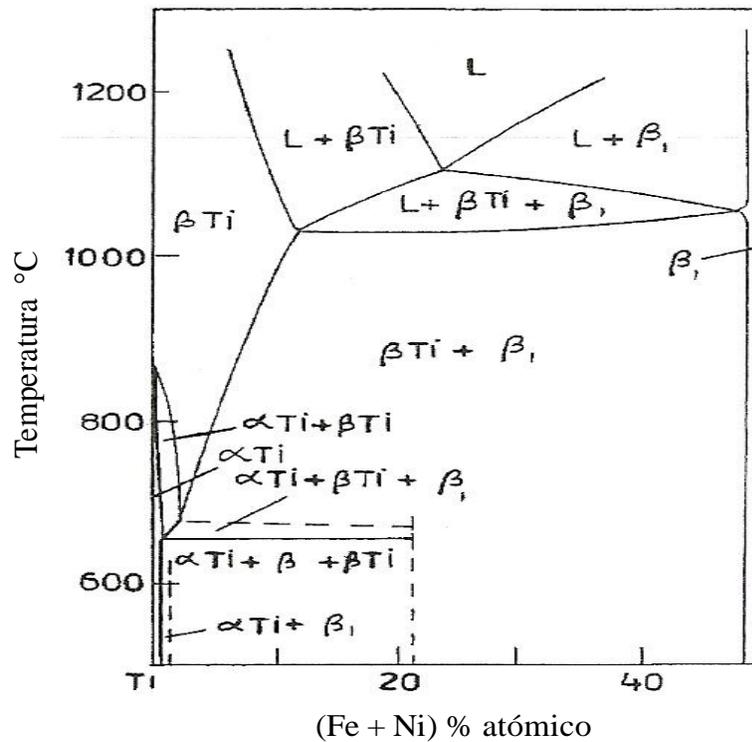


Figura 1.4. Isopleta parcial a la esquina Ti, del sistema Fe-Ni-Ti a lo largo de una línea constante Ni:Fe de relación atómica 1:3<sup>[22]</sup>.

Los límites de dos o tres regiones de fases, dado en líneas punteadas, posiblemente indican que puede ser esperado pero puede ser considerado tentativamente. Sobre la base de las tres isolíneas ha dado un diagrama de proyección líquido o sólido y un esquema de reacción, son mostradas en la figura 1.7 y 1.8 respectivamente. El esquema de reacción es consistente con los datos de la isolínea y muestra la  $U_3$  ocurren cuatro fases de reacción por la interacción de las tres fases de reacción  $L + \leftrightarrow \beta\text{Ti} + \beta_1 + (e_4)$  y  $L + \beta_1 \leftrightarrow \delta (P_3)$  originario de los sistemas binarios Fe-Ti y Ni-Ti respectivamente.

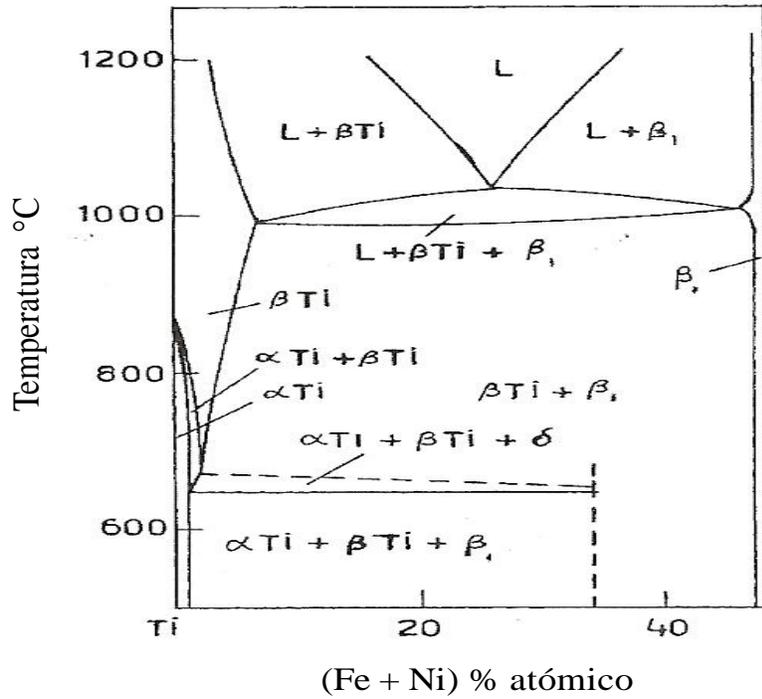


Figura 1.5. Isopleta parcial a la esquina Ti, del sistema Fe-Ni-Ti a lo largo de una línea constante Ni:Fe de relación atómica 1:1 <sup>[22]</sup>.

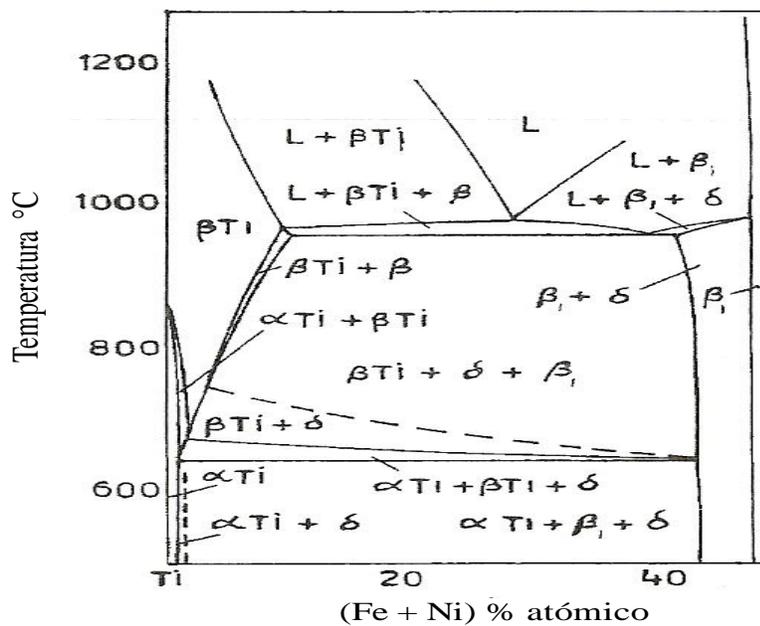


Figura 1.6. Isopleta parcial a la esquina Ti, del sistema Fe-Ni-Ti a lo largo de una línea constante Ni:Fe de relación atómica 3:1 <sup>[22]</sup>.

El resultado de las tres fases de equilibrio  $L + \beta\text{Ti} + \delta$  termina a la reacción eutéctica  $e_5$  a el límite del sistema Ni-Ti. El diagrama de proyección (Fig. 1.7), sin embargo, no está totalmente de acuerdo con la isolínea dada en la figura 1.6. El punto A en la figura 1.7 es mostrada en la línea de Ni:Fe igual a 1:1. Pero en la isolínea de la figura 1.6, unas dos regiones de fase  $\beta\text{Ti} + \beta_I$  fue identificado a temperaturas ligeramente elevadas las cuatro fases de reacción a temperatura de 960 °C. En orden en la región  $\beta\text{Ti} + \beta_I$  puede ser realizada en la isolínea de la figura 1.6, esto es necesario el punto A es ligeramente en la línea de Ni:Fe igual 3:1 (contenido alto de Ni) con las líneas cruzadas de la región  $\beta\text{Ti} + \beta_I$ . Un diagrama de proyección modificado se muestra en la figura 1.8. A bajas temperaturas, tres fases de equilibrio,  $\beta\text{Ti} + \beta_I + \delta$ , surge de la reacción  $U_3$ ,  $L + \beta_I \leftrightarrow \beta\text{Ti} + \delta$ , el cual las tres fases de equilibrio,  $\beta\text{Ti} + \alpha\text{Ti} + \delta$ , originario del sistema binario Ni-Ti a través de la reacción eutectoide  $e_6$ :  $\beta\text{Ti} = \delta + \alpha\text{Ti}$ . Estas dos fases interactúan para producir cuatro fases de reacción invariante  $U_4$ :  $\beta\text{Ti} + \delta \leftrightarrow \alpha\text{Ti} + \beta_I$ . Bajo esta variante, una región de tres fases,  $\alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti} + \beta_I$ , desarrolla para terminar a la reacción eutectoide  $e_7$  en el sistema binario Fe-Ti <sup>[23]</sup>.

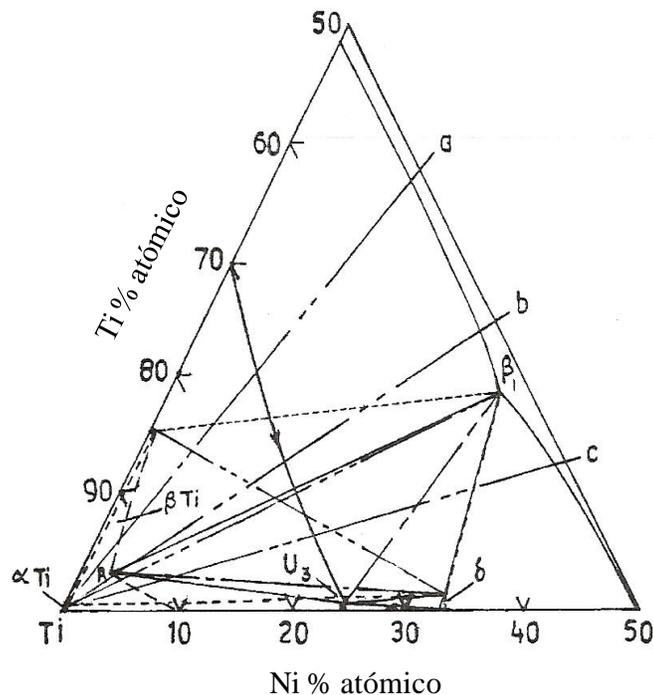


Figura 1.7. Proyección líquida parcial a la esquina Ti, del sistema Fe-Ni-Ti construido en base de las tres isolíneas a lo largo de líneas  $a$  (Ni:Fe = 1:3),  $b$  (Ni:Fe = 1:1) y  $c$  (Ni:Fe = 3:1) <sup>[22]</sup>.

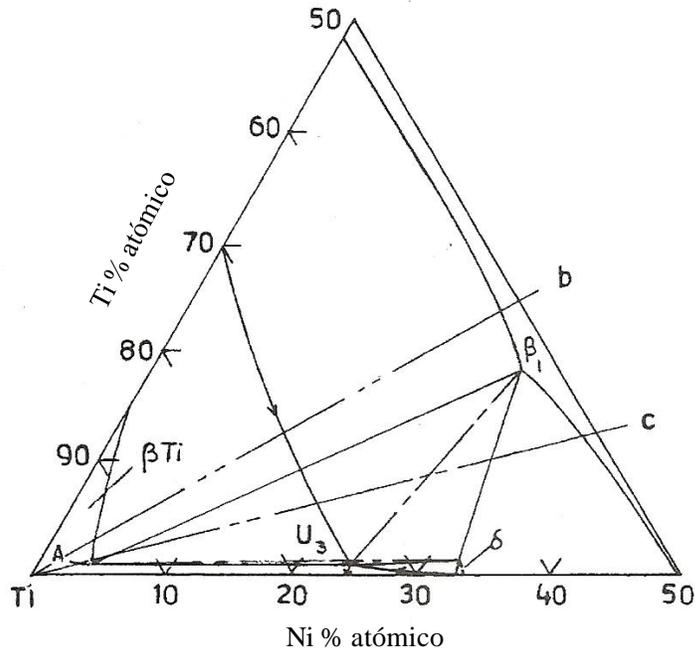


Figura 1.8. Proyección líquida probable modificada (esquemática) dibujada en base a las figuras 1.3 y 1.4.

### 1.3. MÉTODO DE FUSIÓN POR ARCO ELÉCTRICO.

Los hornos de arco eléctrico son los más versátiles, se utilizó el primer horno en 1900 para la fabricación de acero. No solamente puede proporcionarse altas temperaturas, hasta 4000 °C, sino que también puede controlarse eléctricamente la temperatura con un alto grado de precisión. Debido que durante la fusión no se emplea combustible alguno, no se introduce ningún tipo de impurezas. Al aplicarse la corriente eléctrica, la formación del arco entre los electrodos produce un calor intenso. Cuando la carga se ha derretido completamente, los elementos de la aleación se mezclan homogéneamente.

Los hornos de arco eléctrico se usan en operaciones de fusión, fundición y en electroquímica, existen dos tipos de diseños básicos: horno de arco directo e indirecto. Los hornos de arco directo mantienen entre la carga y los electrodos, haciendo a la carga una parte de los circuitos de potencia eléctrica. No únicamente se irradia calor a la carga, sino que la carga se calienta también directamente por el arco y la corriente que pasa a través de dicha carga. En el horno de arco indirecto se mantiene el arco entre dos electrodos e irradia calor a la carga. Existen todo tipo de hornos, que pueden variar en capacidad, intensidad de corriente, atmósfera inerte, etc. Los hornos

que se utilizan para las investigaciones científicas, son pequeños y trabajan cargas desde 0.5 a 20 g. Los hornos de arco eléctrico han cambiado notablemente en los últimos años, con mayor uso de la energía térmica con mayores fuentes de poder, utilizando corriente directa en lugar de corriente alterna. Como resultado, durante el proceso de la fusión ha disminuido los tiempos de ciclos de calentamiento, disminuyendo el uso de la energía eléctrica total, incrementando los volúmenes de los hornos. Con este tipo de equipos de arco eléctrico se pueden obtener compuestos intermetálicos homogéneos con una alta pureza <sup>[24,25]</sup>.

## **1.4. ALEACIÓN MECÁNICA Y MOLIENDA.**

### **1.4.1. Descripción general.**

La aleación mecánica (AM) es un proceso que involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante, además de que por esta técnica se obtienen aleaciones en el estado sólido. La aleación mecánica es normalmente una técnica de molienda usando bolas y el proceso en seco de alta energía y se ha empleado para producir una variedad de materiales comercialmente útiles y de interés científico. Además de que por esta técnica se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento micro estructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, en la cual ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.

El proceso de aleado mecánico fue desarrollado en los años 60's buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. Se han obtenido aleaciones base aluminio, titanio, silicio, molibdeno, níquel entre otros; incluyendo los intermetálicos del sistema Ni-Al, así como aleaciones binarias Al-Zr, Fe-Al o sistemas ternarios Al-Ti-Co.

La aleación mecánica ha mostrado hasta ahora ser capaz de obtener una gran variedad de aleaciones en fases de equilibrio y fuera de equilibrio, partiendo de mezclas elementales o de polvos prealeados. La síntesis de fases fuera de equilibrio incluye soluciones sólidas supersaturadas, fases metaestable cristalina y cuasicristalina, nanoestructuras y aleaciones amorfas. Los materiales cristalinos tienen muchos cristalitos orientados de diferente manera entre

sí, es decir, están todos unidos pero con diferentes orientaciones, a esos les llamamos materiales policristalinos y el tamaño de estos cristalitas influye notablemente en sus propiedades, las cuales pueden ser muy variadas. Por ejemplo, es típico en los metales que mientras más finos son estos cristalitas el material es más resistente mecánicamente, e inclusive puede ser más dúctil. En los materiales cerámicos, se puede dar el caso de que con un tamaño suficientemente fino, se pueda producir un cerámico transparente. Si aumenta el tamaño del cristal, el cerámico normalmente adquiere un *color* crema, que es lo típico que vemos; así, el tamaño de cristal influye en las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas.

Dos términos son comúnmente usados en la literatura para denotar los procesos de partículas de polvos en un molino de bolas de alta energía. Aleado Mecánico (AM): Describe el proceso cuando mezclas de polvos (de diferentes metales o aleaciones/compuestos) son molidos conjuntamente. El material transferido es mezclado en este proceso para obtener una aleación homogénea. Molienda mecánica (MM): Ocurre cuando se lleva a cabo la molienda de polvos de composición siempre estequiométrica, tales como metales puros, intermetálicos, polvos prealeados, donde la transferencia del material no es requerida para su homogenización.

Cuando se lleva a cabo la destrucción de los intermetálicos en intervalos de tiempos largos para producir otros intermetálicos desordenados o una fase amorfa ocurre el proceso referido como Desordenación Mecánica (DM). La desventaja de la MM/DM sobre AM es que los polvos son ya aleaciones y solamente se requiere una reducción de tamaño de partícula y/o otra transformación que puede ser inducida mecánicamente y el tiempo requerido para realizar el proceso es corto. Por ejemplo, la molienda mecánica requiere la mitad del tiempo requerido para la aleación mecánica para alcanzar el mismo efecto. Algunos investigadores han referido la MM como GM “Mechanical Grinding”.

#### **1.4.2. Proceso del aleado mecánico.**

Durante el proceso de aleado mecánico, las partículas de polvo son periódicamente atrapadas entre un choque de bolas y son plásticamente deformados. Esta característica se produce por la generación de un gran número de dislocaciones así como por otros defectos en la red. Además el choque de las bolas, causa fractura y soldadura en frío de las partículas elementales, formando interfaces limpias en la escala atómica.

Los componentes del proceso del aleado mecánico son las materias primas, equipos para la molienda mecánica y variables del proceso.

#### **1.4.2.1. Materias primas.**

Las materias primas usadas para la aleación mecánica, son polvos elementales de alta pureza, que tienen un tamaño de partícula de 1-200 $\mu$ m. Pero el tamaño de partícula del polvo no es muy crítico, excepto que éste debe ser menor que las bolas de molienda; esto es porque el tamaño de la partícula de polvo decrece exponencialmente con el tiempo y llega a valores pequeños de unas cuantas micras solo después de pocos minutos de molienda. Las materias primas caen dentro de las siguientes categorías: metales puros o polvos elementales (99.99 % de pureza), aleaciones maestras, polvos prealeados y compuestos refractarios. Ocasionalmente, los polvos metálicos son molidos con un medio líquido y esto es referido como una molienda húmeda; si no está implicado ningún medio líquido entonces el proceso es referido como una molienda en seco. La carga del polvo dentro del contenedor debe ser menos del 15% en volumen aproximadamente.

#### **1.4.2.2. Equipos para la molienda mecánica.**

Diferentes tipos de molinos de alta energía son usados para producir polvos aleados mecánicamente. Estos difieren en la capacidad, eficiencia de molienda y arreglos adicionales para el enfriamiento, calentamiento, etc. Una descripción detallada de cada uno de estos tres molinos y de como trabajan se enuncia a continuación:

##### **a) Molino vibratorio.**

Molinos vibratorios, tales como los molinos tipo Spex (fig. 1.9a). Estos molinos muelen cerca de 10 a 20 g en un determinado tiempo, son los más comúnmente utilizados para investigaciones de laboratorio. Estos molinos son fabricados por Spex CertPrep, Metuchen, NJ. La característica común de estos molinos es que tienen un contenedor donde se colocan los polvos constituyentes y el medio de molienda (bolas), asegurado por una abrazadera, que gira hacia adelante y hacia atrás a más de mil rpm. El contenedor es sacudido hacia adelante y hacia atrás y este movimiento se combina con los movimientos laterales de los extremos del vial, de modo que el contenedor forma una figura de un ocho o señales infinitas con los movimientos. Con cada oscilación del contenedor las bolas chocan contra las partículas del polvo y el extremo del vial, moliendo y mezclando la muestra. Debido a la amplitud (cerca

de 5 cm) y la velocidad (cerca de 1200 rpm) del movimiento del brazo agitador, las velocidades de las bolas son altas (del orden de 5 m/s) y consecuentemente la fuerza del impacto de las bolas es usualmente grande. Por lo tanto, estos molinos son considerados como variedad de alta energía. El diseño más reciente de los molinos tiene disposición para moler simultáneamente el polvo en dos contenedores para aumentar el rendimiento de procesamiento. Este equipo incorpora el enfriamiento forzado para permitir el tiempo de molienda extendido. Una variedad de materiales del contenedor están disponibles para los molinos tipo Spex y están incluidos los de acero templado, alúmina, carburo de tungsteno, zirconia, acero inoxidable, nitruro de silicio, ágata, plástico y de metacrilato. La figura 1.9b, muestra un ejemplo típico de un contenedor de carburo de tungsteno, una junta y bolas de acero para el molino Spex.

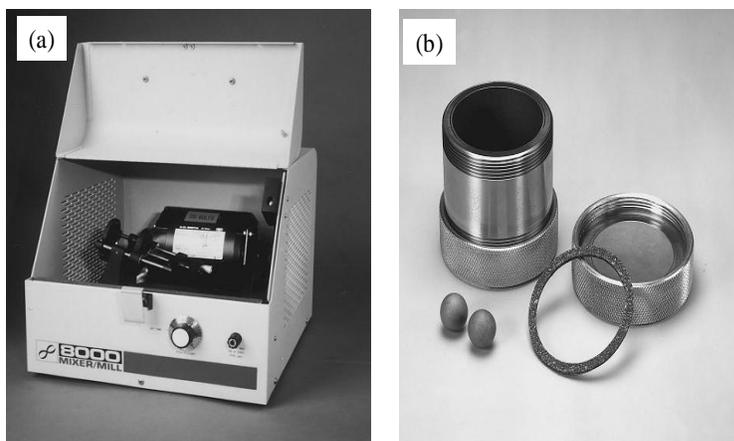


Figura 1.9. (a) mezclador/molino Spex 8000. (b) Sistema del contenedor del carburo de tungsteno que consiste de: contenedor, tapa, junta y bolas de acero. Cortesía de SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ <sup>[26]</sup>.

#### b) Molino de bolas planetario.

Otro molino común para llevar experimentos de AM es el molino de bolas planetario (referido como Pulverisette) en el cual unas pocas centenas de gramo del polvo pueden ser molidos a la vez (figura 1.10a). Éstos son fabricados por Fritsch GmbH en Alemania y vendidas por Gilson Co., en los E.E.U.U. y Canadá. El molino de bolas planetario debe su nombre al movimiento planetario de su vial. Éstos son arreglados en un soporte de disco giratorio y su mecanismo de arrastre hace que giren alrededor de su propio eje las bolas

junto con el polvo a moler. La fuerza centrífuga producida por la rotación del vial alrededor de su propio eje es producida por el soporte del disco giratorio; ambas actúan en el contenido del vial ocasionando que el material pueda ser molido por los medios de molienda. Entonces el vial y el disco soportado rotan en direcciones opuestas y la fuerza centrífuga alternativamente actúa hacia adentro y en direcciones opuestas. Esto causa que en la molienda las bolas giren por debajo de la pared del interior del vial- efecto de la fricción, junto con el material que está siendo molido y que los medios de molienda no se levanten y se muevan libremente a través de la cámara del interior del vial y choquen contra la pared interior del lado opuesto-efecto del impacto (figura 1.10b).

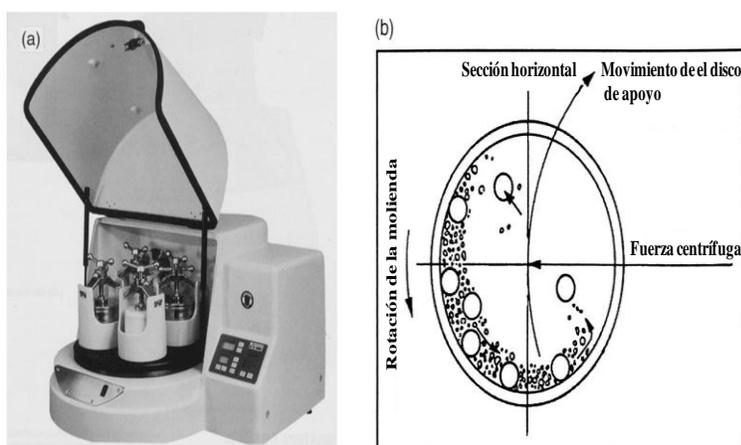


Figura 1.10. (a) Molino de bolas planetario. (b) Diagrama esquemático que representa el movimiento de la bola dentro del molino. Cortesía de Gilson Company, Inc., Worthington <sup>[26]</sup>.

### c) Molino atricionador.

Un molino de bolas convencional (Fig. 1.11a) consiste de un contenedor giratorio medio lleno con pequeñas bolas de acero inoxidable. Al momento en que el contenedor está girando las bolas golpean los polvos metálicos que están siendo molidos; el grado de molienda se incrementa con la velocidad de rotación. A altas velocidades, sin embargo la fuerza centrífuga que actúa sobre las bolas de acero excede la fuerza de la gravedad, y las bolas se fijan en las paredes del contenedor (Fig. 1.11b). Este tipo de molinos es vertical y tiene un eje central a lo largo del impulsor y rota a una velocidad superior a 250 rpm en un

contenedor estacionario. Dentro del contenedor las bolas son movidas, generando colisiones de alta energía entre las bolas de acero y la carga de polvo. Debido a la alta energía de rotación del eje, la capacidad es algo limitada. Este molino puede ser usado para procesar un volumen moderado de material oscilando entre  $3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  a  $3.8 \times 10^{-1} \text{ m}^3$  en tiempos de moliendas del orden de horas. El movimiento entre el eje central, bolas de acero y el contenedor puede causar contaminación de los polvos. Para reducir esta contaminación, los instrumentos de la molienda empleados pueden ser cubiertos por una capa del mismo material a ser molido. Como el contenedor es estacionario, este puede ser enfriado fácilmente con agua. Otro tipo de molino atricionador conocido como "Simoloyer" es horizontal. Este es un molino de bolas rotatorio que combina las ventajas del molino horizontal y el molino atricionador. Los molinos atricionadores pueden moler grandes cantidades de polvos al mismo tiempo (entre 0.5 a 40 kg). La velocidad media de la molienda es mucho más baja (aprox. 0.5 m/s) que en el molino Spex y consecuentemente la energía del atricionador es baja.

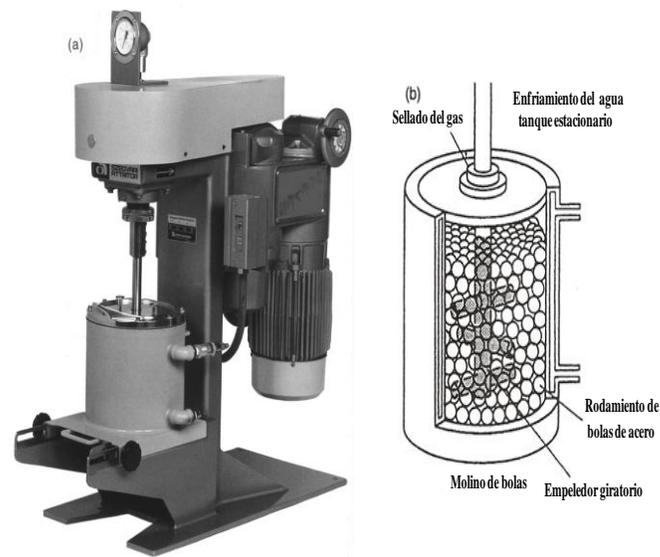


Figura 1.11. (a) Molino atricionador, modelo 1-S. (b) Arreglo de brazos giratorio en un eje del molino de bolas del agotamiento. Cortesía de la Union Process, Akron, OH <sup>[26]</sup>.

### **1.4.2.3. Variables del proceso.**

La aleación mecánica es un proceso complejo e implica la optimización de un número de variables para obtener la microestructura y/o la fase de un producto deseado. Los parámetros importantes que tienen un efecto en la constitución final de los polvos son:

#### **a) Tipo de molino.**

Como ya se mencionó anteriormente, estos molinos difieren en su capacidad, velocidad de operación y su habilidad de control de operación, variando la temperatura de molienda y la minimización de la contaminación de los polvos.

#### **b) Tipo de contenedor de molienda.**

El material usado para el contenedor de molienda es importante ya que el impacto del medio de molienda (bolas) a altas velocidades puede provocar desgaste de los medios de molienda y del contenedor y puede contaminar el polvo. Si el material del recipiente de molienda es diferente del polvo, entonces el polvo se puede contaminar con el recipiente del material de molienda. Por otra parte, si los dos materiales son iguales, después de la molienda la composición química puede estar alterada a menos que se tomen las precauciones apropiadas para compensar la cantidad adicional del elemento incorporado en el polvo. Algunos de los materiales que más se utilizan para los contenedores de molienda son: acero templado, acero inoxidable, acero inoxidable recubierto con cromo, carburo de tungsteno (CW) y acero grado herramienta. El tamaño y la forma del contenedor interior también son parámetros que se deben tomar en cuenta de acuerdo a lo que se desee obtener.

#### **c) Velocidad de molienda.**

La velocidad de molienda depende de la energía inducida dentro del polvo. La velocidad depende del diseño del molino, y existe una limitación para la velocidad máxima ya que se puede provocar un sobrecalentamiento del contenedor y por lo tanto de la muestra, obteniéndose por tal motivo fases indeseables. Por ejemplo, en un molino de bolas convencional el aumento de la velocidad de la rotación aumentará la velocidad con la cual las bolas se mueven. Sobre una velocidad crítica, las bolas serán fijadas a las paredes internas del contenedor y no caerán abajo para ejercer la fuerza del impacto. Otra limitación a la velocidad es que a velocidades máximas (intensidad de molienda), la temperatura del vial

puede alcanzar un valor alto y esto puede ser una desventaja en algunos casos donde la difusión no es requerida para promover la homogenización y/o aleación en los polvos. Esto puede tener ventajas en algunos casos donde la difusión es requerida para promover la homogeneización y/o aleación en los polvos. Pero en algunos casos, este incremento de la temperatura puede ser una desventaja porque el incremento de la temperatura acelera los procesos de transformación de fases, y da como resultado la descomposición de las soluciones sólidas sobresaturadas o la obtención de otras fases metaestables formadas durante la molienda. Ha sido reportado que durante la formación nanocristalina, el tamaño de cristal promedio aumenta y la tensión interna disminuye a intensidades de moliendas altas debido a la recristalización dinámica aumentada.

**d) Tiempo de molienda.**

El tiempo de molienda es el parámetro más importante. Normalmente el tiempo es el parámetro que se elige para lograr estabilizar el estado de fractura y fundido de los polvos. El tiempo requerido varía dependiendo del tipo de molino usado, la intensidad de molienda, relación bolas/peso de los polvos y la temperatura de molienda. Estos tiempos tienen que ser decididos para cada combinación química y por encima de los parámetros antes dichos y para cada sistema del polvo en particular. Pero se ha observado que el nivel de contaminación se incrementa y se forman algunas fases indeseables en los polvos molidos cuando los tiempos son grandes durante la molienda.

**e) Medios de molienda.**

Normalmente son esferas (bolas), siendo el acero endurecido, acero grado herramienta, acero al cromo endurecido, acero recubierto con  $CW \pm Co$  o acero templado, los materiales más comunes usados en los medios de molienda. La densidad de los medios de molienda debe ser grande de modo que las bolas creen bastante fuerza de impacto en el polvo. El tamaño de las bolas también es una influencia en la eficiencia de la molienda. Mezcla de bolas de diferente tamaño y el número de bolas afectan al producto de molienda por lo cual se deben elegir con mucho cuidado.

**f) Relación peso bolas/peso del polvo.**

La relación de peso bolas/peso de los polvos (RBP o R:b/p), a veces referido como cambio de razón (CR), es una variable importante en el proceso de molienda. Esta ha sido variada por diferentes investigadores para evaluar la relación como baja, 1:1, hasta relación alta como 220:1. Generalmente la relación b/p de 10:1 es la más utilizada en la molienda cuando se utilizan cantidades de polvo pequeños en un molino tipo Spex, pero cuando la molienda es en grandes cantidades, como en el caso de un molino atricionador, la relación RBP usada es de 50:1 o hasta 100:1. La relación bolas/peso tiene un efecto significativo en el tiempo determinado para alcanzar una fase particular. Cuanto más grande es la RBP, el tiempo requerido es más corto para la obtención del producto final.

**g) Llenado del contenedor.**

Es necesario que exista suficiente espacio para que las bolas puedan moverse libres dentro del contenedor de molienda. Así que el llenado del contenedor con el polvo y las bolas es importante. Si las cantidades de las bolas y el polvo son muy pequeñas, entonces la relación de producción es muy pequeña. Por otra parte, si la cantidad de llenado es grande, entonces no hay suficiente espacio para que las bolas se muevan alrededor y así la energía del impacto disminuye. Así que se debe de tener cuidado de no sobrellenar el contenedor; generalmente cerca del 50% del espacio del vial se deja vacío.

**h) Atmósfera de la molienda.**

El mayor efecto de la atmósfera de molienda es el de evitar la contaminación de los polvos. Los polvos son molidos en contenedores que han sido evacuados o llenados con un gas inerte como argón o helio, principalmente para evacuar el oxígeno presente y con esto evitar la formación de óxidos por efecto de la temperatura durante el proceso de aleado mecánico. El argón de alta pureza es comúnmente el más utilizado para prevenir la oxidación y/o contaminación de los polvos. También se ha notado que la oxidación puede ser prevenida o minimizada en presencia de una atmósfera de nitrógeno. Pero esto no parece ser cierto cuando los polvos reactivos de materiales como el titanio o sus aleaciones son molidos.

**i) Agente de control de proceso.**

Las partículas de los polvos más dúctiles, tienden a adherirse a las paredes del contenedor y a las bolas, por lo que a veces es necesario añadir algún tipo de lubricante, para disminuir este

fenómeno. El agente de control de proceso (ACP), también conocido como surfactante o lubricante es adicionado a la mezcla de los polvos durante la molienda para reducir el efecto de fundido en frío. Los agentes pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Por lo regular se utilizan solventes orgánicos y solo se agregan pequeñas cantidades para evitar la contaminación de los polvos y la formación de fases indeseables, por lo que solo se usan los más volátiles. El ACP es adsorbido en la superficie de las partículas del polvo y minimiza la soldadura en frío entre las partículas del polvo e inhibe la aglomeración. Los agentes tensoactivos adsorbidos en la superficie de las partículas interfieren con la soldadura en frío y bajan la tensión superficial del material sólido. La naturaleza y la cantidad del ACP usado y el tipo de polvo molido determinarán el tamaño final, forma, y pureza de las partículas del polvo. El uso de una cantidad más grande del ACP reduce normalmente el tamaño de partícula de 2-3 órdenes de magnitud.

#### **j) Temperatura de molienda.**

Es otro parámetro importante que decide la constitución del polvo molido. En vista de que el proceso de difusión está implicado en la formación de la aleación sin tomar en cuenta si el producto final es una solución sólida, intermetálico, nanoestructura o una fase amorfa, es de esperarse que la temperatura de molienda tenga un efecto significativo en la formación de cualquier sistema de aleación. Sobre todo si lo que se quiere obtener es un material puro. Esta variable de proceso es la causante de la formación de otras fases en el proceso de aleado mecánico, ya sea formando óxidos o fases amorfas.

#### **1.4.3. Mecanismo del aleado mecánico.**

Durante la molienda mecánica de alta energía de polvos elementales, el proceso de aleado mecánico se basa en la fractura, soldado y resoldado de las partículas. Cuando dos bolas de acero chocan entre sí, una cierta cantidad de polvo es atrapado entre ellas. Típicamente, alrededor de 1000 partículas con el peso acumulado de cerca de 0.2 mg son atrapadas durante cada colisión. La fuerza del impacto deforma plásticamente las partículas del polvo que experimentan endurecimiento y fractura. Las nuevas superficies creadas permiten que las partículas se solden juntas y esto permite llevar a un aumento del tamaño de partícula. La figura 1.12 muestra la interacción de las bolas-partículas-bolas cuando las mezclas de los polvos dentro del contenedor

son sometidas al proceso de aleado mecánico. Los fragmentos generados por este mecanismo pueden continuar para reducir el tamaño de las partículas en la ausencia de fuerzas de aglomeraciones fuertes. En esta etapa, la tendencia a fractura predomina sobre la soldadura en frío. Debido al impacto continuo de molienda, la estructura de las partículas esta altamente refinada, pero el tamaño de partícula continúa siendo el mismo. Consecuentemente el espaciado interlaminar decrece y el número de capas en una partícula aumenta.

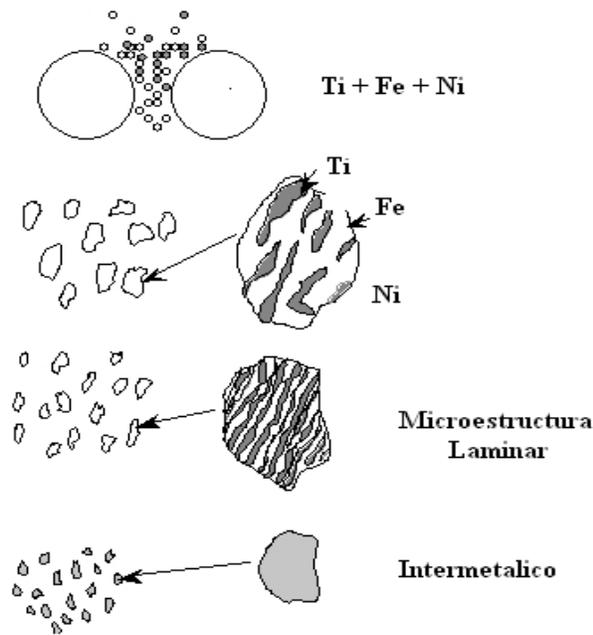


Figura 1.12. Proceso de aleado mecánico de la mezcla (Ti + Fe + Ni).

#### 1.4.4. Ventajas del aleado mecánico.

En el aleado mecánico se obtienen aleaciones con un tamaño de grano nanométrico. La síntesis de las aleaciones por este método tiene ventajas importantes sobre otros métodos o procesos como son:

- La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.

- Se forman por energía mecánica, por lo tanto su mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad o temperaturas de fusión, tal como sucede en la fusión inducida.
- Menores restricciones en cuanto a composiciones (es posible obtener productos fuera de equilibrio).
- Se obtienen aleaciones con una baja contaminación de oxígeno y de hierro.
- Posibilidad de obtener fases nanocristalinas o amorfas.
- Producto (s) que se obtiene (n) en forma de polvos y a temperaturas bajas (< de 50 °C).
- No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases.

Algunas de las desventajas más importantes de este proceso pueden ser la contaminación por productos del desgaste de las paredes del contenedor y de los medios de molienda durante el proceso, absorción de gases en los polvos durante la molienda, y en algunos casos cuando se tienen tiempos largos de molienda <sup>[26,27]</sup>.

## **1.5. EL HIDRÓGENO Y SU ALMACENAMIENTO.**

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético, se deben lograr formas seguras para su transporte y almacenamiento de forma económica. Esto supone un considerable cambio con respecto al transporte y almacenamiento de los combustibles fósiles convencionales, debido a la baja densidad energética de ese gas. En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno tanto para aplicaciones estacionarias, como para el sector del transporte: en forma gaseosa (en general altas presiones), en estado líquido (a muy bajas temperaturas aproximadamente 20 K), en estado sólido en forma de hidruros metálicos (a presiones bajas) y adsorbidos en sólidos porosos. Cada sistema tiene ventajas y desventajas en función de la aplicación a la que se destine el hidrógeno, cada una de las distintas formas de almacenamiento será más o menos conveniente según su uso <sup>[28]</sup>. Dado que todos los métodos de producción generan hidrógeno gaseoso y que se emplea en esta forma, parece ventajoso almacenar y transportar el hidrógeno. Para el caso particular de emplear hidrógeno como combustible para el transporte, uno de los inconvenientes principales es resolver la falta de los medios adecuados para su almacenamiento en un vehículo, todas las posibles opciones tienen sus ventajas e inconvenientes en lo que respecta al peso, volumen, eficiencia energética, tiempo de carga, costos y aspectos de seguridad. El Departamento de Energía de Estados Unidos establece

como objetivos a conseguir en el almacenamiento de hidrógeno al menos una eficiencia en peso (relación entre el hidrogeno almacenado y el peso del sistema de retención) del 6 % o en densidad  $60 \text{ kg/m}^3$ , ya que un vehículo con una celda de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de unos 500 km <sup>[29,30]</sup>.

El almacenamiento de hidrógeno describe los métodos para contener al hidrógeno para su uso posterior. Los métodos abarcan muchos enfoques, incluyendo altas presiones y criogenia, pero suele centrarse en compuestos químicos que liberan de forma reversible al hidrógeno. El almacenamiento es un objetivo de actualidad en el desarrollo de una economía de hidrógeno. Para la transición de una economía basada en combustibles fósiles a una de hidrógeno, su almacenamiento es una cuestión clave. Se necesita concentrar el hidrógeno para que ocupe el menor espacio posible ya que la densidad volumétrica en condiciones normales es muy baja.

El hidrógeno puede ser almacenado en forma de gas, como líquido criogénico, fisisorbido o quimisorbido en estructuras de gran superficie, en forma de hidruros metálicos, hidruros de complejos y de hidruros químicos (por medio de reacciones químicas). La pérdida de energía, al utilizar altas presiones, y cuestiones de seguridad la refrigeración del mismo para poder ser licuado, hace que el almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros metálicos sea una opción viable. Muchos metales son abundantes y baratos, los cuales son usados para producir hidruros metálicos, son relativamente seguros y pueden contener una alta densidad de volumen de hidrógeno, en la figura 1.13 se muestra el volumen que ocuparían los tanques de cuatro distintas maneras de contener hidrógeno, para una prueba de recorrido de 500 km que requiere alrededor de 4 kg de hidrógeno <sup>[31]</sup>.

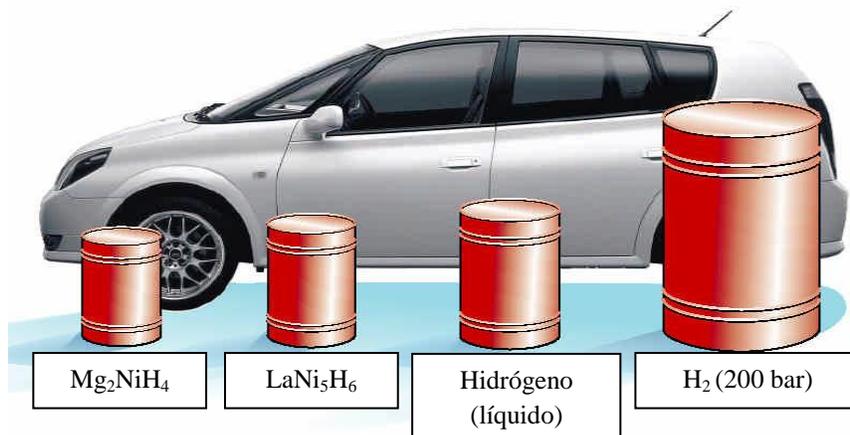


Figura 1.13. Comparación de diferentes sistemas de almacenamiento de hidrógeno <sup>[31]</sup>.

### 1.5.1. Almacenamiento en forma gaseosa.

El almacenamiento de gas comprimido se refiere cuando el gas se almacena bajo presiones superiores a la normal. La baja densidad del hidrógeno es una desventaja, ya que implica que se almacene menos energía por unidad de volumen que con otros gases comprimidos. Debido a esto el almacenamiento requiere altas presiones y grandes volúmenes. El almacenamiento subterráneo en cavernas y minas abandonadas es muy conveniente y económico para la acumulación de grandes cantidades de hidrógeno. La estructura de los sistemas de hidrógeno es similar a la del gas natural con algunos cambios en ciertos parámetros como el diámetro, el nivel de presión y las distancias entre las estaciones de compresión debido a las propiedades físico químicas del hidrógeno gaseoso. El almacenamiento en recipientes de alta y media presión se usa también en pequeña escala. Para aplicaciones especiales se fabrican tanques de aceros con un contenido bajo de carbón, normalmente tipo 4130 mediante una técnica que proporciona tubos no soldados muy resistentes (Figura 1.14).

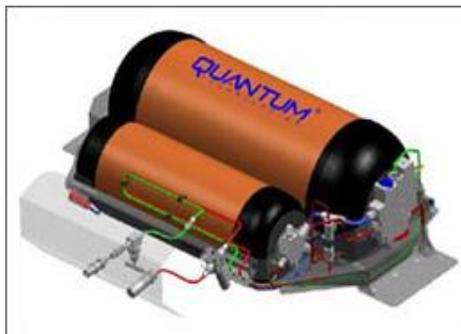


Figura 1.14. Tanque de almacenamiento de  $H_2$  a presión. Cortesía Quantum Fuel Systems Technology Worldwide, Inc.

### 1.5.2. Almacenamiento como líquido criogénico.

Debido al bajo punto de ebullición del hidrógeno (aproximadamente 20K), se requieren recipientes criogénicos para mantener las bajas temperaturas. Tiene la ventaja de que puede almacenar energía con alta densidad y el peso del contenedor más bajo para igual cantidad de energía almacenada que en los otros métodos. Pero las bajas temperaturas requeridas traen consigo problemas de seguridad, además del hecho de que en la licuefacción se consume energía extra. En las aplicaciones donde el peso es el factor más importante (como el caso de la aeronavegación), la forma más conveniente de almacenar el hidrógeno es como líquido

criogénico, tal como se muestra en la figura 1.15. Tanques de hidrógeno líquido (LH<sub>2</sub>) pueden almacenar más hidrógeno en un volumen dado, a diferencia de los tanques de gas comprimido. La capacidad volumétrica de hidrógeno líquido es de 0.070 kg/L), en comparación con 0.030 kg/L para tanques de gas de 10000 Psi. El hidrógeno líquido es transparente, incoloro, inodoro e insípido. Las propiedades más importantes desde el punto de vista del almacenamiento y manipulación son: baja temperatura de ebullición, baja densidad y alta volatilidad <sup>[31]</sup>.

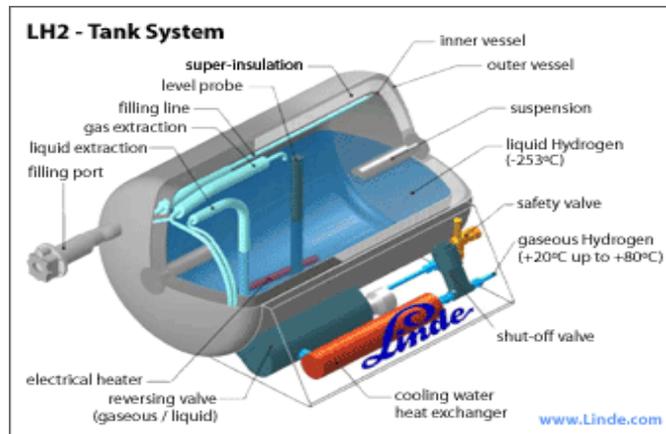


Figura 1.15. Sistema de almacenamiento de hidrógeno en forma de un líquido criogénico <sup>[31]</sup>.

### 1.5.3. Almacenamiento en forma sólida como hidruro metálico.

El hidrógeno tiene una tercera forma de ser almacenado, característica y que no existe en el caso de otros combustibles líquidos o gaseosos: el hidrógeno reacciona con distintos metales o compuestos intermetálicos formando hidruros. Estos pueden contener aún más hidrógeno por unidad de volumen que el hidrógeno líquido. Con adecuadas condiciones de temperatura y presión esta reacción es reversible, una masa metálica dada puede ser cargada y descargada un número prácticamente ilimitado de veces, pudiendo utilizarse como un tanque para el almacenamiento sólido del hidrógeno. Esta forma de almacenamiento tiene la ventaja de que se requieren bajas presiones (menores que 0.101 MPa) y que estos almacenadores son muy seguros, pues en caso de producirse una pérdida brusca de hidrógeno, el sistema reaccionará inhibiendo la producción de liberaciones adicionales del gas. La ventaja de esta forma de almacenamiento es el peso relativamente alto asociado al material absorbente: en el mejor de los casos, la capacidad es aproximadamente de 7 % peso con hidrógeno total. Esto impide la utilización de este método en la aeronavegación, por ejemplo, y tiene escasa relevancia en unidades estacionarias de

almacenamiento. El principio básico del diseño de estos sistemas de almacenamiento, es que se integran mediante la combinación de un elemento que forma una fase hidruro estable, un elemento que no forma una fase hidruro estable y el hidrógeno que ocupa los sitios intersticiales. Las ventajas de estos sistemas es que la hidrogenación de intermetálicos es reversible con una buena cinética de absorción-desorción, y se puede ajustar mediante las concentraciones y el tipo correcto de los elementos en la aleación. El almacenamiento del hidrógeno como hidruros es especialmente útil y conveniente en el caso de pequeños sistemas energéticos aislados, como hogares en zonas rurales, dónde la electricidad puede generarse a partir de la energía eólica, solar o pequeñas plantas hidroeléctricas.

#### **1.5.4. Otros medios de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido.**

Además de los sistemas anteriormente descritos, existen otras técnicas de almacenamiento de hidrógeno. Los basados en la fisisorción de hidrógeno a temperaturas relativamente bajas en estructuras de gran superficie o encapsulación física y la captura de hidrógeno son: estructuras a base de carbón, carbono amorfo (hidrogenado), nanocompuestos/aerogeles (espumas) autoensamblados, zeolitas (materiales cristalinos nanoporosos), encapsulado en microesferas de vidrio, nanotubos de nitruro de boro, hidrógeno en hidratos y clatratos, compuestos órgano-metálicos o metal-organic framework (MOF), tal como se muestra en la figura 1.16. Sin embargo cuando se habla de fisisorción, son necesarios procesos criogénicos, los cuales tienen inconvenientes similares a las del almacenamiento del hidrógeno líquido. Los medios de almacenamiento y transportadores de hidrógeno son algunos productos químicos (metanol, amoníaco, etc.) y líquidos orgánicos ( $C_xH_y$ ) donde su eficacia dependen de la conversión y la selectividad de las reacciones implicadas. La figura 1.16 muestra el mismo MOF (donde BCD es 1,4-benzenedicarboxylato), en la cual, la estructura de la izquierda muestra que es de poro abierto [31-34].

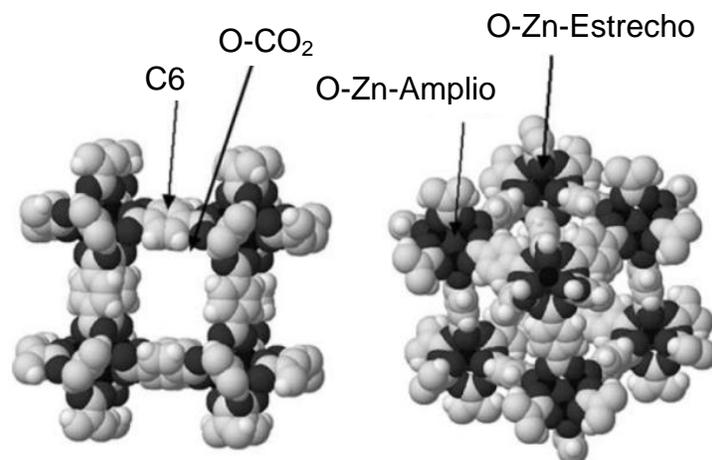


Figura 1.16. La celda unitaria minimizada de  $Zn_4O(BDC)_3$  visto desde dos direcciones distintas.

## 1.6. CLASIFICACION DE LOS HIDRUROS.

Generalmente los hidruros son clasificados por la naturaleza de su enlace de hidrógeno en tres categorías principalmente: covalentes, iónicos y metálicos; y cada uno tiene propiedades distintas.

### 1.6.1. Hidruros covalentes.

Pueden ser sólidos (usualmente poliméricos), líquidos o gaseosos. Muestran considerable similitud entre sus propiedades. Los enlaces entre el hidrógeno y el elemento son de tipo electrónico no polar donde los electrones de valencia se comparten por igual entre los elementos enlazados. No existen grandes diferencias en la carga eléctrica. En general las moléculas no están muy fuertemente unidas y esta ausencia de fuerza intermolecular resulta en altos grados de volatilidad y bajos puntos de fusión de los hidruros covalentes. Por lo general son térmicamente inestables, dicha inestabilidad aumenta conforme aumenta el peso atómico del elemento principal. La mayoría de estos hidruros son extremadamente tóxicos y arden con facilidad en el aire o en oxígeno con una liberación de cantidades considerables de calor. Algunos hidruros covalentes típicos son: hidruros de aluminio, hidruros de estaño, hidruros de boro y los hidruros de germanio.

### **1.6.2. Hidruros iónicos.**

Los hidruros iónicos o salinos son formados por la reacción de metales fuertemente alcalinos electro-positivos y por metales alcalino-térreos con hidrógeno; debido a la transferencia de electrones los hidruros se vuelven fuertemente electronegativos. Los hidruros salinos son altamente polares. Estos hidruros son cristalinos, muestran grandes valores de calor de formación y altos puntos de fusión, y son altamente conductores eléctricos en estado fundido. Son más densos que los metales alcalinos (45 a 75 %) y que los metales alcalino térreos (20 a 25 %), esto se debe a la fuerte atracción entre los iones del metal y del hidrógeno y para los hidruros metal-álcali es más eficiente el empaquetamiento de los átomos debido a la estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC) y la estructura cubica centrada en las caras (FCC) del hidrógeno. Los hidruros de los metales alcalinos son isoestructurales con el cloruro de sodio; los hidruros de metales alcalino-térreos tienen una estructura ortorrómbica.

### **1.6.3. Hidruros metálicos.**

Los hidruros metálicos están formados por metales de transición. Generalmente muestran propiedades metálicas dentro de lo que cabe, éstas incluyen alta conductividad térmica y resistividad eléctrica, dureza, brillo, y en algunos casos propiedades mecánicas, a diferencia de los metales son un poco quebradizos. Las estructuras de los hidruros son distintamente diferentes del metal principal. Debido a la amplia homogeneidad, la mayoría de los hidruros se consideran como soluciones sólidas de hidrógeno en el metal. El cerio, níquel, actinio, y paladio no cambian su estructura en la hidrogenación, pero son sometidos a incrementos discontinuos en los parámetros de red. La formación de compuestos en estos casos es evidenciada por la invariación de la presión de equilibrio a temperatura constante mientras el contenido de hidrógeno cambia en cierto intervalo de concentración. Dos tipos de transición de fases pueden ocurrir durante la transformación de un metal a un hidruro o de un hidruro a otro de mayor contenido de hidrógeno. Un gramo de gas de hidrógeno ocupa cerca de 11 litros (2,9 galones) de espacio a la presión atmosférica, por lo que para seguridad la presión de gas debe ser de varios cientos de atmósferas y almacenarse en un recipiente a presión. En forma líquida, el hidrógeno sólo se puede almacenar a temperaturas criogénicas. Estas opciones no son prácticas para el uso diario. La solución a estos problemas es el almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros. Este método utiliza una aleación que puede absorber y retener grandes cantidades de hidrógeno por puentes de hidrógeno-

hidrógeno y la formación de hidruros. Una aleación para almacenamiento de hidrógeno es capaz de absorber y liberar el hidrógeno, sin comprometer su propia estructura. En la tabla 1.1 se muestran algunos ejemplos de aleaciones para almacenar el hidrógeno a una densidad más alta que el hidrógeno puro. Cualidades que hacen de estas aleaciones útiles incluyen su capacidad de absorber y liberar grandes cantidades de hidrógeno muchas veces sin sufrir deterioro, y su selectividad (que absorben sólo el hidrógeno). Además, su absorción y las tasas de liberación pueden ser controladas mediante el ajuste de temperatura o presión. Las aleaciones de almacenamiento de hidrógeno de uso común se presentan en cuatro formas diferentes: AB<sub>5</sub> (por ejemplo, LaNi<sub>5</sub>), AB (por ejemplo, FeTi), A<sub>2</sub>B (por ejemplo, Mg<sub>2</sub>Ni) y AB<sub>2</sub> (por ejemplo, ZrV<sub>2</sub>). Cada grupo tiene características especiales. Los AB son los de menor costo, los A<sub>2</sub>B y AB<sub>2</sub> son más ligeros y los AB<sub>5</sub> muestran poca histéresis, tolerancia a las impurezas y fácil hidrogenación; además tanto los AB como los AB<sub>5</sub> tienen presiones de equilibrio de unos pocos bares hasta 100 °C. El almacenamiento se produce del siguiente modo. Al principio el metal está libre de hidrógeno. A una temperatura dada el hidrógeno se disuelve en la fase metálica aumentando la presión [34].

Tabla 1.1. Aleaciones para almacenar el hidrógeno a una densidad más alta que el hidrógeno puro [35].

<b>Material</b>	<b>Átomos de hidrógeno por cm<sup>3</sup> (x 10<sup>22</sup>)</b>	<b>% en peso de hidrógeno</b>
H <sub>2</sub> gas, 200 bar (2850 Psi)	0.99	100
H <sub>2</sub> líquido, 20 K (-253 C)	4.2	100
H <sub>2</sub> sólido, 4.2 K (-269 C)	5.3	100
MgH <sub>2</sub>	6.5	7.6
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	5.9	3.6
FeTiH <sub>6</sub>	6.0	1.89
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	5.5	1.37

Al aumentar la temperatura llega un momento en el que la fase alfa se convierte en la fase hidruro. Conforme aumenta la presión los incrementos en el contenido de hidrógeno son cada vez menores hasta que el material puede considerarse saturado. En la descarga la presión disminuye de manera que debe suministrarse calor si se quieren mantener las condiciones de isotermas de reversibilidad. Sin embargo, aun en el mejor de los casos, se produce un efecto de histéresis.

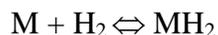
Los problemas encontrados hasta el momento están relacionados con la transferencia de calor, el deterioro del lecho metálico, la seguridad, la fragilización, la baja densidad de almacenamiento, la baja densidad de energía y la necesidad de desarrollar compresores de hidrógeno fiables. La velocidad en el proceso de carga y descarga del hidrógeno depende del coeficiente de transmisión de calor en el lecho metálico y de las presiones y temperaturas de almacenamiento. Sin embargo no se trata de un aspecto que no pueda ser superado con eficacia. La emisión y absorción de calor asociada a los procesos de hidrogenación y deshidrogenación parece causar el descascarillado de los hidruros metálicos debido al cambio de volumen. Con el tiempo esta tendencia disminuye el tamaño de grano del lecho metálico lo que supone una limitación en el proceso.

## **1.7. TERMODINÁMICA DE LOS SISTEMAS METAL-HIDRÓGENO.**

### **1.7.1. Adsorción de hidrógeno en superficies metálicas.**

Cuando el hidrógeno se pone en contacto con un metal forma un hidruro, a una cierta temperatura, las moléculas de hidrógeno son adsorbidas en la superficie del metal. Las moléculas de hidrógeno se disocian en átomos y entran en sitios intersticiales de la celda cristalina del metal. Este proceso incrementa la cantidad de átomos de hidrógeno en el metal hasta formar una nueva fase el “hidruro metálico”. En muchos hidruros metálicos el número de átomos de hidrógeno es aproximadamente el doble o el triple del número de átomos metálicos.

La reacción metal-gas ocurre al poner en contacto el metal (M) con gas (H<sub>2</sub>). Suponiendo que la reacción fuera reversible, se tendría en el caso más simple la siguiente reacción:



En donde la dirección de esta reacción está determinada por la presión del gas hidrógeno a temperatura constante. Si la presión esta justo arriba de cierto valor de equilibrio (presión de

equilibrio), la reacción procede a formar  $MH_2$ ; si se encuentra por debajo de tal valor el hidruro de descompondrá en metal y gas  $H_2$ .

El proceso de reacción entre un metal y el hidrógeno se separa en dos pasos, la adsorción y solución (reacción química). Existen dos tipos de adsorción en la interface metal-gas.

**a) Adsorción física (fisisorción).**

La adsorción física puede ser definida como la cobertura de la superficie que ocurre cuando las moléculas se adhieren a la superficie por fuerzas de Van der Waals, es reversible y tiene una baja entalpía de adsorción. Por ejemplo, momentos bipolares inducidos, y momentos multipolares.

**b) Adsorción química (quimisorción).**

La quimisorción se puede definir como la unión de las moléculas o átomos a la superficie de un metal a través del intercambio de electrones entre el metal y la molécula o compartiendo entre el metal y la molécula y es menos reversible y tiene una alta entalpía de adsorción.

De acuerdo a Lennard-Jones el cambio de energía potencial ocurre durante la adsorción del hidrógeno en una superficie metálica (figura 1.17). Una molécula de hidrógeno se mueve de la derecha de la figura hasta la izquierda a lo largo de la curva 1. Si la energía cinética es baja, disminuye la entalpía de adsorción física  $Q_p$ , si es adsorbido físicamente y se mantiene a una distancia promedio correspondiente a la posición de la  $Q_p$  mínimo de la superficie del metal. Sin embargo, si la molécula de hidrógeno tiene suficiente energía, mayor es la energía de activación ( $E_A$ ), la molécula del hidrógeno puede moverse hasta la curva 1, cambiar a la curva 2 en la intersección y después disociarse en átomos de hidrógeno, los cuales son quimisorbidos a una distancia de la superficie del metal correspondiente a la posición mínima de la curva 2. La quimisorción mostrada en la figura 1.17 se le llama quimisorción activada. La energía de activación es la altura de la barrera  $E_A$ . La quimisorción aparece por ser una parte integral del mecanismo de la solución del hidrógeno en el metal.

Quimisorciones lentas de hidrógeno implica que la absorción o es activada. La contaminación de superficies metálicas por oxígeno u otros elementos puede retardar la velocidad de quimisorción. Tratamientos de estos han sido ya reportados para adsorciones en polvo. Las quimisorciones lentas se deben también a variaciones en la actividad sobre la superficie heterogénea, por la

absorción en superficies capilares internas, ó, si la temperatura es lo suficientemente alta para que la difusión en el estado sólido se lleve a cabo, por absorción [36-38].

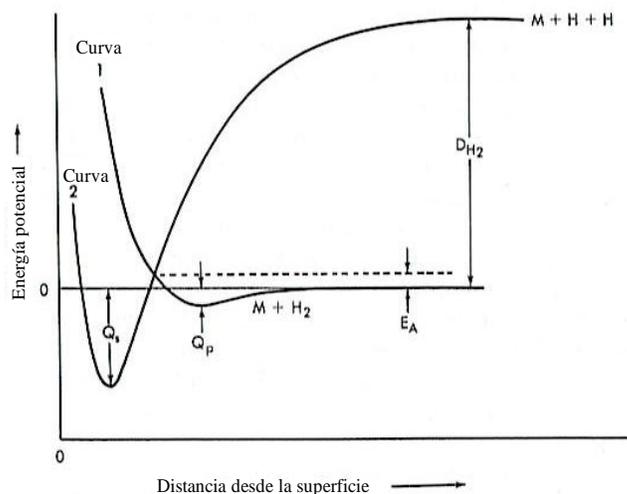


Figura 1.17. Cambio de energía potencial durante la adsorción física (curva 1) y quimisorción (curva 2).

## 1.8. USOS DE LOS HIDRUROS METÁLICOS.

Los hidruros metálicos poseen propiedades únicas que los hacen deseables para la elaboración de polvos y metales de alta pureza, para reducir agentes químicos, para la eliminación de óxidos y sulfuros de aleaciones ferrosas, y para su uso como celdas de combustible (Fig. 1.18). Otras aplicaciones de los hidruros metálicos son para las conversiones de almacenamiento de calor, el almacenamiento de electricidad, calefacción/refrigeración, el bombeo/compresión, depuración, etc.



Figura 1.18. Equipos portátiles utilizados en una celda combustible.

Algunos pueden ser empleados como fuentes portables de hidrógeno. Un pie cúbico de hidruro de litio, de peso de 50lb, puede generar más de 110 ft<sup>3</sup> de hidrógeno a presión y temperatura normales. El hidruro de zirconio contiene alrededor de 2 veces más átomos de hidrógeno por unidad de volumen que el hidrógeno líquido. El hidrógeno es absorbido en el uranio a baja temperatura, el hidruro de uranio se descompone para dejar el hidrógeno puro; después de la desorción el uranio puede volver a hidrogenarse. Aunque los hidruros compactados pueden molerse, es mejor formar el hidruro de metales previamente molidos; estos son más fáciles de manejar y tienen propiedades mecánicas superiores. El recubrimiento y envasado de los hidruros evitará una gran pérdida de hidrógeno a elevadas temperaturas y mantendrá la integridad estructural. Los hidruros metálicos son más dóciles, por separado o combinados, para usarse como componentes de reactor móviles para la operación a alta temperatura. Los hidruros de titanio y zirconio han sido utilizados para preparar espumas metálicas de baja densidad, las aleaciones de aluminio y magnesio para usarlas como núcleo en la construcción de aviones <sup>[39]</sup>.

## CAPÍTULO 2

### TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal. Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provocara que los átomos que conforman a este dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción.

La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal <sup>[40]</sup>.

Para la determinación completa de la estructura de un cristal desconocido consiste básicamente de tres etapas:

- 1.- Cálculo del tamaño y del sistema cristalino de la celda unitaria, a partir de las posiciones angulares de los picos de difracción.
- 2.- Calculo del número de átomo por celda unitaria, partiendo del tamaño y de la forma de la celda unitaria, de la composición química de la muestra y su densidad medida.
- 3.- Deducción de las posiciones de cada uno de los átomos dentro de la celda unitaria, a partir de las intensidades relativas de los picos de difracción.

### Indexación del Patrón de Difracción.

Indexar el patrón de difracción implica asignar correctamente los índices de Miller a cada pico en el patrón de difracción. Para una estructura cúbica se siguió el siguiente procedimiento <sup>[41]</sup>. La distancia interplanar  $d$ , entre los planos adyacentes, en el conjunto de planos (hkl) del material con estructura cúbica y parámetro de red  $a$  puede ser obtenido de la siguiente ecuación

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.1)$$

Combinando la *ley de Bragg* ( $\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$ ) con la ecuación 1 tenemos

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4 \text{ sen}^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.2)$$

despejando  $\text{sen}^2 \theta$  tenemos,

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4 a^2} \quad (2.3)$$

Debido a que  $\lambda^2/4a^2$  es una constante para cualquier patrón, entonces el  $\text{sen}^2 \theta$  es proporcional a  $(h^2 + k^2 + l^2)$ , lo que significa a medida que aumenta  $\theta$ , difractarán planos con índices de Miller más altos. Escribiendo la ecuación 2.3, para dos planos distintos tenemos y dividiéndolos se obtiene:

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_1}{\text{sen}^2 \theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} \quad (2.4)$$

En el sistema cúbico, la primera reflexión en el patrón de difracción se debe a difracción de planos con índices de Miller (110) para celdas cúbicas primitivas, (110) para celdas cúbicas centradas en el cuerpo, y (111) para redes cúbicas centradas en las caras (planos con mayor densidad atómica en cada caso), por lo que  $h^2 + k^2 + l^2 = 1, 2, \text{ o } 3$  respectivamente. Entonces la relación de la escala de los valores con la relación de valores de  $(h^2 + k^2 + l^2)$  para diferentes planos, y debido a que (hkl) son siempre enteros, entonces los valores de  $(h^2 + k^2 + l^2)$  pueden

ser obtenidos dividiendo los valores de  $\text{sen}^2$  de las diferentes reflexiones entre el valor mínimo es decir (el valor de  $\text{sen}^2 \theta$ ) de la primera reflexión y multiplicando las relaciones obtenidas de esta manera por el entero para obtener los índices de Miller. Por los valores calculados del  $\text{sen}^2 \theta$  para todos los picos en el patrón de difracción estarán divididos entre el valor más pequeño (primera reflexión). Estas relaciones se multiplican por dos o por tres para dar enteros, estos subsecuentes enteros representan los valores de  $(h^2 + k^2 + l^2)$ , así los valores de  $(hkl)$  se pueden fácilmente identificar a partir de una forma cuadrática <sup>[41,42]</sup>.

### **Cálculo del parámetro de red para la celda cúbica**

El parámetro de red  $a$  puede ser calculado de la siguiente ecuación

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.5)$$

Despejando  $a^2$  se tiene,

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4 \text{sen}^2 \theta} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.6)$$

o

$$a = \frac{\lambda}{2 \text{sen} \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.7)$$

Este procedimiento se aplicó para determinar el *parámetro de red* de los patrones de difracción de rayos X de los compuestos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  nanoestructurados.

### **Tamaño promedio de la partícula por DRX.**

Para hacer una estimación del tamaño promedio del cristal por difracción de rayos X se utiliza la ecuación de Sherrer <sup>[41]</sup>.

$$B_{\text{cristalito}} = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} \quad (2.8)$$

Donde:

$B_{\text{cristalito}}$  ( $B_c$ ) ensanchamiento del pico, debido al tamaño promedio del cristalito en la muestra.

$k$  es una constante con un valor de 1, con precisión  $\pm 10$

$\lambda$  longitud de onda de los rayos X utilizados ( $K_\alpha$  Cu = 1.54056 Å).

$\theta$  es el ángulo de Bragg.

$L$  es el tamaño de partícula promedio.

El esfuerzo residual en la red del material también causa ensanchamiento de los picos de difracción, el cual se presenta por la relación.

$$B_r = \eta \tan\theta \quad (2.9)$$

Donde

$B_r$  es el ensanchamiento debido al esfuerzo residual en la red cristalina de la muestra  $\eta$  es el esfuerzo residual en el material.

De las ecuaciones (2.8) y (2.9) se deduce que el ensanchamiento del pico debido al tamaño del cristalito y al esfuerzo residual aumenta rápidamente en valores altos de  $\theta$ , la separación entre las dos funciones es más es más notoria a valores menores que 40 grados  $2\theta$ , a estos ángulos el ensanchamiento por esfuerzo residual es prácticamente cero. El ensanchamiento de los picos de difracción  $B_s$ , después de remover el ensanchamiento por efecto del equipo, estará dado por el ensanchamiento debido al tamaño pequeño del cristalito ( $B_c$ ) y por el ensanchamiento debido al esfuerzo residual pequeño ( $B_r$ ).

$$B_s = B_c + B_r \quad (2.10)$$

y de las ecuaciones (2.9) y (2.10) obtenemos:

$$B_s = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} + \eta \tan\theta \quad (2.11)$$

Multiplicando la ecuación (2.11) por  $\cos\theta$  se obtiene

$$B_s \cos\theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \sin\theta \quad (2.12)$$

Graficando  $B_s \cos\theta$  contra  $\sin\theta$  se obtiene una recta con pendiente  $\eta$  y ordenada en  $x=0$  interceptado por  $k\lambda/L$ . El tamaño de cristalita  $L\lambda$  se puede calcular a partir de la intersección y utilizando los valores de  $k$  y de  $\lambda$  <sup>[41,42]</sup>.

## 2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

El Microscopio electrónico de barrido, es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución, la superficie de los sólidos. En este aspecto, el microscopio electrónico de barrido pudiera ser comparado con el microscopio óptico, donde el primero posee una alta resolución y profundidad de foco mayores. Si esto fuere todo, aun así el microscopio electrónico de barrido presentaría mayores ventajas que el microscopio óptico, debido a la utilización de un mayor número de señales que proviene de la interacción de los electrones con los sólidos y que nos permite obtener mayor información sobre, por ejemplo, la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación. Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad de foco (que depende completamente del instrumento), el ruido de la imagen (en que influye un poco la muestra) y la resolución (en que la muestra tiene una influencia alta). El microscopio electrónico de barrido puede ser útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de las muestras. Como su empleo y manejo son relativamente sencillos, y pueden adaptársele fácilmente otras técnicas analíticas (como un detector de rayos X característico), su uso se ha popularizado extraordinariamente.

El microscopio electrónico de barrido tiene un tipo de funcionamiento diferente con respecto al microscopio electrónico de transmisión. Está basado en el hecho de barrer la muestra con un

haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella. Este proceso puede ser ilustrado con ayuda de la figura 2.1. Supóngase que tenemos una superficie a la cual bombardeamos con electrones. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV). De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. Por lo tanto, la imagen en la pantalla de televisión del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación, de la misma forma que la imagen de un microscopio óptico metalográfico es un mapa de la luz reflejada en la superficie. Cuando el haz de electrones (con un diámetro menor 1 nm) impacta la muestra, se generan varios tipos de señales, sin embargo las señales recibidas en el detector colocados por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no son confinadas a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de ésta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material, antes de perder completamente su energía. Ya que el desparrame de estas colisiones semejan una botella esférica por debajo de la superficie, cuyo volumen se incrementa con la energía de la luz y decrece con el número atómico del elemento que forma la muestra, las emisiones características serán bastantes diferentes que las que puedan producir los elementos de la superficie. Los electrones retrodispersados, por ejemplo, provienen de una región que se encuentra a 0.5  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie. Por otro lado, los electrones secundarios sólo logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra. La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor. Por lo tanto, si queremos estudiar la superficie de la muestra, generalmente utilizaremos electrones secundarios para formar su imagen. Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de los materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras (principalmente en fractografía), composición química, dispositivos electrónicos y experimentos dinámicos. Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica, la metalurgia, etc.



Figura 2.1. Microscopio Electrónico de Barrido.

Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra. Son ampliamente utilizados en la biología celular. Aunque permite una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión, éste permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido pulverizados metálicamente antes de su observación. Por esta razón solamente pueden ser observados organismos muertos, y no se puede ir más allá de la textura externa que se quiera ver. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas <sup>[43]</sup>.

### **2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).**

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y

lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las demás son lentes electromagnéticas. En la figura 2.2 presenta esquemáticamente los componentes del microscopio electrónico de transmisión convencional. Como se puede observar, existe una fuerte analogía en los procesos de formación de imágenes de los microscopios electrónicos y ópticos.

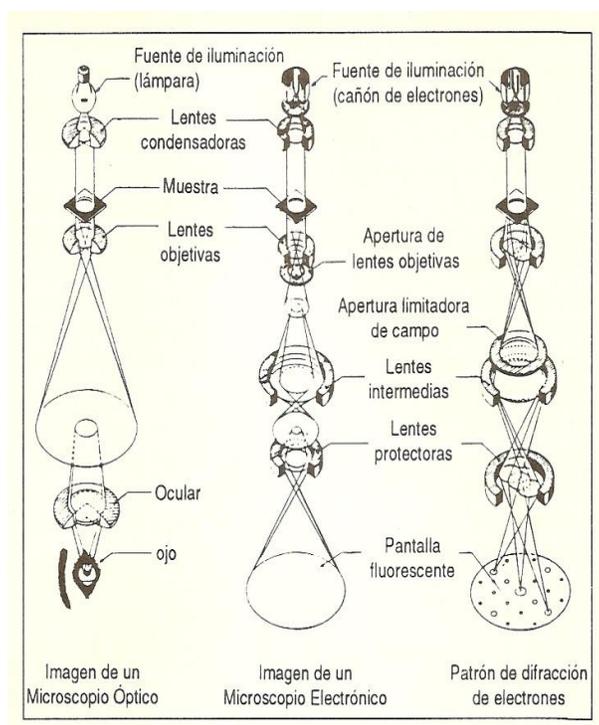


Figura 2.2. a) Comparación del proceso de formación de la imagen entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión y b) Trayectoria para obtener un patrón de difracción de electrones

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: La imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.

Cuando un haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X, característicos. La figura 2.3 muestra esquemáticamente la interacción del haz electrónico-muestra y las señales que se originan.

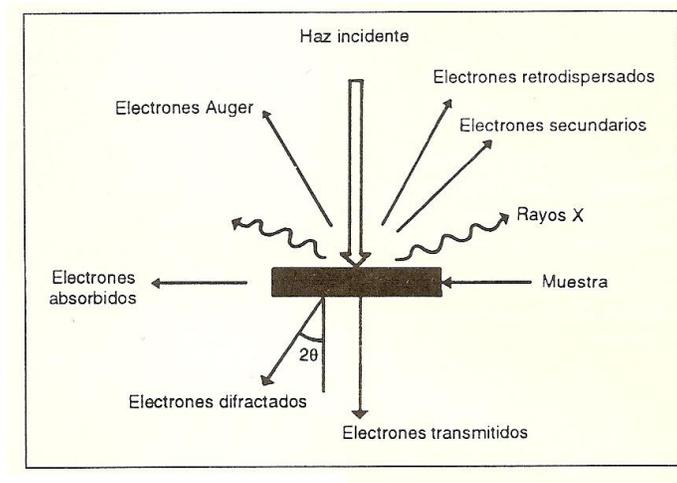


Figura 2.3. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella. Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de ésta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos, este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción. El análisis del patrón de difracción nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. De hecho los patrones de difracción son la huella digital de ésta <sup>[43]</sup>.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

La aplicación del microscopio electrónico de transmisión es en el estudio de los metales y minerales y el estudio de las células a nivel molecular. Siendo así un papel muy importante en la industria de la metalurgia. A su vez se utiliza en la microbiología, para observar la estructura de los virus.

#### **2.4. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).**

La técnica de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, es una técnica utilizada para determinar la composición química elemental del material en estudio. El microscopio tiene integrado un sistema de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Fundamento: Cuando el haz de electrones colisiona con los electrones de las capas más internas de los átomos de la muestra, saca un electrón de su sitio, creando una vacancia; ésta es ocupada por un electrón de las capas más externas. La transición de la capa externa a una interna genera radiación X. Si la transición se produce en las capas cercanas a la interna se llama radiación de tipo K y sus correspondientes subdivisiones de acuerdo a los subniveles de energía son: K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>. Si la transición ocurre en las capas más externas a la capa interna, se llama transición L, M, N, etc. y tienen las mismas subdivisiones de K. Para que se originen todas estas transiciones, los átomos deben tener electrones suficientes para producir todas las capas necesarias de electrones. El detector de rayos X de dispersión de energías recoge un único espectro emitido por todos los

elementos de la muestra a la vez; pero genera un impulso eléctrico para cada fotón de rayos X incidente, cuya altura es equivalente a la energía del fotón. Cada impulso eléctrico generado es separado y almacenado de acuerdo a su valor mediante un analizador multicanal de alturas de impulsos. Típicamente se realizan análisis cualitativos de los constituyentes mayoritarios de las áreas de interés. No obstante, en muestras pulidas es posible hacer análisis cuantitativos, comparando la intensidad de los rayos X obtenida con la intensidad producida por una muestra patrón de composición conocida. Con la técnica se realizan estudios de análisis cualitativo (determinación de los constituyentes químicos de la muestra), análisis cuantitativo (determinación de las cantidades y proporciones de los constituyentes químicos de la muestra) y mapeo de R-X por elementos (una imagen de puntos representa la distribución elemental individual de un área seleccionada de la muestra).

## **2.5. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA ACOPLADA INDUCTIVAMENTE (ICP-OES).**

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo. Un plasma es un gas ionizado, eléctricamente neutro y confinado en un tubo de descarga. Es un estado de equilibrio entre partículas cargadas y neutras de un gas ionizado. Las temperaturas alcanzadas son notablemente superiores a la de la absorción atómica.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por gas argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los

analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático.

Un sistema típico de análisis elemental por espectroscopia con un plasma con fuente de excitación y atomización está constituido por:

- ✓ El plasma: que deberá reunir ciertas condiciones de temperatura, confinamiento, etc.
- ✓ El generador eléctrico: que aportará la energía externa al plasma que la disipará en forma térmica y radiante.
- ✓ El sistema de introducción de la muestra: que deberá permitir un eficaz aporte de la muestra al conjunto.
- ✓ El sistema de alimentación de gas: que asegure el funcionamiento del plasma, el transporte de la muestra, la formación del aerosol con la muestra, la purga del sistema óptico y la refrigeración de la antorcha.
- ✓ El sistema óptico: que permitirá analizar el espectro emitido por el plasma.
- ✓ El sistema de tratamiento de la señal: que permitirá análisis cualitativo y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas.

Con esta técnica ICP-OES se realizan determinaciones cualitativas y cuantitativas de los elementos químicos que constituye un material en muestras líquidas y sólidas con gran rapidez precisión y exactitud.

## **2.6. MEDICIONES DE FISISORCIÓN-N<sub>2</sub>.**

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de diferentes materiales. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son confiables sólo si cumplen ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones y por tanto las limitaciones de la técnica es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisisorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5

$\text{KJmol}^{-1}$ . Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc. Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que se corresponden a cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo. El área superficial específica se calcula a partir de la cantidad de gas necesario para formar una monocapa estadística de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido utilizando el método BET., los tamaños de micro/mesoporo pueden calcularse a partir de las isotermas completas de adsorción/desorción.

## **2.7. ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG).**

El análisis térmico mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Los métodos térmicos más utilizados son tres: Análisis termogravimétrico ATG, Análisis térmico diferencial ATD y Calorimetría diferencial de barrido CDB. En el primero se registran cambios de peso de las sustancias y en los otros dos, cambios de energía. En termogravimetría puede obtenerse también la derivada del peso respecto al tiempo, dando lugar a la técnica denominada DTG. En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras. Las aplicaciones del ATG a causa del cambio de peso: reacciones de descomposición, reacciones y de oxidación, y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. También con la técnica se realizan estudios de estabilidad térmica,

degradación térmica de polímeros estudios de cinética de degradación y análisis de los productos e identificación de materiales, etc.

## **2.8. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB).**

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura o el tiempo. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Estos instrumentos miden la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia; los datos se presentan en un gráfico de diferencia de temperatura en función del tiempo de calentamiento. En el CDB la muestra y la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Así, los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor ( $dH/dt$ ) en función de la temperatura. Con esta técnica permite caracterizar procesos como capacidades caloríficas, temperaturas de transición de la cristalización en frío, cambios de fase, temperaturas de fusión y de cristalización estudios de oxidación, estabilidad de una muestra, etc.

## **2.9. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP).**

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados. Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la que se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie. En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interactúa con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura. La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto

implica que antes de hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de bombas de vacío. Mediante un monitor se observa una gráfica con las diferentes cantidades de adsorbato en función de la temperatura. El TPD permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido así como la cantidad relativa de ellos. Dependiendo de las características del sólido a analizar se pueden caracterizar diferentes tipos de centros mediante la utilización de varias moléculas sonda. Así, para determinar centros activos metálicos se utilizan habitualmente como moléculas sonda  $H_2$  o  $CO$  mientras que para determinar centros básicos se utiliza  $CO_2$  y para determinar centros ácidos se utiliza  $NH_3$  o piridina.

## CAPÍTULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. DIAGRAMA DE FLUJO.

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de los pasos generales para la absorción de hidrógeno en los compuestos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  nanocrystalinos preparados por fusión de arco eléctrico seguido de molienda mecánica.

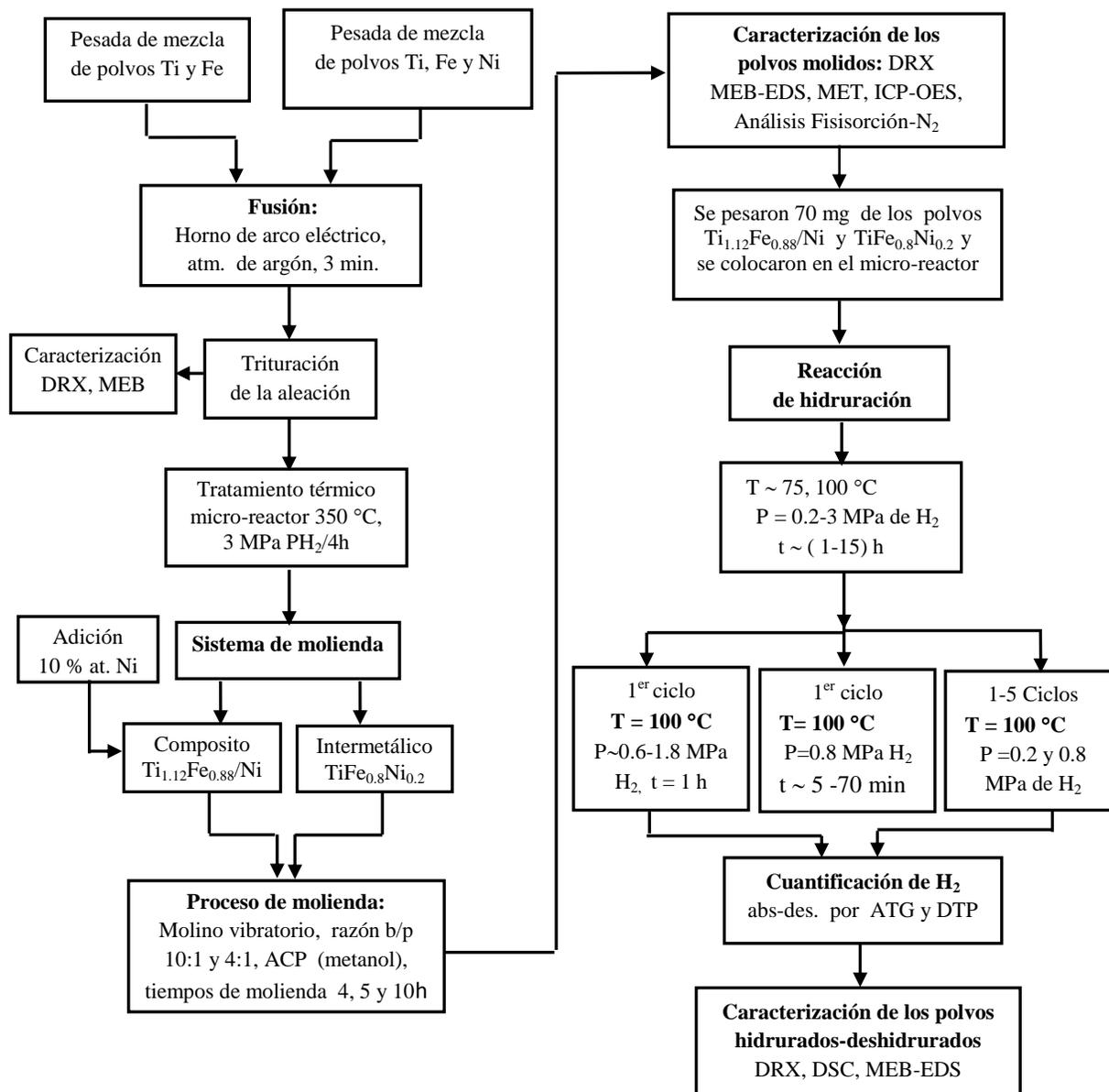


Figura 3.1. Diagrama de flujo. Absorción-desorción de hidrógeno en  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ .

Los materiales empleados en el presente trabajo fueron polvos elementales de titanio (-325 mesh, 98.0 %), marca Alfa Aesar, hierro (< 200 $\mu$ m, 99.5 %), marca Merck y níquel (< 10 $\mu$ m,  $\geq$  99.5 %), marca Merck. Se utilizaron gases de argón y hidrógeno de ultra alta pureza y nitrógeno de alta pureza.

### 3.2. OBTENCIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ y $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$ POR ARCO ELÉCTRICO.

Para la obtención de los intermetálicos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$  se empleó un equipo de fusión de arco eléctrico tal como se muestra en la figura 3.2. Se pesaron muestras de 3 gramos por triplicado por muestra de polvos puros elementales, en las relaciones estequiométricas (0.56 % atómico de titanio y 0.44 % atómico de hierro) y (0.50 % atómico de titanio, 0.40 % atómico de hierro y 0.10 % atómico de níquel). Antes de llevar a cabo la fusión las mezclas de los polvos elementales fueron compactadas en forma de pastilla en una prensa hidráulica a 200 Psi durante dos minutos. Posteriormente cada muestra en forma de pastilla se colocaron sobre el crisol de cobre dentro de la cámara del horno del arco eléctrico y se hizo vacío a - 0.7 bar durante 10 minutos para evacuar el aire dentro de la cámara.



Figura 3.2. Horno de arco eléctrico MAM-1 Johanna Otto.

Enseguida se introdujo gas argón de ultra alta pureza a la cámara a 0.4 bar y se volvió hacer vacío nuevamente, este proceso se realizó tres veces, hasta tener la cámara presurizada de argón a 0.4 bar. Se cuenta con un sistema de enfriamiento (agua) que pasa por la parte inferior del crisol de cobre y se colocó el interruptor de corriente eléctrica en posición de encendido y se hizo incidir el

electrodo superior sobre el electrodo inferior para la ignición del arco. El arco formado se hizo incidir sobre un trozo de titanio durante 15 segundos para absorber las impurezas presentes en los electrodos y enseguida el haz se pasó sobre la pastilla para llevar a cabo la fundición de la muestra por 3 minutos, se realizaron tres refundiciones a cada muestra, abriendo la cámara del horno e invirtiendo el botón de la aleación para obtener una solución sólida homogénea del intermetálico y la intensidad de corriente que se utilizó en la escala del equipo fue de 4.5. Después del tiempo de fundición se dejó enfriar la muestra en forma de lingote por un periodo de 10 minutos.

Las aleaciones obtenidas en forma de lingotes se trituraron y se molieron en atmósfera controlada de argón en un mortero grado herramienta y se pasaron por un tamizador de malla de 100 mesh para obtener las muestras en forma de polvos, con tamaño de partícula menores a 115  $\mu\text{m}$ . Una fracción de los polvos intermetálicos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$  se guardaron en viales de vidrio y en atmósfera controlada de argón para su caracterización. Las aleaciones  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$  obtenidas en forma de polvo se colocaron dentro de un micro-reactor de acero inoxidable 316 y se les realizó vacío a  $1 \times 10^{-2}$  torr por 10 minutos. Enseguida se calentaron las muestras a 350 °C con vacío y una vez alcanzada la temperatura, se hidrogenaron a presión de 3 MPa durante 4h, Después se deshidrogenaron los intermetálicos a 300 °C con vacío y se enfriaron hasta temperatura ambiente.

### **3.3. MOLIENDA MECÁNICA DE LOS INTERMETÁLICOS $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ y $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ .**

#### **3.3.1. Preparación de los medios de molienda.**

Los polvos intermetálicos de  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$  tratados térmicamente con hidrógeno y deshidrogenados con vacío fueron colocados dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada de argón de ultra alta pureza para su molienda. Polvos de la aleación en la relación estequiométrica  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$ , se vertieron dentro de un contenedor de carburo de tungsteno y se adicionó 10 % atómico de polvo de níquel al intermetálico, enseguida se adiciono metanol para humedecer la muestra y se adicionaron medios de molienda (bolas de acero inoxidable), posteriormente se sello el contenedor dentro de una caja de guantes en atmósfera controlada de argón y se procedió a la molienda mecánica, para obtener el composito  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ . Por otra parte, los polvos intermetálicos de  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  también fueron molidos.

### 3.3.2. Proceso de la molienda mecánica.

Teniendo todos los elementos dentro del contenedor, se selló herméticamente bajo atmósfera de argón. Posteriormente el contenedor se llevó al sistema de molienda (Fig. 3.3) <sup>[44]</sup> y se colocó en el porta muestra del brazo agitador del sistema y se puso a trabajar al 90 % de su capacidad, controlado por un regulador. Se realizaron diferentes procesos de molienda mecánica, variando parámetros de molienda y observar el estado final del producto. La tabla 3.1 muestra las variables del proceso de molienda mecánica para cada experimento a la que fueron sometidas. Teniendo los parámetros controlados de molienda se reprodujo el compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ . Para disminuir la temperatura durante la molienda se utilizó un ventilador de aire en dirección del contenedor de carburo de tungsteno.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales de la molienda mecánica.

Muestra	Composición Nominal (% atómico)	Tiempo de molienda (h)	ACP Metanol (mL)	Relación bolas (b/p)	Número de bolas/diámetro (mm)
TFN10B	$Ti_{0.5}Fe_{0.5}$	10.0	0.9	10:1	3/12 y 7/6.3
TFN11B	$TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$	5.0	0.8	4:1	20/6.3 y 20/4
TFN12B	$Ti_{0.5}Fe_{0.5}$	4.0	0.8	4:1	20/6.3 y 20/4
TFN15B	$Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$	4.0	0.8	4:1	20/6.3 y 20/4
TFN16B	$Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$	5.0	0.8	4:1	20/6.3 y 20/4
TFN17B	$Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$	5.0	0.8	4:1	20/6.3 y 20/4
TFN18B	$Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$	5.0	0.8	4:1	20/6.3 y 20/4

Las muestras TFN17B y TFN18B se obtuvieron bajo las mismas condiciones que la muestra TFN16B, con el objetivo de comprobar que la metodología era reproducible y repetitiva en la preparación de la aleación.

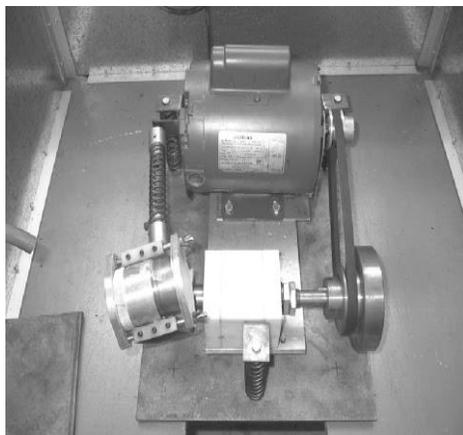


Figura. 3.3. Sistema de molienda mecánica <sup>[40]</sup>.

### 3.4. PROCESO DE ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN EL COMPUESTO $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ .

Para llevar a cabo los procesos de absorción de hidrógeno en el compuesto  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (muestra TFN11B) nanocristalino preparado por molienda mecánica se utilizó un Micro-reactor de acero inoxidable de 50 mL de volumen (Parr 4592), acoplado a una línea de vacío, tal como se muestra en la figura 3.4. Para cada prueba de hidruración a una determinada temperatura, presión y tiempo se utilizó una cantidad de masa de 70 mg del compuesto  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ . Polvos de la muestra TFN11B fueron previamente evacuados a  $1 \times 10^{-2}$  torr a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 3h. Se realizaron estudios previos para establecer las mejores condiciones de hidruración. La primer serie de pruebas de absorción de hidrogeno se realizó a  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , variando la presión de hidrógeno de 2.0-4.0 MPa durante 1h. La segunda serie consistió en realizar la hidruración a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  y presión de 3.0 MPa, con variación del tiempo de reacción de 2-15h. La tercer serie de pruebas se realizaron a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , bajo presión de hidrógeno entre 0.7-1.8 MPa durante 1h. Finalmente la cuarta serie de experimentos fueron previamente activadas a ciclos de absorción-desorción de hidrógeno a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y 3.0 MPa durante 4h y posteriormente fueron hidruradas a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y 3.0 MPa con tiempos de 2-20h. El contenido de hidrógeno absorbido en los polvos hidrurados se cuantificó por descomposición térmica (proceso de desorción de hidrógeno) por ATG.

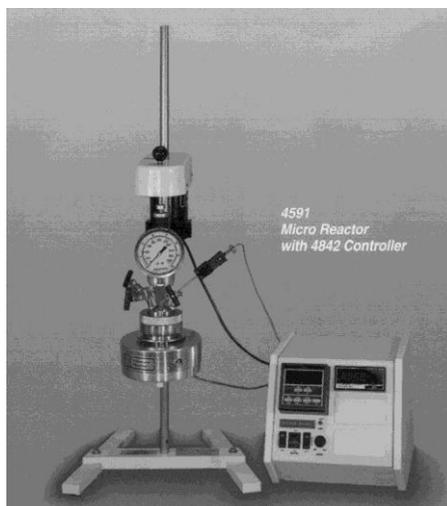


Figura 3.4. Micro-reactor para hidrogenación, marca Parr.

### 3.5. PROCESO DE ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN EL COMPOSITO $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ .

Para cada experimento de absorción de hidrógeno a una determinada temperatura, presión y tiempo se utilizó 70 mg del compuesto  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  (muestra TFN16B). Los polvos de  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  fueron previamente evacuados a 100 °C con vacío  $1 \times 10^{-2}$  torr durante 3h. En la primer serie de experimentos las muestras fueron hidruradas a 100 °C, variando la presión de hidrógeno de 0.2-1.4 MPa durante 30 min. Otras muestras también se hidruraron a la misma temperatura de 100 °C, con presión constante de 0.8 MPa y variando el tiempo de reacción de 10-90 min. Muestras del mismo lote se realizaron 5 ciclos de hidruración a 100 °C bajo presión de 0.2 MPa durante 5 min. Finalmente de la muestra TFN16B, se hidruraron a temperatura de 100 °C y presión constante de 0.8 MPa, variando el tiempo de reacción en cada ciclado de hidruración. La cuantificación del hidrógeno liberado en las diferentes muestras hidruradas se estudio por procesos de desorción de hidrógeno (pérdida de masa, % peso  $\text{H}_2$ ) utilizando un analizador termogravimétrico TGA 51 y un calorímetro SDT (DSC-TGA). El análisis TGA y DSC-TGA se realizó de temperatura ambiente hasta 240 y 320 °C con una rampa de velocidad de 10 °C/min, y un flujo de 50 y 100 mL/min de nitrógeno respectivamente.

Otras muestras de los lotes TFN15B y TFN16B (composito de  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ ) se hidruraron 100 °C con presión de hidrógeno de 0.8 MPa durante 30 min. A las dos muestras hidruradas se realizaron estudios de desorción de hidrógeno en función del tiempo a temperatura constante de 50, 80, 100, 150, 175 y 200 °C. La cuantificación del hidrógeno fue analizada utilizando el equipo calorimétrico SDT (DSC-TGA) y por estudios de desorción a temperatura programada (DTP), utilizando un equipo Multitareas RIG-100.

### **3.6. CARACTERIZACIÓN.**

#### **3.6.1. Difracción de rayos X (DRX).**

Para la caracterización de las aleaciones y después del proceso de hidrogenación se utilizó un Difractómetro de rayos X Siemens modelo D500. Las condiciones que se emplearon durante el análisis fueron: intervalo de  $2\theta$  de 30° a 100°, con un paso de  $0.04^\circ\theta$ , tiempo de paso de cuatro segundos. El tiempo de análisis utilizado por muestra fue de 117 minutos. Los difractogramas obtenidos se utilizaron para identificar la fase cristalina presente y para la determinación del tamaño promedio de partícula por la Ecuación de Sherrer y por medio del programa X Powder.

#### **3.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia Dispersiva de Rayos-X (EDS).**

Con esta técnica se caracterizo la morfología y tamaño de los polvos aleados, recocidos y molidos a diferentes tiempos. Se hicieron de igual maneras observaciones después de haber sometido los polvos a procesos de absorción-desorción de hidrógeno de los mismos. Se colocó una pequeña cantidad de polvo en una cinta de aluminio previamente adherida al portamuestras, el cual fue colocado dentro del equipo para el análisis. Se utilizó un equipo Philips XL 30. Para obtener un análisis de dispersión de rayos X (EDS) se compactó el polvo para obtener una pastilla y se seleccionaron 3 áreas con partículas a 100 aumentos para conocer la composición química elemental promedio de los polvos metálicos.

#### **3.6.3. Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).**

La composición química cuantitativa de las muestras molidas fue analizada por espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo. Los polvos fueron acidulados en ácido nítrico, al tener las muestras en disolución acuosa se transportan por medio de una bomba peristáltica hasta

el sistema nebulizador donde se forma un aerosol gracias a la acción de gas argón. El aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón por la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 10000 °C. En estas condiciones experimentales, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico y separa la radiación según su longitud de onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

#### **3.6.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).**

La caracterización por MET se realizó en un equipo Jeol 2010 (resolución 0.23 nm) y un voltaje de aceleración de 200 KV. Aproximadamente 1 mg de muestra se colocó en un vial de vidrio y se adicionaron 5 mL de alcohol isopropílico; posteriormente las partículas se dispersaron en un equipo ultrasónico durante 5 minutos. Enseguida con un capilar se colocó una gota de la solución dispersante sobre una rejilla de cobre cubierta de carbón y se dejó secar durante 10 minutos; posteriormente, la rejilla con la muestra se colocó dentro del cañón del equipo para realizar su análisis. Para obtener un análisis EDS, se seleccionó un área con la muestra para conocer su composición química elemental. Posteriormente se obtuvo un patrón de difracción de electrones en forma de anillos para determinar la estructura cristalina de la muestra.

#### **3.6.5. Mediciones de Fisisorción-N<sub>2</sub>.**

El área superficial específica BET, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, radio de poro promedio, volumen total de poro y la distribución de poro de los compuestos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (muestra TFN11B) y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  (muestras TFN15B y TFN16B) producto de la molienda mecánica fueron determinados con un equipo de Fisisorción Japan modelo Belsorp Max. Antes de las mediciones las muestras fueron desgasificadas a 200 °C en atmósfera controlada de nitrógeno durante 2h. Cuando la temperatura permanece constante se sumerge el tubo de vidrio que contiene la muestra que se encuentra en la celda BET dentro del frasco Deward que contiene nitrógeno líquido. Una vez que la señal recupera su nivel inicial se retira el frasco automáticamente y se inicia el proceso de adquisición de datos hasta obtener el análisis completo.

### 3.7. CUANTIFICACIÓN DE HIDRÓGENO.

#### 3.7.1 Análisis Termogravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

Para determinar el contenido de hidrógeno absorbido en las muestras hidruradas de  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (muestra TFN11B) y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  (muestra TFN15B y TFN16B), se realizaron estudios de descomposición térmica para cuantificar el hidrógeno liberado (pérdida de masa) en % en peso; utilizando los equipos de un Analizador Termogravimétrico TGA 51, TA Instruments y un Calorímetro SDT Q600 (DSC-TGA) TA Instruments-Waters (ver figura 3.5). Se pesaron de 10 a 20 mg de polvo hidrurado en una micro-balanza acoplada al equipo. Las condiciones que se emplearon en los equipos fueron: Rampa de 10 °C/minuto, flujo de gas argón de 50 mL/minuto (equipo TGA 51) y 100 mL/min (equipo SDT), desde temperatura ambiente hasta 320 °C. También se realizaron isotermas a 50, 80, 100, 150, 175 y 200 °C durante 120 min por medio del equipo SDT. Al finalizar el análisis termogravimétrico se determinó la cantidad de masa pérdida en % en peso de hidrógeno, en función de una rampa de temperatura ascendente; o isotérmicamente como una función del tiempo en una atmósfera controlada de nitrógeno. Para determinar el tipo de reacción, a muestras seleccionadas se utilizó la técnica DSC en el equipo SDT Q600.

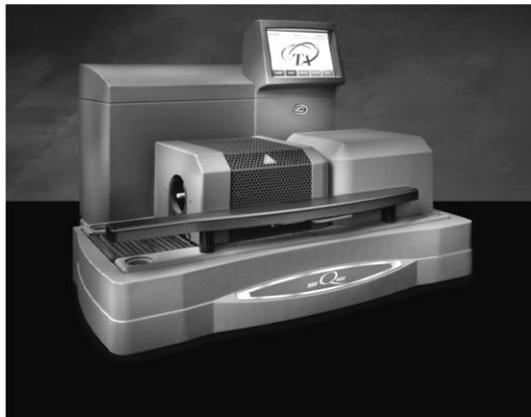


Figura 3.5. Calorímetro SDT Q600 TA Instruments-Watters

#### 3.7.2. Desorción a Temperatura Programada (DTP).

Para determinar el hidrógeno liberado en muestras hidruradas seleccionadas del lote TFN15B se realizaron estudios de desorción a temperatura programada (DTP) en un equipo multitareas RIG/100 que cuenta con un detector de conductividad térmica. Antes de realizar los experimentos la calibración del área bajo la curva se lleva a cabo inyectando un flujo de 100 mL/min de una

mezcla de 5 % H<sub>2</sub>/Ar. Se pesaron de 0.5 a 1 g de muestras hidruradas y se colocaron dentro del reactor. La desorción de hidrógeno, para cada muestra se realizó calentando a una rampa de 10 °C/min desde temperatura ambiente a temperatura programada a 80, 100, 130, 160 y 200 °C durante 80 min aproximadamente. El contenido de H<sub>2</sub> liberado durante la desorción se determina utilizando el área bajo la curva en los perfiles de desorción.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta los resultados de las propiedades de absorción de hidrógeno en los compuestos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  nanocristalinos obtenidos por fusión de arco eléctrico seguida de molienda mecánica. Primero se muestran los resultados obtenidos de cada una de las técnicas de caracterización realizadas en la síntesis de los intermetálicos. El segundo objetivo muestra las características de absorción-desorción de hidrógeno en los compuestos intermetálicos antes mencionados.

#### 4.1. SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ .

##### 4.1.1. Difracción de rayos X.

La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de la mezcla inicial Ti-Fe (TFN10) antes y después de la fundición y molienda mecánica por 10h. Se observa en la figura 4.1a solamente los picos característicos de Ti y Fe, tomándolos como referencia en la evolución estructural. Después de la fundición por arco eléctrico durante 9 min, tal como se muestra en la figura 4.1b, se observan otras reflexiones diferentes a los polvos elementales, principalmente en  $2\theta \cong 42.9^\circ$ ,  $62.2^\circ$ ,  $78.5^\circ$  y  $93.8^\circ$ , según la tarjeta No. JCPDS 19-0636 corresponde a la fase cristalina FeTi, esto nos indica que los átomos de titanio entraron en solución en la matriz de hierro durante la fundición. Además se observan otros picos de menor intensidad en ( $2\theta \cong 39.3^\circ$ ,  $41.8^\circ$ ,  $45.6^\circ$  y  $71.2^\circ$ ) y corresponde a la fase de FeTiO, este óxido presente se formó durante la fundición y cuando estuvo en contacto con el aire forma una capa de óxido. También se observa otro pico en  $2\theta \cong 36.8^\circ$ , que corresponde a la fase de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, esta fase presente se debe a que durante la trituración del lingote de la aleación, la base del mortero de acero inoxidable y el brazo estaban contaminados con óxido superficial. Después de 10h de molienda mecánica utilizando la relación de peso de las bolas a peso del polvo (R:b/p) de 10:1, se observa en el difractograma de la figura 4.1c un ensanchamiento y amorfización de los picos de la fase FeTi, lo cual es indicativo de una disminución del tamaño de partícula. Además se observan otras reflexiones presentes que corresponde a las fases de WC<sub>1-x</sub> y Fe, estas impurezas se debe al desgaste del contenedor y los medios de molienda respectivamente. Esto nos indica que bajo estas condiciones, el proceso de la molienda mecánica es muy energético.

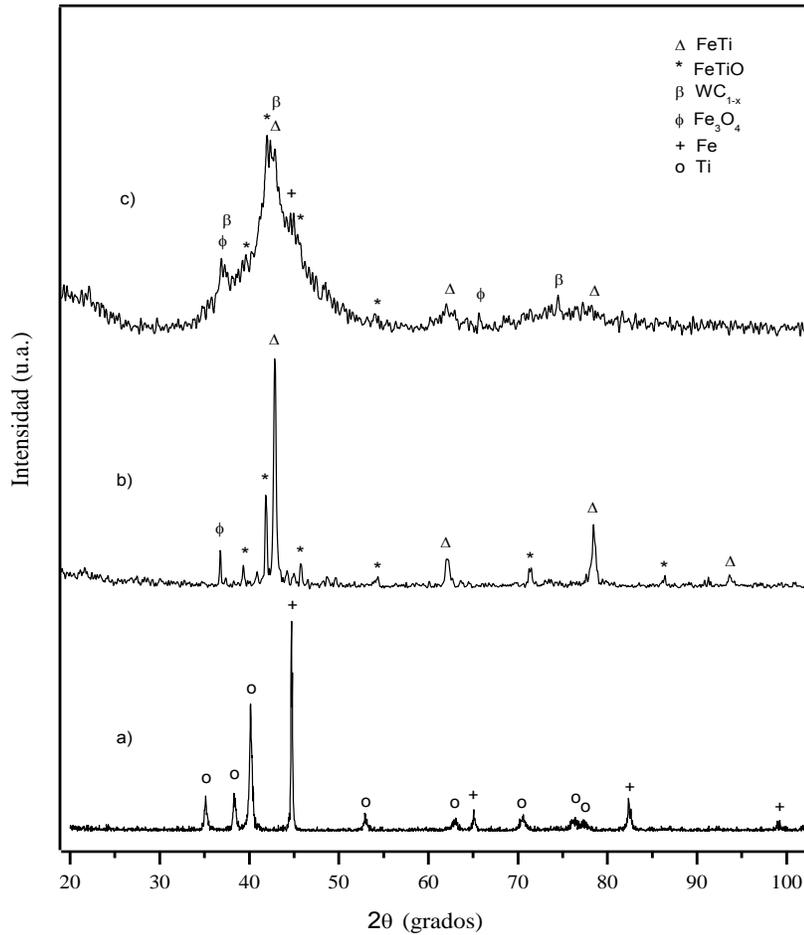


Figura 4.1. Patrón de DRX para polvos de Ti-Fe. a) mezcla inicial, b) mezcla fundida y c) aleación molida por 10h.

En base a este resultado obtenido y evitar una amorfización y contaminación del producto final se cambiaron las variables del proceso de la molienda en: relación en peso bolas/peso de la muestra a 4:1, mezcla de las bolas de 20/ 6.3 mm y 20/ 4 mm de diámetro y tiempo de molienda de 4 y 5h (ver tabla 3.1). La figura 4.2 presenta los patrones de difracción de rayos X de la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (muestra TFN11B) obtenida a diferentes etapas. La figura 4.2a muestra los picos característicos de la mezcla de los polvos elementales de Ti, Fe y Ni antes de ser fundidos. Después de la fundición y triturada se obtiene la formación de una solución sólida homogénea con estructura cubica simple de FeTi, indicando que los átomos de titanio y níquel entraron en solución en la matriz de hierro durante la fundición. Después de ser tratada térmicamente con

hidrógeno y deshidrogenada con vacío (figura 4.2b), se observan picos más intensos y estrechos característicos de la fase cristalina de FeTi. La adición de níquel durante la fundición es de obtener una aleación ternaria en la relación estequiométrica  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y que actuará como catalizador durante los procesos de hidruración. También se observa en la aleación, que los picos principales del FeTiO disminuyeron su intensidad con respecto a la mezcla que fue fundida por arco eléctrico (figura no descrita en esta parte) esto se debió a que el oxido fue reducido cuando fue tratado térmicamente a 350 °C a 3 MPa de presión de  $\text{H}_2$  durante 4h. Después de 5h de molienda las reflexiones presentan ensanchamiento de la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y corresponde a la fase cristalina de FeTi, este ensanchamiento de los picos puede asociarse conjuntamente a un decremento del tamaño de partícula, por la inducción de los esfuerzos internos que sufrió el material durante la molienda mecánica. El tamaño de cristalita se muestra en la tabla 4.6, para este cálculo se determinó utilizando el programa X Powder y la estimación del tamaño promedio de cristalita por el ensanchamiento del pico de DRX, utilizando la ecuación de Sherrer <sup>[41]</sup>.

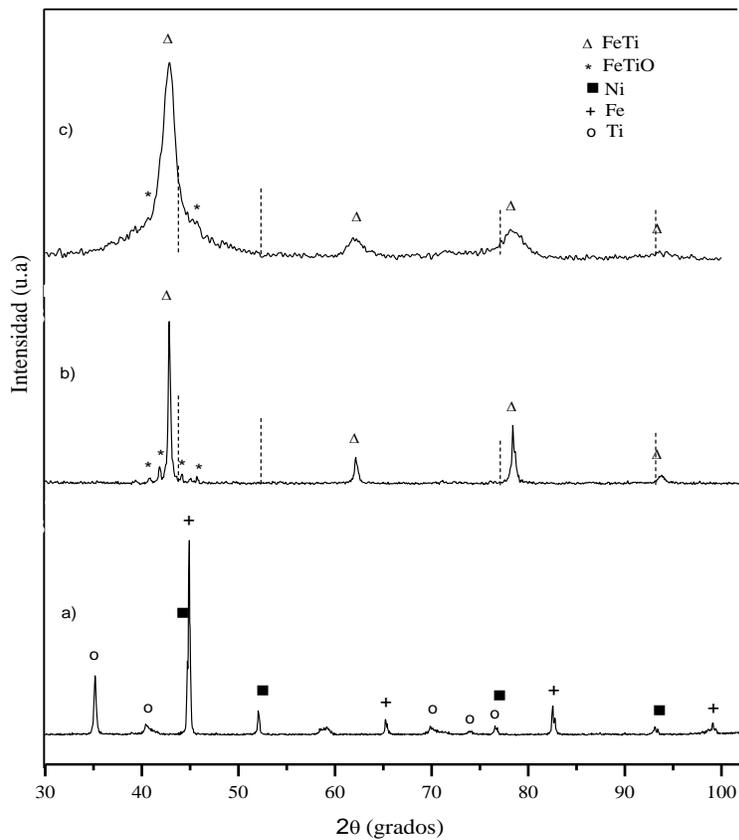


Figura 4.2. Patrón de DRX para polvos de Ti-Fe-Ni. a) polvos elementales, b) fundida y tratada térmicamente y c) después de 5h de molienda mecánica.

Otra mezcla de polvos elementales en la relación estequiométrica 0.5% atómico Ti y 0.5 % atómico Fe se fundió, tratada térmicamente con hidrogeno-deshidrogenada y molida por 4h utilizando los mismos parámetros de molienda que la muestra TFN11B, se obtuvo la aleación  $Ti_{0.5}Fe_{0.5}$  (muestra TFN12B). La figura 4.3a muestra los picos característicos de Ti y Fe como materiales iniciales. La figura 4.3b muestra las reflexiones características de la fase TiFe después del proceso de la fundición y se observan otras reflexiones de menor intensidad que corresponden a la fase FeTiO, como impureza. Después de que la muestra fue hidrogenada-deshidrogenada, se observa en la figura 4.3c como los picos de la fase de FeTi son más estrechos y la intensidad de las reflexiones del óxido disminuyeron por efecto de la reacción de reducción con hidrógeno a la que fue sometida, en comparación con el óxido de la figura 4.2b. Con 4h de molienda mecánica la muestra TFN12B (figura 4.3d) solamente presenta ensanchamiento y disminución de la intensidad de los picos de la fase FeTi, característicos de un material nanocristalino. También fueron observadas otras reflexiones de menor intensidad y corresponde al óxido de TiFeO, esta oxidación se debe a que la aleación tiene gran afinidad de oxidarse superficialmente al contacto con aire y a la humedad del ambiente.

L. Zaluski y Col.<sup>[8]</sup> encontraron contaminación de oxígeno superior al 3 % atómico cuando prepararon Fe-Ti amorfo y nanocristalino después de 20h de molienda mecánica, esta contaminación, se debe a que los polvos iniciales de Ti y Fe contienen una cantidad significativa de oxígeno del 0.8 % atómico y en el manipuleo durante su preparación fue posible introducir substancialmente oxígeno en la muestra. El producto final de la molienda se obtiene superficies metálicas frescas y es muy reactivo a oxidarse superficialmente en contacto con el ambiente, y porque el Ti tiene gran afinidad de captar oxígeno.

M. Bououdina y Col.<sup>[19]</sup> también reportaron que durante la síntesis del intermetálico TiFe por la técnica de inducción, encontraron trazas de  $Ti_2Fe$  o impurezas de  $Ti_2FeO_x$ , estas impurezas presentes se debe a que durante el vaciado del intermetálico en presencia de pequeñas concentraciones de air, el Ti tiene gran afinidad a la oxidación. Después de la molienda mecánica de 65 h de molienda mecánica había impurezas de carburo de tungsteno en el intermetálico por los medios de molienda y el contenedor.

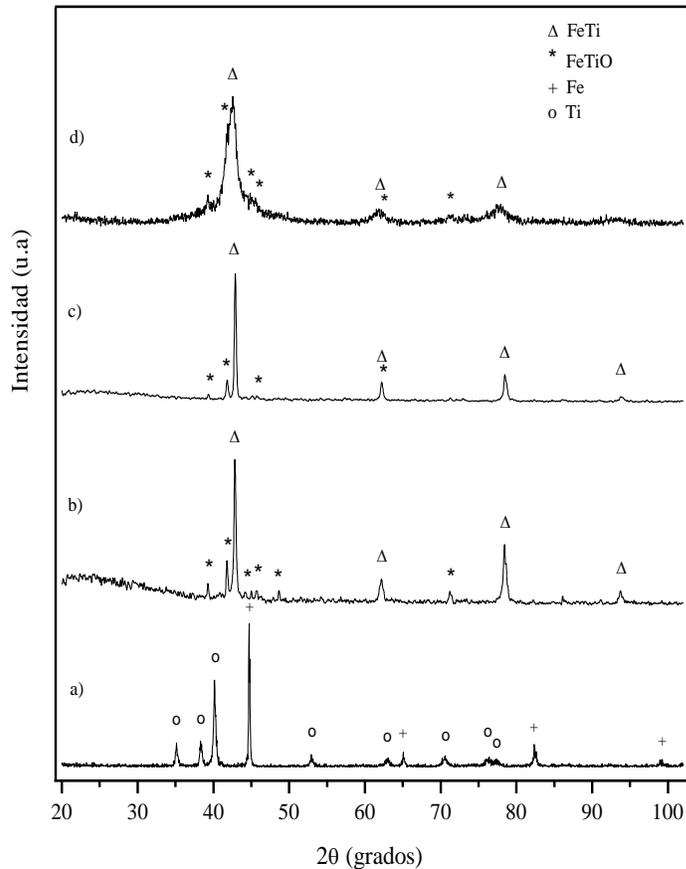


Figura 4.3. Patrón de DRX para polvos de Fe-Ti. a) polvos elementales, b) fundida por arco eléctrico y c) hidrogenada-deshidrogenada y d) después de 4h de molienda mecánica.

#### 4.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

La imagen de la figura 4.4a muestra la morfología de la aleación ternaria  $\text{TiFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.2}$  fundida, triturada y tamizada. Se observa que las partículas tienen diferente tamaño y son de forma irregular, ya que durante la trituración no hay un control de tamaño de partícula y tamizándolas con una malla de 125 mesh se encuentran con partículas del orden muy variado de 50-120  $\mu\text{m}$ . La figura 4.4b muestra una micrografía de la aleación después de un tratamiento térmico a 350  $^{\circ}\text{C}$  con presión de hidrógeno a 3 MPa durante 4h y deshidrogenada con vacío, y después de 5h de molienda (muestra TFN11B), disminuye considerablemente el tamaño de las partículas formando aglomerados de partículas muy finas, obteniéndose un control de tamaño de grano homogéneo de partículas menores a 4  $\mu\text{m}$ .

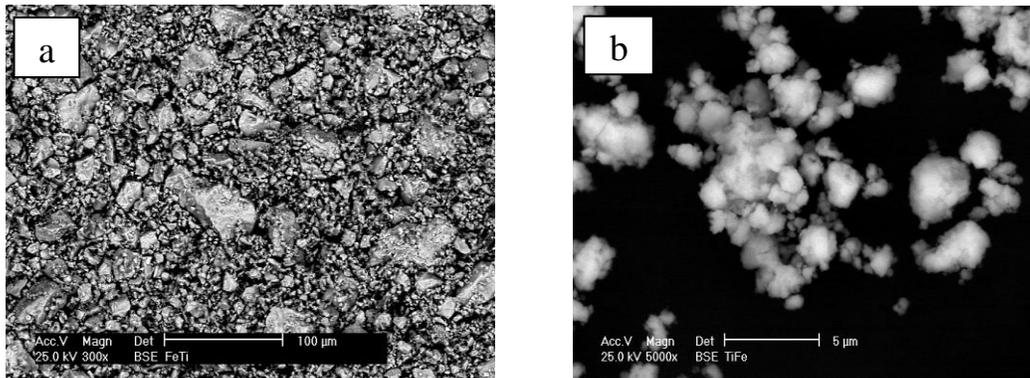


Figura 4.4. Imagen de MEB de la aleación  $\text{TiFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.2}$  a) obtenida por fusión por arco eléctrico y b) después de 5h de molienda mecánica.

La figura 4.5 corresponde a la aleación  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}$  (muestra TFN12B) preparada bajo las mismas que la muestra TFN11B con la diferencia del tiempo de molienda de 4h. Se observa que las partículas son de forma irregular formando aglomerados pequeños con tamaños menores a  $4\ \mu\text{m}$ . Por la técnica de dispersión de energía de rayos X se observó que las partículas estas formadas por Fe, Ti y  $\text{O}_2$ . La presencia del oxígeno en la aleación  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$ , se debe a que tiene gran afinidad de oxidarse superficialmente el intermetálico al contacto con el ambiente formando el  $\text{TiFeO}$ , esta fase también fue identificada por DRX.

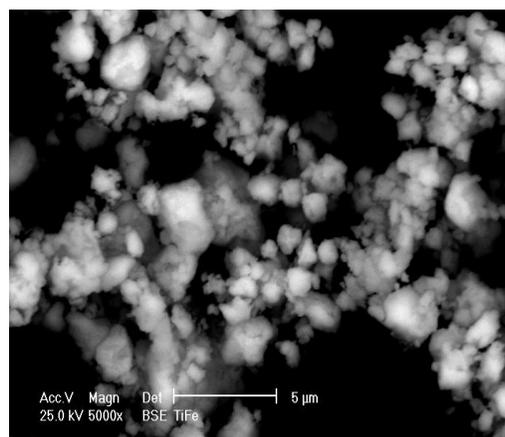


Figura 4.5. Imagen de MEB de la aleación  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$  después de 4h de molienda mecánica.

### 4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 4.6a se muestra una imagen obtenida por TEM de las partículas de  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (muestra TFN11B). De la imagen en campo oscuro, los tamaños de cristalita son menores a 12 nm, el cual es muy similar a los resultados obtenidos por DRX. Estas partículas producen un patrón de difracción de electrones de anillos, ver figura 4.6b, lo cual indica que se trata de un policristal. Se observa sobre los anillos aparecen puntos de mayor intensidad que representan direcciones preferenciales de planos.

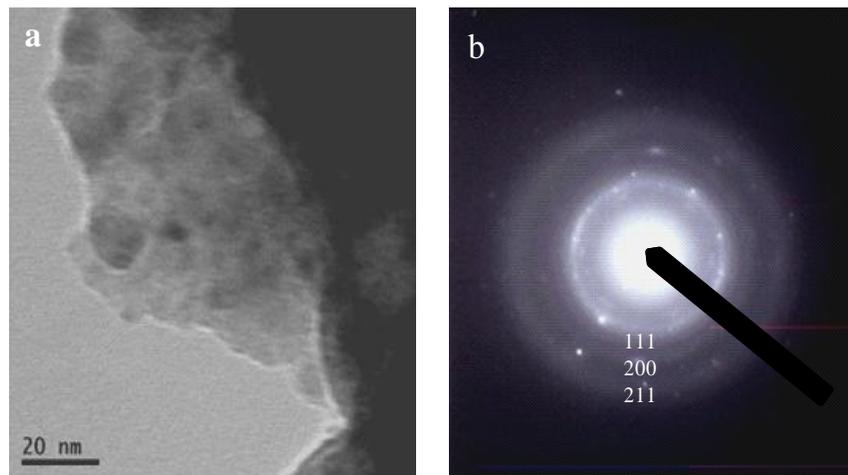


Figura 4.6. a) Imagen de MET del polvo de la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  preparada por 5h de molienda y b) Área seleccionada del patrón de difracción de electrones.

La tabla 4.1 indica las distancias interplanares medidas y se calcularon con la Ley de Bragg:  $Rd = \lambda L$ , de esta ecuación se tiene que  $d = \lambda L / R$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es longitud de onda (0.0251 Å),  $L$  es la longitud de la cámara (120 cm),  $R$  es la distancia medida, esta ecuación establece la relación entre los radios medidos de los patrones de difracción electrónico y la distancia interplanar de la aleación cristalina en estudio. Las distancias calculadas se compararon con reportadas en las tarjetas de difracción de rayos X. La indexación del patrón de difracción de anillos nos indicó que las distancias interplanares corresponden a los índices de Miller (110), (200) y (211) característicos de la fase cristalina FeTi, No. tarjeta JCPDS 19-0636. La estructura cristalina fue confirmada por ser del tipo CsCl con estructura cubica simple.

Tabla 4.1. Indexado del patrón de anillos de la muestra TFN11B. La fase corresponde a FeTi.

Anillo	Distancia interplanar (Å)		Índice de Miller
	Experimental	TiFe	
1	2.109	2.097	(110)
2	1.491	1.485	(200)
3	1.253	1.214	(211)

## 4.2. SÍNTESIS DEL COMPOSITO $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ .

### 4.2.1 Difracción de rayos X.

La figura 4.7 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra TFN15B, en composición  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ . La figura 4.7a corresponde a la mezcla de los polvos iniciales de Ti y Fe. Después de ser fundida se observa en la figura 4.7b las reflexiones características de la fase FeTi, con otros picos de menor intensidad que corresponde al óxido TiFeO como impureza presente. Antes de la molienda, al intermetálico  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}$  se adicionó 10 % atómico de níquel (figura 4.7c) durante la molienda mecánica, se utilizó la relación peso bolas a polvo (R:b/p) de 4:1, y después de 4h de molienda continua se observa el mismo comportamiento que las muestras anteriores molidas, disminución y ensanchamiento de los picos de difracción de la fase FeTi, característico de un compuesto nanocristalino, con la diferencia de que en este caso el níquel está disperso en la matriz de la aleación  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}$  y no está sustituyendo átomos de Fe en la aleación binaria, tal como se observa en el patrón de difracción (figura 4.7d), picos característicos de la fase de níquel. La cantidad de metanol adicionado durante el proceso de la molienda evitó la incrustación de la mezcla con los medios de molienda y el contenedor, además con este tiempo de molienda de 4h se formó el composito  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ . Para comprobar si el método es reproducible en la obtención del composito  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  se prepararon tres muestras con identificación TFN16B, TFN17B y TFN18B en las mismas condiciones que la muestra TFN15B, en este caso sólo se varió el tiempo de molienda a 5h, para ver el efecto del tamaño de partícula con respecto al tiempo de molienda.

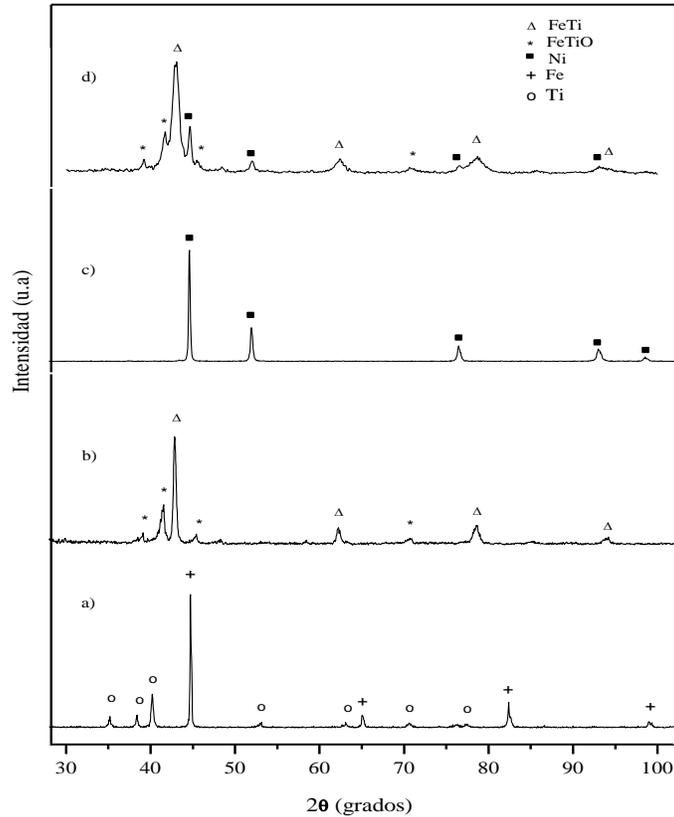


Figura 4.7. Patrón de DRX del compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ .  
a) polvos elementales, b) fundida por arco eléctrico, c) polvo de Ni  
y d) 4h de molienda de la mezcla  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos por DRX, en la figura 4.8 se observa que después de ser molidos por 5h, están presentes las reflexiones características de la cristalina FeTi en estudio (JCPDS 19-0636) y la fase Ni (JCPDS 4-0850), mostrando que las tres muestras tenían picos característicos de un material nanocristalino, los cuales se ensacharon debido a la disminución del tamaño de partícula. Comparando con el difractograma de la figura 4.7d hay cierta similitud en el producto final, solamente se observa en estas tres muestras que los picos están más ensachados con respecto a la muestra TFN15B. Se puede decir que el método es reproducible para obtener compositos  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  con estructura nanocristalina.

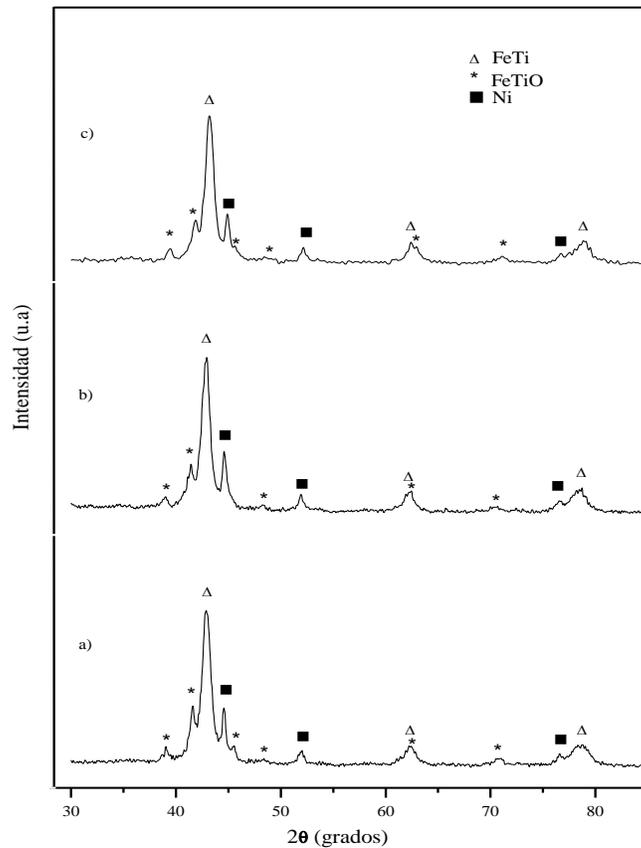


Figura 4.8. Patrón de DRX de los composites  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ , después de 5h de molienda mecánica. a) muestra TFN16B, b) muestra TFN17B y c) muestra TFN18B.

#### 4.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

La figura 4.9 muestra imágenes de MEB de las diferentes etapas de la obtención del composite  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ . Después de haber sido fundida, triturada y tamizada se observa en la aleación  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}$  partículas con una morfología uniforme con tamaño de partículas menores a  $120 \mu m$  (Fig. 4.9a). La imagen con amplificación 500x (Fig.4.9b) muestra un fundido homogéneo, formando dendritas la aleación  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}$ . Antes de la molienda mecánica a la aleación se adiciono 10 % atómico de níquel y después de 5h de molienda (muestra TFN16B), utilizando la relación de peso bolas a peso muestra de 4:1, se observa en la figura 4.9c; una disminución de tamaño de partícula menores a  $4 \mu m$ , además forman aglomerados de partículas muchos más finas, esto se debe a la deformación mecánica que sufren los polvos durante el transcurso de la molienda. La figura 4.9d corresponde a una muestra del compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (TFN16B), hidrurada a  $100 \text{ }^\circ C$  con presión de hidrógeno de 0.8 MPa durante 30 min, en este caso la

morfología cambio con respecto a la molida por 5h. Se observa que los aglomerados de las partículas se disgregaron en partículas más finas.

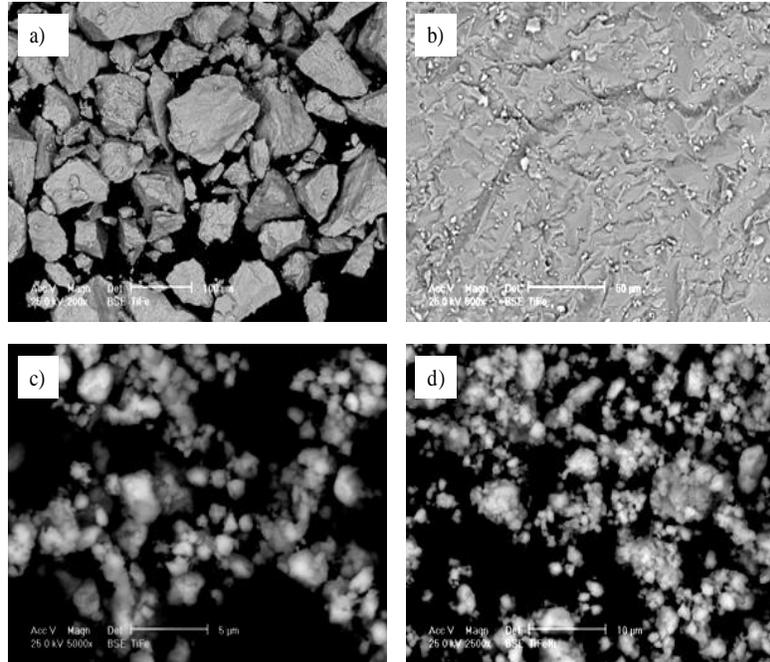


Figura 4.9. Imagen de MEB de la obtención del compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ : a) aleación  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}$  fundida y tamizada con amplificación a 200x, b) aleación  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}$  amplificada a 500x, c) compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  después de 5h de molienda mecánica y d) compuesto hidrurado.

#### 4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 4.10 se muestra una imagen de las partículas del  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (TFN16B) preparada por 5h de molienda. De la imagen en campo oscuro se puede observar claramente que el tamaño de cristalita es menor a 10 nm y su morfología no está muy bien definida, se observa que las partículas forman aglomerados de nanocristales del compuesto (Fig. 4.10a). Estas partículas producen un patrón de difracción de electrones de anillos, (Figura 4.10b) del compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ , lo cual indica que se trata de un policristal. Se observa sobre los anillos puntos de mayor intensidad que representan direcciones preferenciales de planos. La tabla 4.2 muestra las distancias interplanares medidas con la ecuación  $d = \lambda L / R$  y se comparan con las distancias reportadas en las tarjetas de difracción de rayos X JCPDS para las fases de FeTi y Ni. La indexación del patrón de difracción de anillos nos indica que las distancias interplanares

obtenidas corresponden a los índices de Miller (110), (200), (211) y (220) característicos de la fase FeTi.

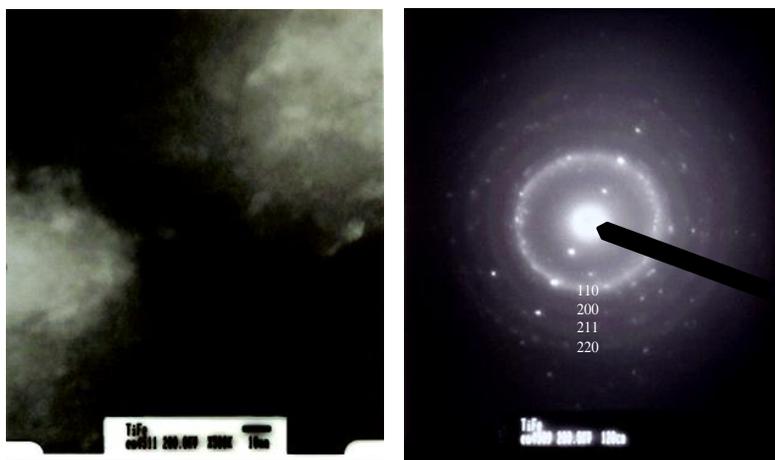


Figura 4.10. a) Imagen de MET del polvo del compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  preparada por 5h de molienda mecánica y b) Área seleccionada del patrón de difracción de electrones.

Tabla 4.2. Indexado del patrón de anillos de la muestra (TFN16B). La fase corresponde a FeTi.

Anillo	Distancia interplanar (Å)		Índice de Miller
	Experimental	Teórico	
1	2.088	2.097	(110)
2	1.498	1.485	(200)
3	1.269	1.214	(211)
4	1.069	1.052	(220)

### 4.3. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA POR DRX.

La estructura cristalina reportada en la literatura para la fase FeTi es un sistema cúbico simple. Para confirmar que se ha obtenido la estructura cristalina de las muestras finales de las figuras 4.2c, 4.7d y 4.8a se identificaron las reflexiones características de la muestra en estudio, para lo cual se aplica el procedimiento de indexación a los difractogramas de rayos X y utilizando formulas 2.1 a 2.7 del capítulo 2, se obtuvieron las tablas 4.3 y 4.4. Indexando los patrones de

difracción de rayos X, se obtuvo el parámetro de red de 0.2972 nm para el compuesto  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (TFN11B). El parámetro de red obtenido es muy cercano al reportado en las tablas JCPDS de 0.2974 nm y corresponde a la fase cristalina de TiFe, confirmando que el compuesto  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  nanocristalino tiene una estructura cubica simple y pertenece a la fase cristalina de FeTi. De igual forma se calculó el parámetro de red para las muestras TFN15B y TFN16B con composición  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ , obteniéndose el parámetro de red de 0.2974 y 2976 nm respectivamente.

Tabla 4.3. Indexación de los patrones de difracción de rayos X del FeTi ( $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ ).

Material $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ (TFN11B)		Radiación: $\text{CuK}\alpha$		$\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.15406 \text{ nm}$			
No. Pico	$2\theta (^{\circ})$	$\text{sen}^2\theta$	$\text{sen}^2\theta / \text{sen}^2\theta_{\text{min}}$	$3(\text{sen}^2\theta / \text{sen}^2\theta_{\text{min}})$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	a ( nm )
1	42.98	0.134142	1.00000	3.00000	2	110	0.2974
2	62.48	0.268897	2.00508	6.01524	4	200	0.2970
3	78.96	0.404250	3.01355	9.04067	6	211	0.2981
4	93.91	0.534090	3.98148	11.9444	8	220	0.2973

Tabla 4.4. Indexación de los patrones de difracción de rayos X del FeTi ( $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ ).

Material TiFe/Ni (TFN15B)		Radiación: $\text{CuK}\alpha$		$\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.15406 \text{ nm}$			
No. Pico	$2\theta (^{\circ})$	$\text{sen}^2\theta$	$\text{sen}^2\theta / \text{sen}^2\theta_{\text{min}}$	$3(\text{sen}^2\theta / \text{sen}^2\theta_{\text{min}})$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	a ( nm )
1	42.97	0.134140	1.00000	3.00000	2	110	0.2974
2	62.44	0.268661	2.00277	6.00832	4	200	0.2972
3	78.80	0.402882	3.00334	9.01003	6	211	0.2982
4	93.34	0.537837	4.00938	12.02815	8	220	0.2970

#### 4.4. TAMAÑO PROMEDIO DE LA PARTICULA OBTENIDO POR DRX.

Para la determinar el tamaño promedio de cristalita obtenido por difracción de rayos X se utilizó la metodología descrita por Suryanarayama <sup>[41]</sup> y el Programa X Powder. Del patrón de difracción de rayos X se seleccionaron los tres picos, en ángulo  $2\theta$  indexados y el ancho del pico FWHM por el programa Winfit. Además se utilizó el programa X Powder, que se basa en la determinación de estructura cristalinas, para el caso particular de este método se utilizaron los archivos de las muestras analizadas por DRX. En tabla 4.5 se muestran los cálculos para obtener los valores de  $B_s \cos \theta$  y  $\sin \theta$  de la muestra TFN11B utilizando las ecuaciones 2.8 a 2.12. Asimismo se obtiene una gráfica tal como se muestra en la figura 4.11, donde se gráfica  $B_s \cos \theta$  contra  $\sin \theta$ . De igual forma se determinó la pendiente y ordenada para calcular el tamaño de cristalita promedio.

Tabla 4.5. Ancho del pico de DRX y valores de  $B_s \cos \theta$  y  $\sin \theta$  para la fase TiFe ( $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ ).

Pico	$2\theta$ (grados)	$\theta$ (grados)	hkl	FWHM (grados)	FWHM (rad)	$\theta$ (rad)	Cos $\theta$	Sen $\theta$	$B_s$ (rad)	$B_s * \cos \theta$
1	43.00	21.50	110	1.0040	0.0175	0.3752	0.9304	0.3664	0.0175	0.0163
2	62.28	31.14	200	1.4560	0.0254	0.5434	0.8560	0.5170	0.0254	0.0217
3	78.88	39.44	211	2.1020	0.0367	0.6882	0.7724	0.6352	0.0367	0.0283

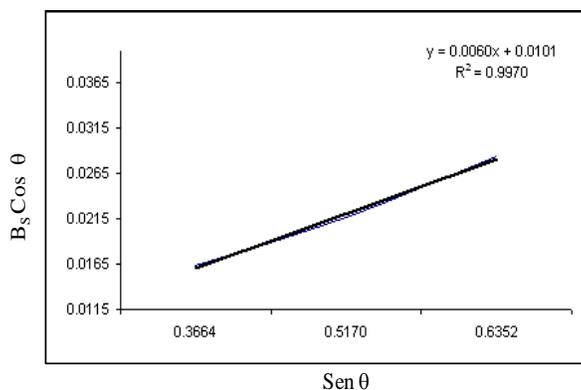


Figura 4.11. Gráfica  $B_s \cos \theta$  vs  $\sin \theta$  para determinar la pendiente y ordenada al origen en el cálculo del tamaño de cristalita promedio.

De la gráfica se obtiene una recta con ordenada al origen de 0.0101 y pendiente de 0.0060.

Sustituyendo estos valores en la ecuación  $B_S \cos \theta = k\lambda/L$  se tiene lo siguiente.

$$B_S \cos \theta = k\lambda/L = 0.0101$$

Despejando L se tiene

$$L = k\lambda / B_S \cos \theta = (1) (1.54056) / 0.0101 = 139.9 \text{ \AA} \approx 13.99 \text{ nm.}$$

El tamaño promedio de cristalita es de 14 nm para el compuesto  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  calculado a partir del difractograma de la muestra TFN11B. En la tabla 4.6 se muestra el valor del tamaño de cristalita promedio para las 4 muestras TFN15B, TFN16B, TFN17B y TFN18B con composición  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ , utilizando el mismo procedimiento que la muestra TFN11B. Utilizando los archivos del análisis de difracción de rayos X y procesándolos en el programa X Powder se determinó el tamaño de cristalita. La figura 4.12 muestra la gráfica obtenida del cálculo del tamaño de cristalita utilizando la curva Gaussiana. Se observa que el tamaño de cristalita disminuye ligeramente conforme se incrementa el tiempo de molienda a 5h con respecto a la muestra molida por 4h, y por ambos métodos los valores obtenidos del tamaño promedio de cristalita son muy semejantes.

Tabla 4.6. Valores del tamaño promedio de cristalita de los compuestos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  que fueron preparadas por molienda mecánica.

Muestra	Molienda (h)	Compuesto	Tamaño promedio de cristalita Ec. Sherrer (nm)	Tamaño promedio de cristalita Programa X Powder ( nm )
TFN11B	5	$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	14.0	12.8
TFN15B	4	$\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$	12.9	11.4
TFN16B	5	$\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$	10.5	7.2
TFN17B	5	$\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$	12.6	11.2
TFN18B	5	$\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$	10.8	8.5

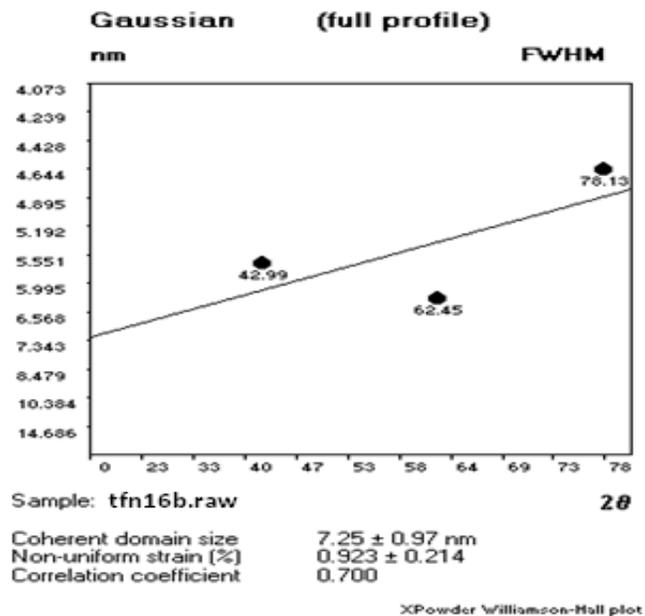


Figura 4.12. Cálculo del tamaño de cristalita utilizando la curva Gaussiana.

#### 4.5 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES) Y ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDS).

Por medio de la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) se determinó la composición química cuantitativa para los elementos Ti, Fe y Ni en las muestras TFN11B, TFN12B, TFN15B y TFN16B después de haber sido molidas mecánicamente. También por medio de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido se determinó un análisis cuantitativo de la composición química elemental de las muestras realizando varios análisis puntuales de las muestras que fueron fundidas por arco eléctrico y a las que fueron molidas mecánicamente por medio del molino vibratorio. En la tabla 4.7 se muestra los resultados obtenidos por ICP-OES y por EDS de las 4 muestras preparadas por molienda mecánica.

Tabla 4.7. Análisis cuantitativo obtenido por ICP-OES y por EDS de los compuestos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ .

Muestra	Compuesto	Tiempo de molienda (h)	Composición Nominal (% atómico)			ICP-OES (% atómico)			EDS (% atómico)		
			Ti	Fe	Ni	Ti	Fe	Ni	Ti	Fe	Ni
TFN11B	$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	5	50.0	40.0	10.0	49.74	40.21	10.05	50.62	39.53	9.85
TFN12B	$\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$	4	50.0	50.0	--	49.54	50.46	--	49.36	50.64	--
TFN15B	$\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$	4	50.0	40.0	10.0	49.61	40.25	10.14	49.74	40.64	9.62
TFN16B	$\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$	5	50.0	40.0	10.0	49.26	40.41	10.33	49.35	40.71	9.94

Para comparar la composición química de Ti, Fe y Ni obtenida por ICP-OES con los análisis por EDS, no se cuantifico el contenido de oxígeno presente en las muestras. Por la técnica de EDS se realizaron 10 análisis puntuales a cada muestra para tener resultados más confiable, se puede observar que los resultados obtenidos por EDS son muy cercanos a los resultados obtenidos por ICP-OES. Los resultados obtenidos son muy cercanos al valor teórico que se pretendía obtener. Cabe mencionar que el contenido de oxígeno vario en las diferentes aleaciones y son del orden de 5 a 9 % atómico, esta contaminación se debió a que después de la fusión por arco eléctrico los intermetálicos durante la trituración, molienda, exposición al ambiente y caracterización de los intermetálicos los polvos tienden gran afinidad de oxidarse superficialmente. Además de que se utilizó metanol como agente de control de proceso durante la molienda y posiblemente contribuyó a oxidarse por la afinidad del Ti de capturar oxígeno. Se puede observar que la composición química de los dos compuestos preparados  $\text{TiFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  son muy cercanos al valor nominal.

En la figura 4.13 se muestra el espectro EDS de la muestra TFN11B donde se indica la composición química elemental de la aleación  $\text{TiFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$ , que esta formada por Fe, Ti y Ni. También se alcanza apreciar el pico característico del oxígeno.

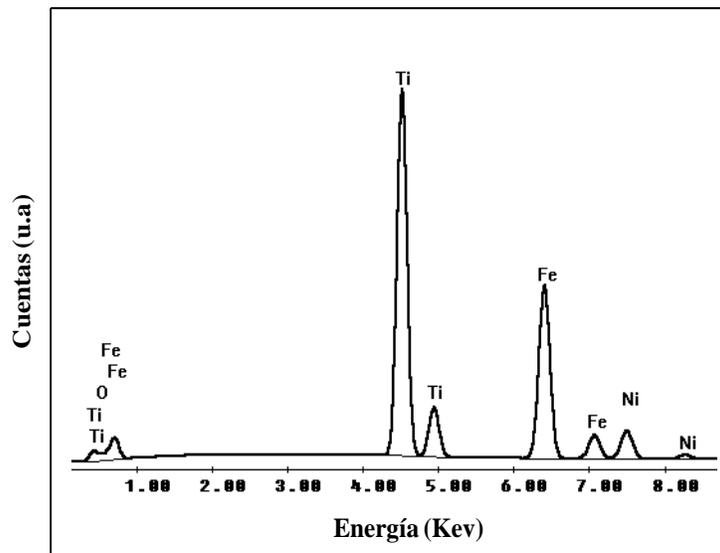


Figura. 4.13. Espectro EDS de la aleación  $\text{TiFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$  después de 5h de molienda mecánica.

La figura 4.14 muestra el espectro EDS de la muestra  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  (TFN16B) obtenida por 5h de molienda mecánica, se observa los elementos químicos presentes de Ti, Fe y Ni de que esta formada el compuesto, además se observa la presencia de oxígeno, esta contaminación se debe a que el compuesto en presencia de aire tiende a oxidarse superficialmente, por la gran afinidad del elemento de titanio que tiene con el oxígeno.

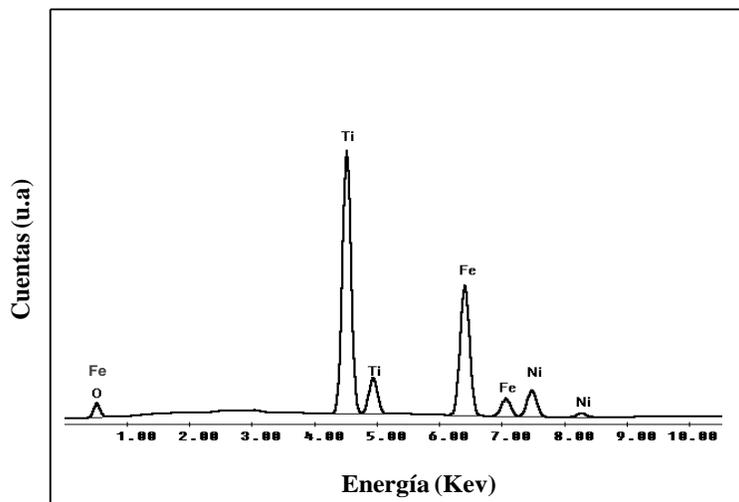


Figura 4.14. Espectro EDS del compuesto  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  después de 5h de molienda mecánica.

#### 4.6. MEDICIONES DE FISISORCIÓN-N<sub>2</sub>.

Las propiedades texturales de las aleaciones  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{FeTi/Ni}$  fueron caracterizadas mediante mediciones de fisisorción en nitrógeno; la isoterma de adsorción-desorción y la curva de histéresis se representan en las figuras 4.15 y 4.16, ambas muestras TFN15B y TFN16B muestran una isoterma del tipo II característica de un sólido macroporoso o no poroso y posee un angostamiento en el ciclo de histéresis y es del tipo H3, asociada con aglomerados de poros de placas paralelas (slit-shaped). Las propiedades texturales se reportan en la tabla 4.8; aplicando el método BET se determinó el área específica, observándose que el intermetálico  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  tiene un área específica muy pequeña de  $0.94168 \text{ m}^2/\text{g}$  con respecto a las muestras  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  que fueron más del triple. Con el método BJH, se determinó el radio de poro observándose que las muestras  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  preparadas con 4 y 5h de molienda tienen un radio de poro más pequeño con respecto a la aleación ternaria  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ . Lo significativo de este tipo de muestras es su naturaleza de sus poros, el cual están constituidos por mesoporos. El tamaño de los poros de los intermetálicos están dentro del intervalo meso (20 y  $500 \text{ \AA}$ ). El efecto del tiempo de molienda incremento los defectos superficiales en los compuestos de  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  con respecto a la aleación ternaria  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  incrementándose sus propiedades texturales tal como se muestra en la tabla 4.8. De estos resultados se puede decir que el compuesto  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  obtenido por 5h tiene mayor área específica con respecto a la preparada por 4h, asimismo con respecto a la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y va a favorecer sus propiedades de absorción con el hidrógeno.

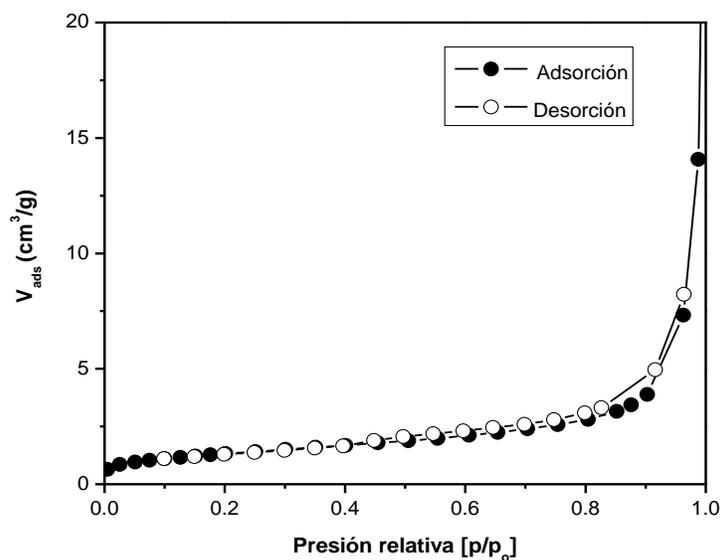


Figura 4.15. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la aleación  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  obtenida por 4h de molienda mecánica.

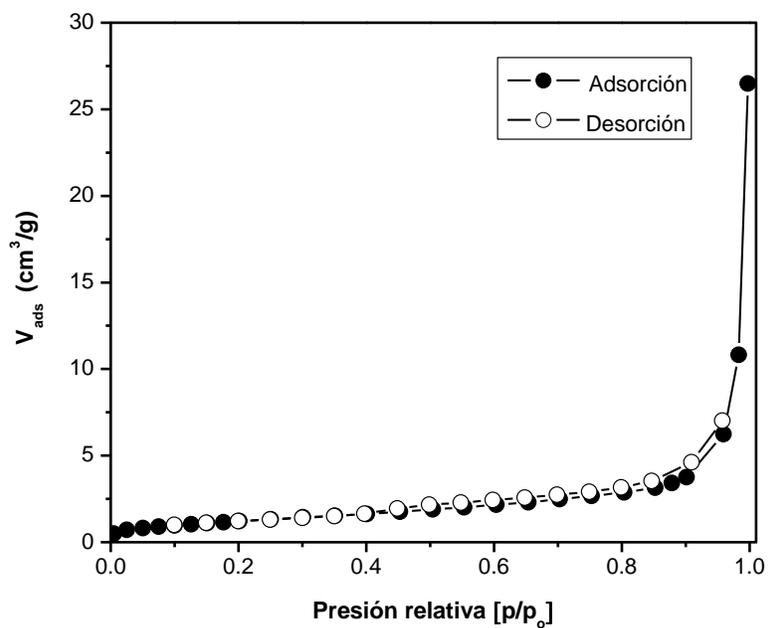


Figura 4.16. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la aleación  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  obtenida por 5h de molienda mecánica.

Tabla 4.8. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno en las aleaciones  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ .

Muestra	Aleación	Molienda mecánica, (h)	Área superficial (BET), $\text{m}^2/\text{g}$	Radio de poro (BJH), Å	Volumen de poro total ( $p/p_0=0.990$ ), ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
TFN11B	$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	5	0.94168	23.8	0.0071157
TFN15B	$\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$	4	3.2073	12.1	0.022912
TFN16B	$\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$	5	3.8549	16.4	0.026662

#### 4.7. CARACTERÍSTICAS DE HIDRURACIÓN-DESHIDRURACIÓN EN LA ALEACIÓN $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO.

Con el propósito de evaluar las posibilidades de ser empleados los intermetálicos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  como sistemas de almacenamiento de hidrógeno, fueron estudiadas sus características de absorción-desorción de hidrógeno. Se realizaron una serie de experimentos de absorción de hidrógeno en los compuestos intermetálicos a diferentes procesos de hidruración, variando la temperatura, presión, tiempo y ciclado. En un estudio previo la muestra fue hidrurada -sin activación- a 3.0 MPa y 30 °C durante 34h, obteniendo un porcentaje de hidrógeno liberado de 0.262 % peso, por lo que se decidió variar las condiciones de hidruración. Muestras del polvo de la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (TFN11B) molida por 5h, fueron hidruradas a 75 y 100 °C, variando la presión de hidrógeno de 0.7-3.0 MPa en un reactor Parr, y fueron sometidas a procesos de deshidruración mediante análisis termogravimétrico. La figura 4.17 muestra el porcentaje de  $\text{H}_2$  liberado (% peso) por ATG del polvo  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (TFN11B) hidrurada a 75 °C, a presión de  $\text{H}_2$  de 2.0 a 4.0 MPa durante 1h. Se alcanzó una capacidad máxima de desorción de 0.49 % en peso, cuando se hidrógeno a 75 °C y 4.0 MPa. De los resultados obtenidos por ATG, se puede apreciar que no existe una presión de equilibrio de hidrógeno estable entre la solución sólida y el hidrógeno gaseoso cuando fue hidrurada a 75 °C.

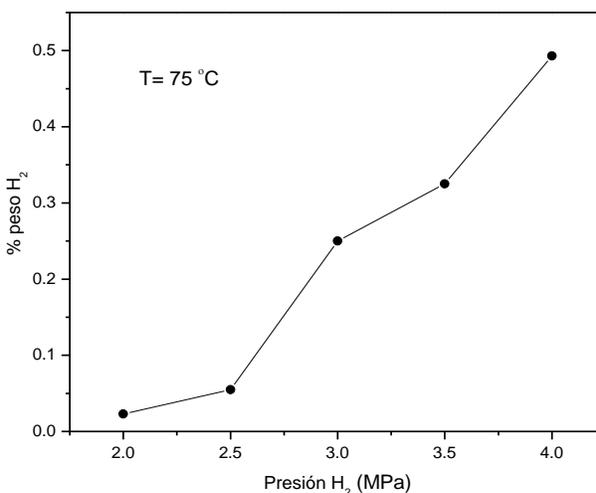


Figura 4.17. Curva Presión-Concentración a temperatura de 75 °C para el proceso de hidruración en función de la presión de equilibrio de H<sub>2</sub>.

Para observar el efecto del tiempo de reacción, otras muestras fueron hidruradas a 75°C y 3.0 MPa de H<sub>2</sub>. La tabla 4.9 muestra los resultados obtenidos de desorción de hidrógeno por análisis termogravimétrico a diferentes tiempos de reacción. Como se puede notar conforme se aumento el tiempo de 2, 4 y 15h, el contenido de hidrógeno liberado aumento de 0.451, 0.499 y 0.640 % peso respectivamente. A partir de estos resultados se observa que existe una gran influencia en la presión y tiempo de reacción, para llevar a cabo la absorción de hidrógeno en la aleación TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>.

Tabla 4.9. Porcentaje de H<sub>2</sub> liberado por análisis termogravimétrico para la aleación TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> (TFN11B ) como una función del tiempo.

<b>Proceso de hidruración<sup>a</sup></b>	
Tiempo de hidruración (h)	Pérdida de masa (% peso)
2	0.451
4	0.499
15	0.640

<sup>a</sup> Condiciones de hidruración T = 75 °C, P = 3.0 MPa.

Para determinar las condiciones de temperatura y presión, otras muestras del lote TFN11B fueron hidruradas a 100 °C, variando la presión de hidrógeno de 0.7 a 1.8 MPa durante 1h de reacción. La tabla 4.10 muestra los resultados obtenidos de pérdida de masa de H<sub>2</sub>; la máxima pérdida de masa fue de 0.476 % peso H<sub>2</sub> en muestras hidrogenadas a 1.5 MPa. Se observa que a presiones mayores de 1.5 MPa, la cantidad de hidrógeno liberado por ATG disminuyo, esto quiere decir que bajo estas condiciones se alcanzó la presión de saturación y el intermetálico empieza a liberar el hidrógeno durante la reacción de hidrogenación. De acuerdo a los análisis termogravimétricos la temperatura a la cual se libera el contenido de hidrógeno en las diferentes muestras hidruradas está en el intervalo de 130-170 °C, dependiendo de las condiciones de hidrogenación (Fig. 4.18). De los resultados obtenidos por ATG se observa que la cantidad de hidrógeno liberado disminuyo cuando las muestras fueron hidruradas a 100 °C y presiones mayores a 1.7 MPa en tiempos cortos de 1h.

Tabla 4.10. Porcentaje de H<sub>2</sub> liberado por análisis termogravimétrico para la aleación TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> (TFN11B ) como una función de la presión.

<b>Proceso de hidruración<sup>a</sup></b>	
Presión (MPa)	Pérdida de masa (% peso)
0.70	0.288
0.80	0.296
0.95	0.315
1.10	0.325
1.25	0.340
1.40	0.350
1.50	0.476
1.70	0.458
1.80	0.301

<sup>a</sup>Condiciones de hidruración T = 100 °C, t = 1h

#### 4.7.1. Ciclado de absorción-desorción de hidrógeno en $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ .

En base a los resultados de las tablas 4.9 y 4.10, las condiciones de operación fueron tomadas en cuenta donde se observó que a presiones mayores de 3.0 MPa, y temperaturas mayores a 70 °C se puede llevar a cabo la absorción de hidrógeno. Polvos procedentes de la muestra TFN11B fueron activadas a tres ciclos de activación de absorción de hidrógeno a 100 °C y 3.0 MPa por 4h, seguida de deshidrogenación a 150 °C con vacío. Después del tercer ciclo de activación, se realizó la absorción de hidrógeno en los polvos de la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (TFN11B) a diferentes tiempos de reacción de 2 a 20h a 30 °C y 3.0 MPa. Enseguida se liberó el  $\text{H}_2$  por descomposición térmica al calentarlos de temperatura ambiente a 180 °C. Los porcentajes en peso del  $\text{H}_2$  liberado por ATG se muestran en la tabla 4.11. Se observa que el proceso del ciclado tiene un gran efecto en las propiedades de absorción de hidrógeno, ya que se obtienen superficies más limpias y este compuesto tiene la propiedad de que al estar en contacto con el  $\text{H}_2$  tiende a fragilizarse y permite una mejor difusión del hidrógeno a través de las cavidades del intermetálico. Resulta interesante hacer notar que se obtuvo un % mayor de  $\text{H}_2$  el cual fue de 0.81% en muestras activadas térmicamente a presión de 3.0 MPa y 30 °C durante 20 h.

Tabla 4.11. Porcentaje de  $\text{H}_2$  liberado por análisis termogravimétrico para la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (TFN11B) activada térmicamente por 3 ciclos y hidrogenada a 30 °C y 3.0 MPa de presión  $\text{H}_2$ .

Compuesto	Proceso de activación			No. ciclos	Proceso de hidrogenación			
	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo (h)		Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo (h)	Perdida de masa (% peso)
$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	100	3.0	4	3	30	3.0	2	0.524
$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	100	3.0	4	3	30	3.0	4	0.549
$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	100	3.0	4	3	30	3.0	6	0.560
$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	100	3.0	4	3	30	3.0	8	0.631
$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	100	3.0	4	3	30	3.0	14	0.748
$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	100	3.0	4	3	30	3.0	16	0.807
$\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	100	3.0	4	3	30	3.0	20	0.810

La figura 4.18 y 4.19 muestran los termogramas de pérdida de masa de hidrógeno en función de la temperatura de los polvos  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  previamente activados con tres ciclos y hidrurada a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  con presión de hidrógeno de 3 MPa durante 14 y 20 h respectivamente. De los resultados obtenidos en la pérdida de peso de hidrógeno se pudo observar en la figura 4.18, después de 14h de reacción, la cantidad de hidrógeno liberado por ATG fue de 0.748 % peso y la temperatura de desorción de hidrógeno fue de  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . Mientras que la muestra hidrogenada por 20h, tal como se muestra en la figura 4.19 se obtiene un máximo en el porcentaje de  $\text{H}_2$  liberado de (0.81% peso), en esta curva termogravimétrica se observan tres pérdidas de peso, las cuales podrían ser debido al hidrógeno fisisorbido y dos formas de deshidruración presentes en la muestra hidrurada a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y 3 MPa durante 20h. Como se puede observar tiempos mayores de 20h, la cantidad de hidrógeno absorbido-desorbido, no varió mucho obteniendo una diferencia de 0.06 % en peso  $\text{H}_2$ , con respecto a la muestra de 14h de reacción.

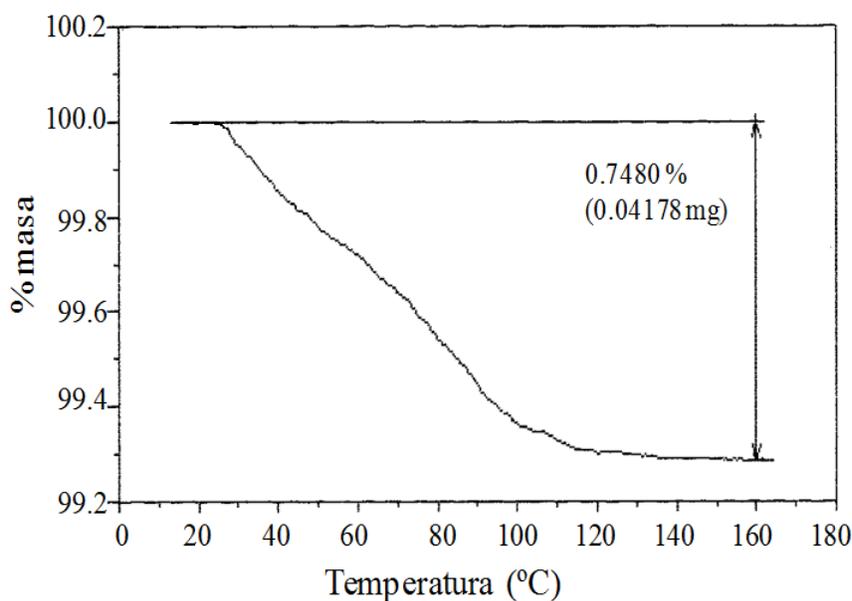


Figura 4.18. Curva de la pérdida de masa en función de la temperatura del polvo  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  activada por 3 ciclos y hidrurada a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y 3 MPa por 14h.

A partir de estos resultados se observa, que muestras previamente activadas con tres ciclos de absorción-desorción de hidrógeno, se incremento el porcentaje liberado conforme aumento el tiempo de reacción, obteniendo un mayor contenido de 0.81% peso de  $\text{H}_2$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , y 3.0 MPa por 20h, con respecto a la muestra que fue hidrurada -sin activación- obteniendo un porcentaje

de hidrógeno liberado de 0.262 % peso, cuando la muestra fue hidrurada a 3.0 MPa y 30 °C durante 34h. También se observó que el aumento de la temperatura y la presión son parámetros importantes en los procesos de hidruración y el proceso de activación de absorción-desorción de hidrógeno, mejoró la capacidad de absorción de H<sub>2</sub> a bajas temperaturas en el compuesto TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>.

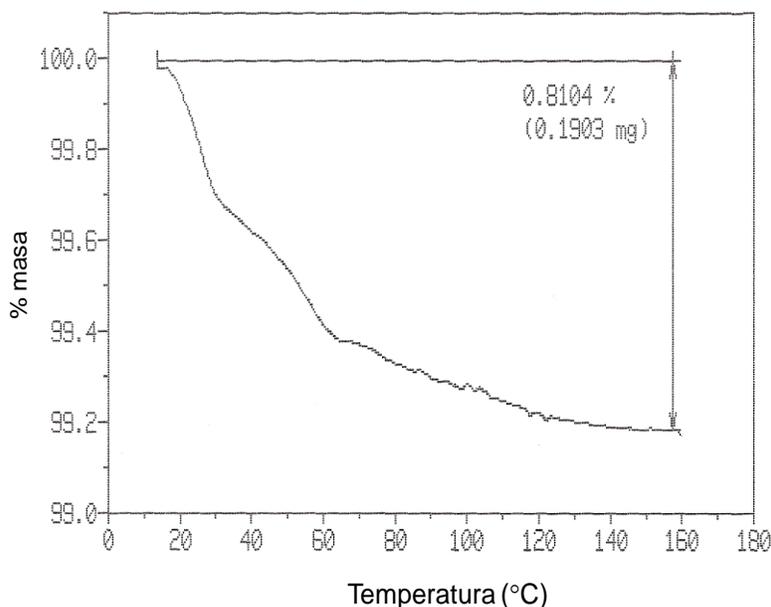


Figura 4.19. Curva de pérdida de masa en función de la temperatura del polvo TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> activada por 3 ciclos y hidrurada a 30 °C y 3 MPa por 20h.

#### 4.8. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> HIDRURADA-DESHIDRURADA.

Con el objetivo de determinar las fases presentes posterior al proceso de hidruración/deshidruración, algunas de las muestras hidruradas del lote TFN11B se caracterizaron por DRX. El patrón de difracción de la muestra sin hidrurar se presenta en la figura 4.20a, y corresponde a la muestra de la figura 4.2c, en la que se identificó la fase principal fue FeTi y TiFeO como impureza. Después de 3 ciclos de activación a 100 °C, 3.0 MPa de H<sub>2</sub> por 4h y hidrurada a temperatura de 30 °C, con presión de 3.0 MPa, el % peso H<sub>2</sub> liberado fue de 0.549, el difractograma presenta reflexiones adicionales a las del intermetálico FeTi y corresponde a la fase TiFeH<sub>1.06</sub>. Otra muestra fue activada y hidrogenada por 20h, (% peso H<sub>2</sub> liberado fue 0.810), se observa en el difractograma que la intensidad del pico principal

a  $62.49^\circ$  del TiFe, tiene la misma intensidad que el pico principal a  $42.09^\circ$  de la fase  $\text{TiFeH}_{1.06}$  observándose, además otras reflexiones adicionales en la muestra hidratada y corresponde a la fase del hidruro  $\text{TiFeH}_{0.06}$ .

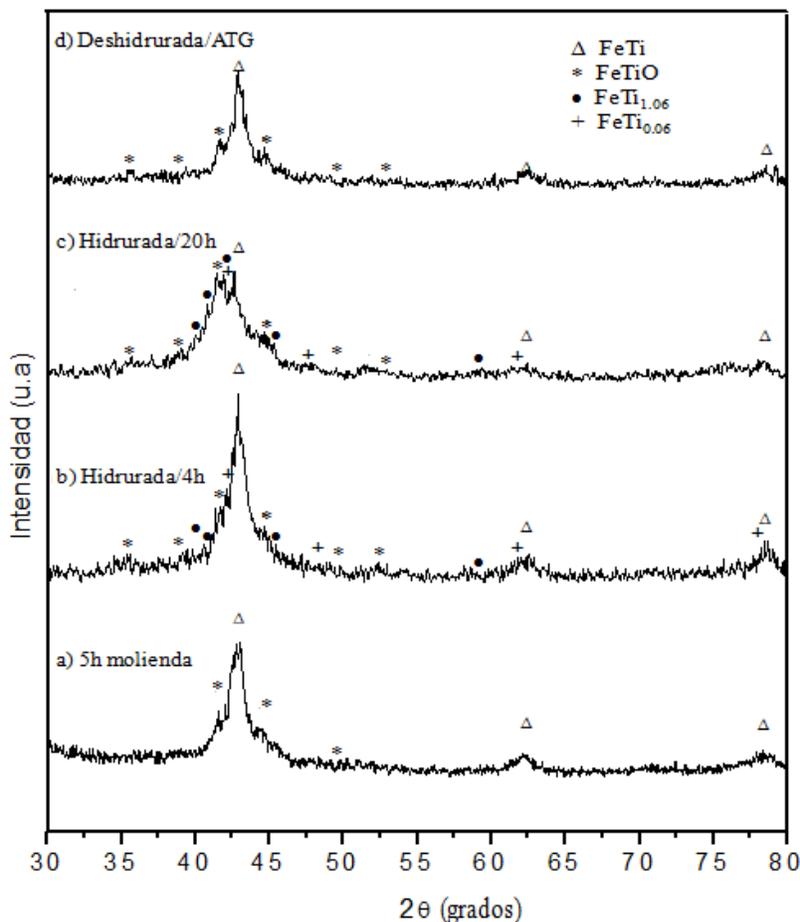


Figura 4.20. Patrón de DRX del compuesto  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ : a) Después de 5h de molienda, b) 3 ciclos activación y hidrurada a  $30^\circ\text{C}$ , y  $3\text{ MPa}/4\text{h}$ , c) 3 ciclos activación y hidrurada  $30^\circ\text{C}$ , y  $3\text{ MPa}/20\text{ h}$  y d) Deshidrurada/ATG.

Después de ser deshidrurada por ATG, se observa solamente las fases presentes de FeTi y TiFeO y corresponden a las fases presentes de la aleación obtenida por 5h de molienda mecánica. En base a los resultados obtenidos se puede decir que este material se puede utilizar para realizar procesos reversibles de captura/liberación de hidrógeno a bajas temperaturas con respecto a otros materiales que realizan procesos de absorción/desorción de hidrógeno a temperaturas mayores de  $250^\circ\text{C}$ .

#### 4.9. CARACTERÍSTICAS DE HIDRURACIÓN-DESHIDRURACIÓN EN EL COMPOSITO $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO.

Polvos procedentes del lote TFN16B, ( $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ ) fueron evacuados a  $1 \times 10^{-2}$  torr  $100\text{ }^{\circ}C$  durante 3h. Posteriormente las muestras fueron hidruradas a  $100\text{ }^{\circ}C$ , variando la presión de 0.2-1.4 MPa durante 30 min, sin tratamiento previo de activación. Enseguida se deshidruraron por descomposición térmica al calentarlos de temperatura ambiente a  $250\text{ }^{\circ}C$ ; los porcentajes en peso de  $H_2$  liberado se cuantificaron por ATG y se muestran en la tabla 4.12. Se puede observar que con 0.2 MPa, la muestra libero 1.562 % en peso de hidrógeno. Se obtuvo un máximo de 1.804 % en peso de  $H_2$  liberado, cuando la muestra fue hidrurada a 0.8 MPa y  $100\text{ }^{\circ}C$ . Con presiones mayores a 0.8 MPa, la capacidad de hidrógeno liberado disminuye, esto quiere decir que el sistema alcanzo su presión de saturación y empieza a liberar hidrogeno (proceso de desorción) por efecto de la presión.

Tabla 4.12. Porcentaje de  $H_2$  liberado por análisis termogravimétrico para el composito  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (TFN16B) como una función de la presión.

Proceso de hidruración <sup>a</sup>	
Presión (MPa)	Pérdida de masa (% peso)
0.2	1.56
0.4	1.66
0.6	1.79
0.8	1.80
1.0	1.58
1.2	1.40
1.4	1.39

<sup>a</sup>Condiciones de hidruración  $T = 100\text{ }^{\circ}C$ ,  $t = 30\text{ min}$ .

La figura 4.21 muestra la curva termogravimétrica de pérdida de masa de hidrógeno (% peso) en función de la temperatura del polvo  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  hidrurada a  $100\text{ }^{\circ}C$ , con presión de 0.8 MPa. Se puede observar tres descomposiciones de pérdida de masa, la primera corresponde al hidrógeno fisisorbido, la segunda y tercera perdida caída se debe posiblemente a las diferentes formas de liberar al hidrógeno. La figura 4.22 muestra la curva de CDB a la cual se lleva a cabo

la temperatura de descomposición de una muestra hidrurada (TFN16B) a 100 °C, y 0.8 MPa. Se observan 3 eventos endotérmicos, el primero de ellos inicia desde temperatura ambiente y termina alrededor de 74 °C, y según reportes correspondería a un proceso de fisisorción. Se observa un segundo pico endotérmico y de acuerdo a su derivada inicia a 75 °C y termina alrededor de los 105 °C, este intervalo posiblemente se debe a la descomposición del hidruro de  $\text{TiFeH}_{0.06}$  que está liberando hidrogeno. El tercer pico es endotérmico y no está bien definido, inicia alrededor de los 105 °C con una banda muy ancha, esto se debe que está iniciando la descomposición del  $\text{TiFeH}_{1.06}$  y el proceso de liberación de  $\text{H}_2$  es muy lento para llevarse a cabo la desorción del hidrógeno. De acuerdo al análisis de TG pierde el contenido de  $\text{H}_2$  alrededor de 230 °C. Las dos fases de descomposición de los hidruros también fueron identificados por análisis de DRX.

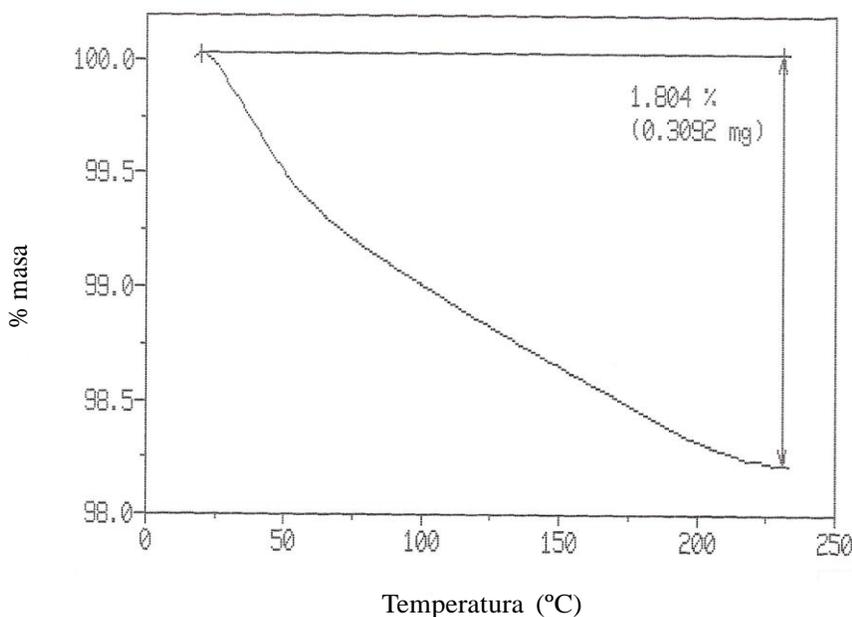


Figura 4.21. Curva termogravimétrica al calentar a una rampa de 10°C/min de una muestra de  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  hidrurada a 100°C, 0.8 MPa durante 30 min.

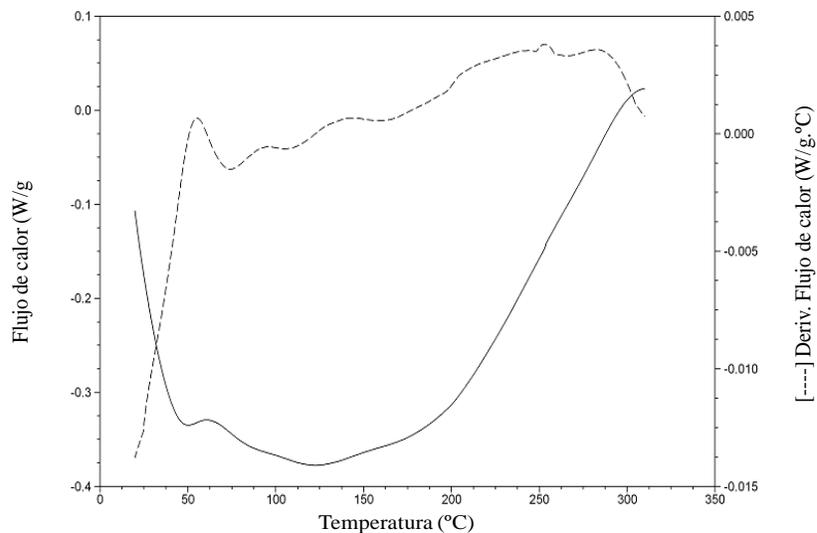


Figura 4.22. Análisis calorimétrico (DSC) y la derivada del análisis, de una muestra de  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  hidrurada a 100 °C, 0.8 MPa durante 30 min.

En base a los resultados obtenidos de la tabla 4.12 se observó que a 100 °C y 0.8 MPa la capacidad de absorción de hidrógeno es alta, por lo que se consideraron estas condiciones de experimentales y otras muestras del lote TFN16B fueron hidruradas a tiempos de 10-70 min. Después los polvos fueron sometidos a procesos de deshidratación por tratamiento térmico en el ATG. La tabla 4.13 muestra el contenido de hidrógeno liberado en % peso.

Tabla 4.13. Porcentaje de  $H_2$  liberado por análisis termogravimétrico para el compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (TFN16B) como una función del tiempo de reacción.

Proceso de hidratación <sup>a</sup>	
Tiempo (min)	Pérdida de masa (% peso)
10	1.57
29	1.62
30	1.80
40	1.68
50	1.65
60	1.67
70	1.64

<sup>a</sup>Condiciones de hidratación T = 100 °C, P = 0.8 MPa.

De los resultados obtenidos se pudo observar, que se alcanzó un máximo de 1.80 % peso de H<sub>2</sub> cuando fue hidrurada a 100 °C y 0.8 MPa durante 30 minutos. A tiempos mayores de hidruración de 30 min, la cantidad de hidrógeno liberado disminuye ligeramente, por lo que con este tiempo de reacción es suficiente para capturar el hidrógeno en el intermetálico Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni.

#### 4.9.1. Ciclado de absorción-desorción de hidrogeno en Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni.

Para estudiar el comportamiento del ciclado de absorción-desorción de hidrógeno en el compuesto Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni (TFN16B), y de acuerdo a los resultados obtenidos de las tablas 4.12 y 4.13 que con presiones bajas y tiempos cortos de 10 min, la aleación absorbía 1.57 % peso de H<sub>2</sub>. Polvos de la aleación Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni fueron sometidos de 1-5 ciclos de hidruración a 100 °C con presión de hidrógeno de 0.2 MPa durante 5 min. La tabla 4.14 muestra el % peso de H<sub>2</sub> liberado a diferentes ciclos. Se observa que en el primer ciclo, la muestra libero 1.10 % en peso de H<sub>2</sub>, después del tercer ciclo la cantidad de hidrógeno disminuyo 0.16 % en peso de hidrógeno con respecto a la muestra del primer ciclo. Con cinco ciclos la muestra prácticamente se mantuvo constante con respecto a la muestra hidrurada con tres ciclos. Se obtuvo un promedio en los cinco ciclos de absorción de  $0.952 \pm 0.11$  % peso de H<sub>2</sub>.

Tabla 4.14. Porcentaje de H<sub>2</sub> liberado por análisis termogravimétrico para el composito Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni (TFN16B) hidrurada a diferentes ciclos a 100 °C y 0.2 MPa durante 5 min.

Proceso de hidruración <sup>a</sup>		
Muestra	No. ciclos	Pérdida de masa (% peso)
TiFe/Ni-A	1	1.10
TiFe/Ni-B	2	1.04
TiFe/Ni-C	3	0.88
TiFe/Ni-D	4	0.85
TiFe/Ni-E	5	0.89
<b>Promedio:</b> $0.952 \pm 0.11$		

<sup>a</sup>Condiciones de hidruración T = 100 °C, P = 0.2 MPa.

Esta diferencia del 0.21 % peso de H<sub>2</sub> en el primer ciclo con respecto al quinto ciclo, posiblemente se debe que hubo una cristalización del material durante la temperatura de liberación del hidrógeno a 260 °C por ATG, el cual bajo estas condiciones de hidruración a 0.2 MPa y tiempos cortos de 5 min de reacción; no son las adecuadas para llevar a cabo la difusión del hidrógeno en el intermetálico Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni. De estos resultados obtenidos, se cambiaron las condiciones de presión y tiempo para estudiar el comportamiento de la capacidad de absorción de hidrógeno durante el ciclado.

La tabla 4.15 muestra los resultados del porcentaje de H<sub>2</sub> liberado de muestras hidruradas a diferentes ciclos y tiempos de reacción, a 100 °C y 0.8 MPa. Como se puede observar en el primer ciclo de hidruración con 10 min de reacción, la aleación TiFe/Ni libero 1.57 % en peso H<sub>2</sub>. El intermetálico alcanzó una capacidad máxima de liberación de 1.79 % en el tercer ciclo, durante 30 min. Cuando se aumento el tiempo y después de 4 ciclos, la cantidad de hidrógeno liberado disminuyo un 0.14% peso de hidrógeno con respecto a la del tercer ciclo. Por lo que con 30 min de reacción es suficiente para capturar la mayor cantidad de hidrógeno en el intermetálico TiFe/Ni. En base a los resultados obtenidos se puede decir que se alcanzó la mejor absorción de hidrógeno en estas condiciones experimentales sin ningún tratamiento de activación.

Tabla 4.15. Porcentaje de H<sub>2</sub> liberado por análisis termogravimétrico para la aleación Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni (TFN16B) hidrurada a diferentes ciclos y tiempos a 100 °C y 0.8 MPa.

Muestra	Proceso de hidruración <sup>a</sup>		Pérdida de masa (% peso)
	No. Ciclos	Tiempo (min)	
TiFe/Ni-F	1	10	1.57
TiFe/Ni-G	2	20	1.62
TiFe/Ni-H	3	30	1.79
TiFe/Ni-I	4	50	1.68
TiFe/Ni-J	5	60	1.65

<sup>a</sup>Condiciones de hidruración T = 100 °C, P = 0.8 MPa.

#### 4.9.2. % peso de H<sub>2</sub> desorbido en el hidruro de Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni en función del tiempo a una temperatura programada.

Otras muestras de los lotes TFN15B y TFN16B fueron previamente evacuados con vacío a 100°C durante 3h y se realizaron pruebas de hidruración a 100 °C, 0.8 MPa durante 30 min para determinar % en peso de H<sub>2</sub> liberado en función del tiempo a una determinada temperatura programada. La figura 4.23 muestra el porcentaje de hidrógeno liberado en función del tiempo (muestras hidruradas del lote TFN15B), a una temperatura programada de 50, 80, 100, 150, 175 y 200 °C. Se observa en las diferentes curvas termogravimétricas conforme se incrementa la temperatura, la cantidad de hidrógeno liberado aumento y la isoterma en función del tiempo disminuyo hasta alcanzar el equilibrio. Para la muestra hidrurada se determinó que con 37 min, a 200 °C, se alcanzó la capacidad máxima de desorción de hidrógeno de 1.75 % peso.

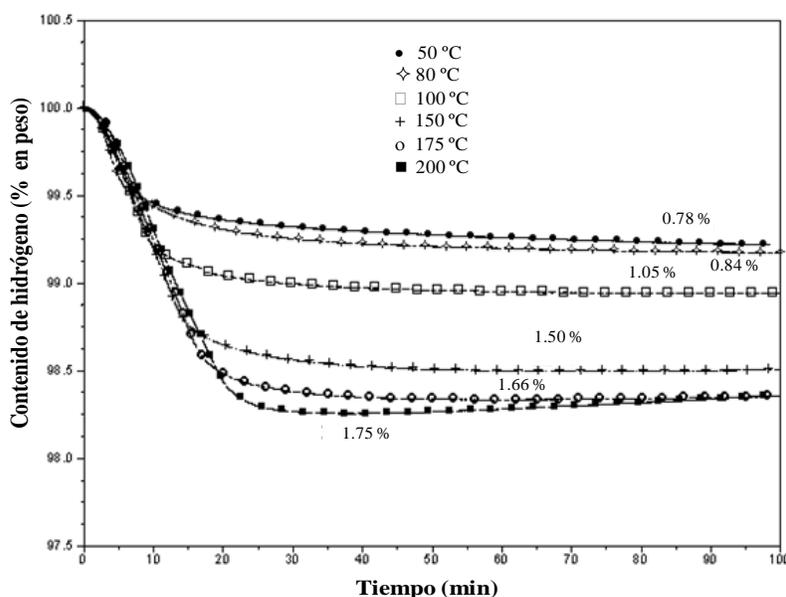


Figura 4.23. Isoterma en función del tiempo de la desorción de hidrógeno de Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni (TFN15B) a temperatura programada.

La figura 4.24 muestra % peso de hidrógeno liberado en función del tiempo de la muestra TFN16B, a temperatura programada de 80, 100, 130, 160 y 200 °C. Se observa en las isotermas que conforme se incrementa la temperatura la cantidad de hidrógeno liberado también aumenta, alcanzando un porcentaje máximo de hidrógeno liberado de 2.05 % peso durante 35 min a 200 °C. Esta diferencia de liberación de H<sub>2</sub> en % en peso de las dos muestras TFN15B y TFN16B

se debe principalmente a que las aleaciones  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  fueron preparadas por 4 y 5h de molienda respectivamente. Además de que la muestra TFN16B tiene mejores propiedades texturales de: área específica, volumen de poro y radio de poro, así como también el tamaño de cristalita es mas pequeño que la muestra TFN15B y hace que tenga mejores propiedades de absorción en los procesos de difusión del hidrógeno a través del material.

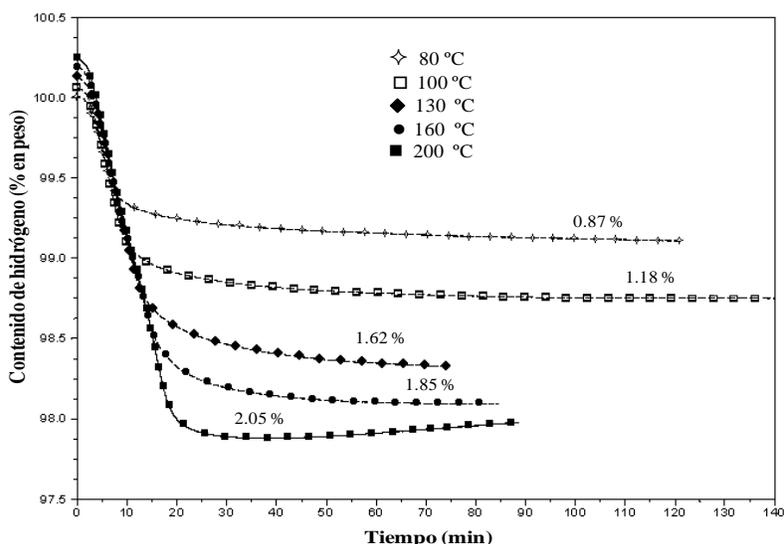


Figura 4.24. Isoterma en función del tiempo de la desorción de hidrógeno de  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (TFN16B) a temperatura programada.

#### 4.10. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL COMPOSITO $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ HIDRURADA-DESHIDRURADA.

La figura 4.25a muestra el patrón de difracción de rayos X del composito  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (TFN16B) después de 5h de molienda mecánica, se observan los picos característicos de las fases de FeTi, Ni y FeTiO, esta muestra corresponde a la figura 4.8a descrita ya anteriormente. Después de un ciclo de hidruración a 100 °C, 0.8 MPa por 30 min (Tabla 4.12), se observan otros picos de menor intensidad y corresponden a las reflexiones del hidruro de  $FeTiH_{1.06}$ . Después del proceso de desorción (liberación) de hidrógeno a temperatura de 260°C por ATG, se observa solamente las fases de FeTi, Ni y TiFeO, estas fases presentes son mismas que fueron identificadas después de la molienda mecánica. En base a los resultados obtenidos se puede decir que este material se puede utilizar para realizar procesos reversibles de

captura/liberación de hidrógeno a bajas temperaturas y presiones. Ya el Ni está disperso en la matriz de FeTi y el Ni actúa como catalizador para disociar la molécula de hidrógeno, favoreciendo los procesos de difusión del hidrógeno en el compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$ .

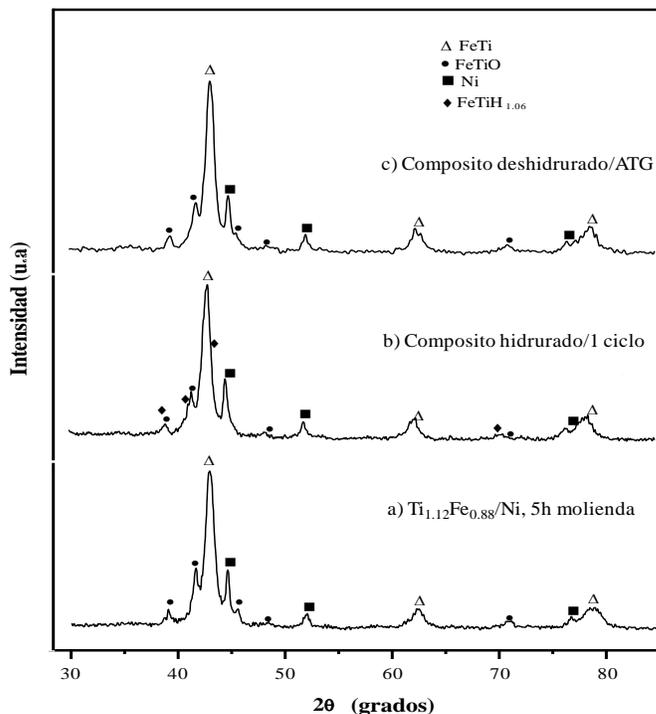


Figura 4.25. Patrón de DRX del compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (muestra TFN16B).  
a) Después de 5h de molienda, b) Composito hidrurado a 100 °C y 0.8 MPa  
y c) Composito deshidrurado por ATG.

La figura 4.26a corresponde al patrón de DRX del compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (muestra TFN16B) obtenido después de 5h de molienda. En base a estos resultados obtenidos, también fue analizada la muestra a tres ciclos de hidruración a 100 °C, 0.8 MPa por 30 min, se observa en el patrón de difracción que después del tercer ciclo (Fig. 4.26b) una conversión en la intensidad de los picos de FeTiH<sub>1.06</sub>, y las reflexiones de la fase FeTi disminuyen, esto se debe al tiempo de contacto con el hidrógeno. Después de ser deshidrurada a 260 °C por ATG (Fig.4.26c), se observa solamente las reflexiones características de las fases de partida de FeTi, Ni y TiFeO, observándose que la temperatura de desorción disminuyó un poco con respecto a la muestra deshidrurada en el primer ciclo.

Otras aleaciones de FeTi preparadas por otras técnicas convencionales y aleado mecánico requieren procesos de activación por varios ciclos a temperaturas mayores de 350 °C y presiones de 3.0 a 6.0 MPa, para llevar a cabo el proceso de absorción de hidrógeno en el intermetálico FeTi.

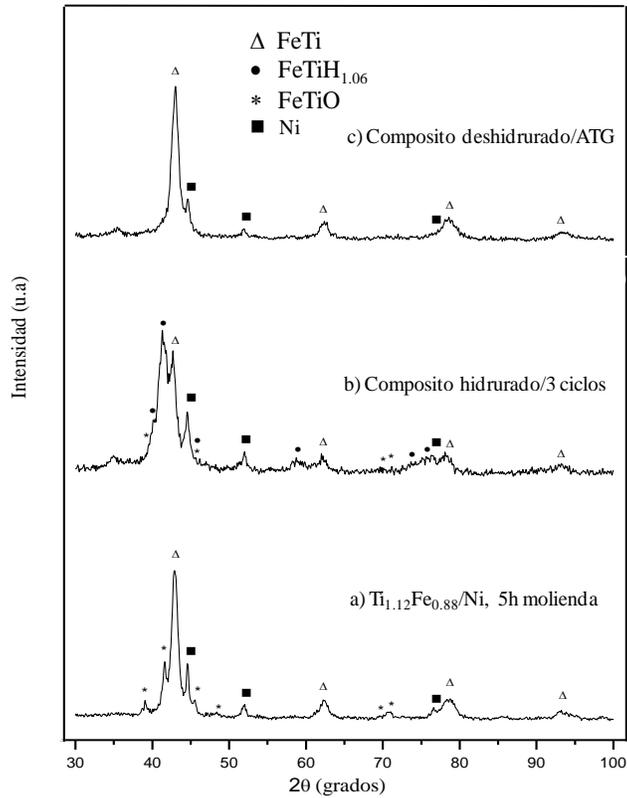


Figura 4.26. Patrón de DRX del compuesto  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  (muestra TFN16B).  
a) Después de 5h molienda, b) Compuesto hidrurada/tres ciclos a 100 °C y 0.8 MPa  
y c) Compuesto deshidurado por ATG.

#### 4.11. CUANTIFICACIÓN DE HIDROGENO POR DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Para determinar el contenido de hidrógeno desorbido en el compuesto de  $Ti_{1.12}Fe_{0.88}/Ni$  hidrurado (lote TFN15B) a 100 °C, 0.8 MPa durante 30 min se realizaron estudios de desorción a temperatura programada, utilizando un equipo Multitareas RIG-100. La figura 4.27 muestra los perfiles de desorción a temperatura programada (DTP) del compuesto

Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni hidrurado, donde se gráfica la liberación de hidrógeno en función del tiempo cuando es calentado el hidruro del composito a diferentes temperaturas. A temperatura de desorción de 80 °C, se observan tres picos de desorción, el primer pico a 1133 seg se atribuye a una especie de descomposición, otros dos picos se observaron a 1488 y 1673 seg y se debe a otra especie de descomposición, ya que se estaba controlando la temperatura de equilibrio y no se definieron bien los picos, el tiempo final de descomposición de hidrógeno fue de 4560 seg. El perfil DTP del hidruro Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni cuando fue desorbida a 100 °C mostró un pico de desorción a 955 seg y un hombro a 1530 seg, indicando la descomposición de dos especies; el tiempo final de desorción de hidrógeno a esta temperatura fue de 3840 seg. La desorción del composito hidrurado a 150 °C, mostró tres picos a (784, 1471 y 2439 seg) indicativos de la existencia de tres especies de descomposición de hidrógeno; el tiempo final de equilibrio fue de 3204 seg. El perfil de DTP a la temperatura de equilibrio de 175 °C mostró dos picos de desorción a 460 y 1269 seg, indicando que estos picos están asociado a dos especies de descomposición de hidrógeno en el composito hidrurado, también se observó que el tiempo final de liberación de H<sub>2</sub> fue de 2440 seg. El perfil de DTP de la muestra equilibrada a 200 °C mostró máximo pico de desorción a 1060 seg y un hombro a 1480 indicando que puede estar atribuido a dos especies de descomposición de hidrógeno en la muestra del composito hidrurado.

De los perfiles obtenidos por DTP se observó que con 80 °C se puede desorber hidrógeno quimisorbido en el composito hidrurado y para llevarse a cabo la liberación total del hidrógeno quimisorbido en el composito requiere temperaturas de 200 °C con tiempos de 2090 seg. Los tiempos finales de desorción a cada temperatura programada son muy similares a las muestras analizadas por ATG. Para determinar el contenido de hidrógeno desorbido en el hidruro del composito, se determino el área bajo la curva de desorción de la muestra desorbida a 200 °C, siendo el área de 603 (unidades arbitrarias). Para la determinación cuantitativa se utilizó la formula  $U = (axc)/(mxf)$ . Donde  $U$  es moles de gas absorbido por gramo de muestra,  $a$  es el área bajo la curva de desorción,  $m$  es el peso de la muestra,  $f$  es el volumen a condiciones normales de presión y temperatura y  $c$  es el factor de calibración de volumen vs unidades de área. El factor de calibración se calculo por el  $(\text{volumen del loop})(\% \text{ gas analítico}/100)/\text{área promedio de calibración}$ . Utilizando la ecuación de los gases ideales se obtuvo el valor de  $f$  de 34.13 L/mol Aplicando la formula de  $U$  se tiene 0.0328 moles de hidrógeno/g del composito. En 0.5002 g del composito se tiene 0.165 g de H<sub>2</sub>, que equivale a un 1.65 % en peso de H<sub>2</sub>.

Obtenido este valor obtenido por DTP es muy cercano al obtenido por TGA con un valor de 1.75% en peso. De acuerdo al resultado obtenido por DTP, es otra técnica alternativa para la cuantificación de H<sub>2</sub> desorbido en muestras hidruradas.

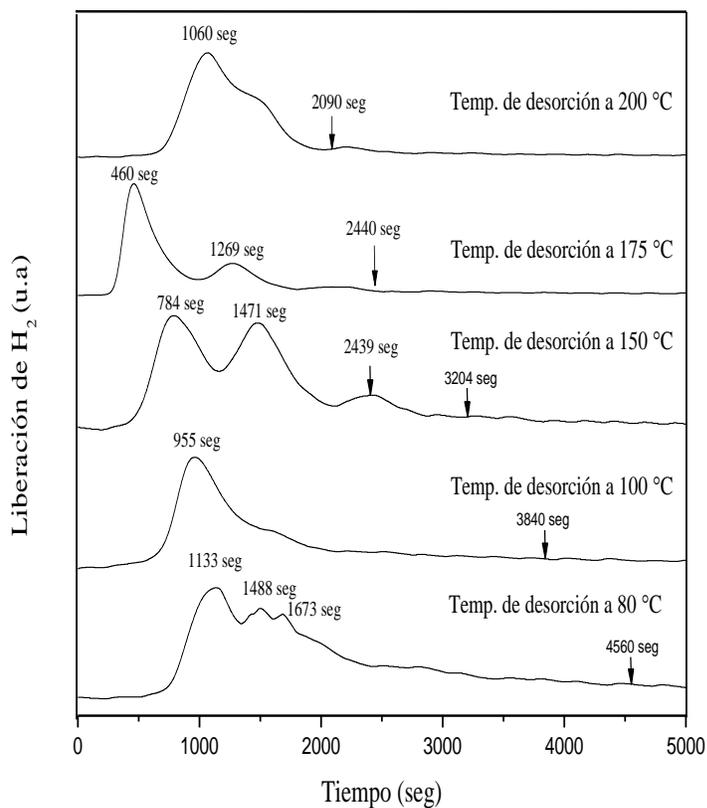


Figura 4.27. Perfiles de DTP del compuesto Ti<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.88</sub>/Ni hidrurado (TFN15N) en función del tiempo de desorción de H<sub>2</sub> a temperaturas de 80, 100, 150, 175 y 200 °C.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron los intermetálicos en composición nominal  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$  por arco eléctrico en atmósfera controlada de argón a partir de una mezcla de polvos elementales de Ti, Fe y Ni.

El proceso de tratamiento térmico con hidrógeno fragilizó los intermetálicos y redujo la cantidad de oxígeno presente como  $\text{FeTiO}$  en las aleaciones.

Las condiciones de molienda mecánica utilizadas en este trabajo son suficientes para obtener este tipo de materiales en 5h comparado con otros tipos de molinos que requieren tiempos mayores de 25h de molienda.

Después de 5h de molienda mecánica en la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y en la mezcla de  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$  + 10 % atómico de Ni, se obtuvieron los compuestos nanoestructurados de  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  y  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  basada en la estructura cristalina de  $\text{FeTi}$ .

Los compuestos obtenidos por molienda mecánica de alta energía tienen un tamaño de grano del orden nanométrico.

La aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  absorbe poco contenido de hidrógeno en el primer ciclo de hidruración y requiere varios ciclos de activación a 100 °C y presiones mayores de 3.0 MPa para llevarse a cabo la absorción de hidrógeno.

El composito  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  hidrurado en 30 min a 100 °C y 0.8 MPa es capaz de liberar 1.80 % en peso de  $\text{H}_2$ .

Después de cinco ciclos de hidruración en el composito  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$  a 100 °C y 0.8 MPa, la muestra alcanzó una liberación máxima de 1.65 % en peso de  $\text{H}_2$ .

A una temperatura de 200 °C y 35 min de desorción se alcanzó el tiempo de equilibrio con un contenido máximo de hidrogeno liberado de 2.05 % en peso.

Las propiedades conferidas como tamaño de grano, área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro, favorecen la capacidad de almacenamiento de hidrógeno comparado con la aleación  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ .

El composito  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}/\text{Ni}$ , mejoró la capacidad de absorción de hidrógeno por la adición del polvo de níquel dispersado en la matriz del intermetálico  $\text{Ti}_{1.12}\text{Fe}_{0.88}$  y actúo como centro catalítico para disociar la molécula de hidrógeno difundiendo el hidrógeno hacia la superficie del intermetálico por medio del fenómeno spillover.

## REFERENCIAS

- [1] Joakim Pettersson and Ove Hjortsberg., “Hydrogen storage alternatives-a technological and economic assessment”, Volvo Teknisk Utveckling AB, KFB-Meddelande 27 (1999).
- [2] Juan Bisquert., “Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia”, (2005).
- [3] T. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, K. Oguro, M. Nakane., “Development of mischmetal-nickel and titanium-cobalt hydrides for hydrogen storage”, J. Less-Common Metals, 74 (1980) 271-277.
- [4] P. H. Shingu., “Proceedings of the International Symposium on Mechanical Alloying held in Kyoto Japan”, Trans Tech Publications, May 7-10 (1991).
- [5] E. Jimeno y F. R. Morral., “Metalurgia General: Extractiva, Física, Mecánica y Química”, Madrid (1955).
- [6] C.H. Barret y T. B. Massalski., “The Structure of Metals”, Nueva York (1966).
- [7] Thaddeus B. Massalski., “Binary Alloys Phase Diagrams”, Vol. 2, ASM Society for Metals. Metals Park, Ohio 44073.
- [8] L. Zaluski, P. Tessier, D.H. Ryan, C.B. Doner, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, M. L. Trudeau and R. Schulz., “Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball milling”, J. Mater. Res., 8, 12 (1993) 3059-3067.
- [9] K. Aoki, H. Aoyagi, A. Memezawa and T. Masumoto., “Effect of ball milling on the hydrogen absorption rate of FeTi and Mg<sub>2</sub>Ni compounds”, J. Alloys Compd., 203 (1994) L7-L9.
- [10] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, R. Schulz., “Effects of relaxation on hydrogen absorption in Fe-Ti produced by ball-milling”, J. Alloys Compd., 227(1995) 53-57.
- [11] P. Tessier, L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen and R. Schulz., “Effect of Compositional Variations on Hydrogen Storage in Ball-Milled Fe-Ti”, Mater Sc. Forum., 225-227(1996) 869-874.
- [12] C.-H. Chiang, Z.-H. Chin, T.-P. Perng., “Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling”, J. Alloys Compd., 307 (2000) 259-265.
- [13] F. Delogu, G. Cocco., “Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe-Ti and Cu-Ti amorphous alloys by mechanical alloying”, J. Alloys Compd., 352 (2003) 92-98.

- [14] M. Abe, T. Kokaji, K. Oishi, T. Haraki, H. Uchida, Y. Miyamoto, S. Uchida, "Hydrogen Absorption Characteristics of a FeTi Alloy Nano-Structured by Mechanical Alloying and Its Application to a Hydrogen Storage System", Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC, Istanbul, Turkey, (2005),1-4.
- [15] Hideki Hotta, Masatake Abe, Toshiro Kuji, Hirohisa Uchida., "Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying", J. Alloys Compd. 439 (2007) 221-226.
- [16] M. Abe, T. Kuji., "Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing", J. Alloys Compd., 446-447 (2007) 200-203.
- [17] Nobuyuki Nishimiya, Tomohiro Wada, Akihiko Matsumoto, Kazuo Tsutsumi., "Hydriding characteristics of zirconium-substituted FeTi", J. Alloys Compd. 313 (2000) 53-58.
- [18] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen and R. Schulz., "Hydrogen absorption by nanocrystalline and amorphous Fe-Ti with palladium catalyst, produced by ball milling", J. Mater. Sci 31 (1996) 695-698.
- [19] M. Bououdina, D. Fruchart, S. Jacquet, L. Pontonnier, J.L. Soubeyroux., "Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe", Int. J. Hydrogen Energy, 24 (1999) 885-890.
- [20] I. López-Báez, E.J. Espinoza-Beltrán and G. Barreiro-Rodríguez., "Desarrollo de un nanomaterial base TiFe, como electrodo para baterías recargables tipo NiMH, obtenido por aleado mecánico de alta energía", Revista Mexicana de Física 52 (3) (2006) 278-284.
- [21] P. Nash., "Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys", ASM International, Metals Park, OH, (1991).
- [22] S.P. Alisova, P.B. Budberg, T.L. Barmina, and N.V. Lutskaya., "Phase Equilibria", *Metally*, in Russian, 1 (1994) 158-163.
- [23] K.P. Gupta., "The Fe-Ni-Ti System Update (Iron-Nickel-Titanium)", *Journal of Phase Equilibria*, 22, 2 (2001) 171-175.
- [24] G. Ecker., "Theoretical Aspects of the Vacuum Arc, Vacuum Arcs". Theory and Application. J.M. Lafferty, Ed. New York: Wiley (1980) 128-320.
- [25] M. Proctor, K. Fehling, E. Shay, J. Wittenborn, J. Green, C. Avent, R. Bigham, M. Connoly, B. Lee, T. Shepker, M. Zak., "Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags", *Environmental Sci & Tech.*, 34, 8 (2000) 1576-1582.

- [26] C. Suryanarayana., “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, 46, (2001) 1-184.
- [27] P.H. Shingu “Proceeding of the International Symposium on Mechanical Alloying held in Kyoto”, *Mechanical Alloying*, Japan, May 7-10 (1991).
- [28] S. Dunn., “Hydrogen futures: toward a sustainable energy system”, *Inter. J. Hydrogen Energy*, 27, 3 (2002) 235-264.
- [29] S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley., “Hydrogen storage by carbon sorption” *Inter. J. Hydrogen Energy*, 22, 6 (1997) 601-610.
- [30] H. Cheng, Q. Yang, y C. Liu. Carbon., “Commissions Europea Hydrogen Energy and Fuel Cell” , 39 (2001) 1447-1454.
- [31] Westerwal R. J. and Haije W. G., “Evaluation solid-state hydrogen storage systems”, *ECN Hydrogen and Clean Fossil Fuels*, (2008).
- [32] Dinga Gustov P. Hydrogen., “The ultimate fuel and energy carrier”, *Int J. Hydrogen Energy*, 14,11, (1989) 777-784.
- [33] El almacenamiento de hidrógeno, The National Renewable Energy Laboratory (NREL).
- [34] María Esther Guervós Sánchez. Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno. Marzo del 2003.
- [35] J.J. Reilly, Gary D. Sandrock, “Hydrogen storage in metals hydrides”, *MRS Bulletin*, (1995) 98-104.
- [36] A.F. Anderson, A.J. Maeland., “Hydride for energy storage”, Pergamon Press, Oxford (1978).
- [37] Rudolph Speiser, “Metal hydrides”, *Academic Press New York and London*, Chapter 3. (1968) 51-53.
- [38] K.E Cox and K.D. Williamson Jr. “Hydrogen: Its Technology and Implications”. Vol II, *Transmission and Storage*. CRC Press, INC. Boca Raton Florida 33431, (1979).
- [39] V. Güther, A. Otto, “Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides”, 293-295, (1999) 889-892.

- [40] J. Bermúdez-Polonio., “Métodos de Difracción de rayos X, principios y aplicaciones”, Ediciones Pirámide, S.A. Madrid (1981).
- [41] C. Suryanarayana, “X-Ray Diffraction”, Grant Norton, M., Plenum Press, New York. (1998).
- [42] Isidoro Martínez Mera., “Estudio microestructural de nano partículas de óxido de hierro obtenidas por método coloidal”, Tesis de Maestría, Facultad de Química, de la UAMéx, (2006).
- [43] M. José Yacamán, J. Reyes Gasca., “Microscopia Electrónica, Una visión del microcosmos”, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Edit. Fondo de Cultura Económica, México (1995).
- [44] J. Bonifacio Martínez, J.L. Iturbe Garcia, G. Castañeda Jiménez, “Diseño y construcción de un sistema de aleado mecánico para preparar compuestos intermetálicos, nanocristalinos, amorfos y cuasicristalinos”, XII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN, (2002) 65-67.
- [45] J. Bermúdez-Polonio., “Métodos de Difracción de rayos X, principios y aplicaciones”, Ediciones Pirámide, S.A. Madrid (1981).

## Research Article

# Characteristics of the $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + 11 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ Composite Obtained by Arc Melting and Ball Milling

J. Bonifacio-Martínez,<sup>1,2</sup> F. Ureña-Núñez,<sup>1,3</sup> and J. L. Iturbe-García<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Avenida Colón Esquina con Paseo Tollocan s/n, Toluca, 50120 Méx, Mexico

<sup>2</sup> Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, 52750 Ocoyoacac, Méx, Mexico

<sup>3</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, 52750 Ocoyoacac, Méx, Mexico

Correspondence should be addressed to J. Bonifacio-Martínez; [juan.bonifacio@inin.gob.mx](mailto:juan.bonifacio@inin.gob.mx)

Received 29 June 2012; Revised 23 August 2012; Accepted 29 August 2012

Academic Editor: Esteban P. Urriolabeitia

Copyright © 2013 J. Bonifacio-Martínez et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + 11 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$  composite synthesized by arc melting and ball milling and its possible use in hydrogen storage were studied. First the intermetallic  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe}$  was obtained from elemental powders of Ti and Fe by using the arc melting in argon atmosphere and was cracked in a reactor, after that nickel powder was added to the  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe}$  alloy before the milling. The mixture was subjected to high-energy ball milling to produce the  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe/Ni}$  composite. Nanocrystalline phases  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + \text{Ni}$  were observed after 5 h of milling. Hydrogenation results indicated that in the first cycle of hydriding the maximum amount of hydrogen release was 2.10 wt.% for the composite at 100°C, under hydrogen pressure of 0.8 MPa and without prior activation.

## 1. Introduction

The intermetallic compound TiFe is one of the most well-known alloys as a hydrogen storage material, because of abundance and low cost of raw material and moderate conditions for hydrogenation/dehydrogenation processes. However, it requires some activation treatments before hydrogen reaction, for example, heating over 400–450°C in vacuum and subsequent annealing in hydrogen at pressures of 0.7–1.0 MPa, followed by cooling to room temperature and exposure to hydrogen at pressures of 3.0–6.5 MPa. The activation processes of hydrogenation, charging-discharging, have to be repeated several times to obtain reproducible pressure-concentration isotherms [1–5]. To improve hydrogenation/dehydrogenation processes, several treatments have been reported with respect to the TiFe alloy composition, by substituting Fe in FeTi alloy for transition elements such as Ni, Mn, Zr, and others or by modifying the surface of the alloy via the induction of a specific oxide, such as NbO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6–11]. Currently, new development and research

are focusing on obtaining metal matrix nanocomposites with outstanding microstructural properties, such as specific area, size grain, dislocations, and diameter pore. Recently, mechanical alloying (MA) and mechanical grinding (MG) have extensively been used to synthesize various nonequilibrium alloys, nanocomposites, amorphous and nanocrystalline materials. As it is known that modified nanocomposites are used as hydrogen storage materials, these alloys were also applied for the Ni-MH batteries. A large number of works on hydrogen absorption and activation properties for TiFe alloys produced by MA or MG have been reported [12–18].

The present work is related to the characteristics of the  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + 11 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$  composite obtained by arc melting and ball milling process. The addition of nickel on TiFe alloy, improved the hydrogen absorption-desorption process, the difference in the hydrogen storage characteristics for this composite was correlated with its composition and microstructure.

## 2. Experimental Procedure

For the synthesis of TiFe alloy, a mixture (atom ratio 1.27 : 1) of Ti (98.0%, <325 mesh) and Fe (99.5%, <200  $\mu\text{m}$ ) was melting in an arc melting device under an argon atmosphere on a water-cooled Cu hearth. A button shape alloy was obtained, crushed and pulverized in a mortar of stainless steel, and ground into powder <115 mesh to obtain particles size less than 125  $\mu\text{m}$  in diameter. To embrittle the alloy powder was immediately loaded into the reactor and thermally treated at 350 °C for 3 h under hydrogen pressure of 4 MPa.  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + 11 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$  was then mechanically milled into a tungsten carbide vial together with stainless steel balls under argon atmosphere. The ball-to-powder weight ratio was 4 : 1. Process control agent of methanol was added to the powder mixture to prevent agglomeration and reaction with Ti. The milling was carried out for 5 h in argon atmosphere by using a high energy ball mill type Spex 8000 designed at Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares [19].

The hydrogen absorption property of  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + 11 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$  composite was evaluated in a 50 mL capacity stainless steel reactor, by exposing the powder sample to gaseous hydrogen (99.999% nominal purity). Prior to hydriding reaction, the ball-milled powder was vacuum-heated up to 100 °C during 3 h. The hydrogen absorption of composite was carried out at temperature of 100 °C under  $\text{H}_2$  pressures between 0.2 and 1.4 MPa during 30 minutes.

Samples characterization, before and after hydrogen reaction, were carried out by X-ray diffraction (XRD) analysis on a Siemens D5000 diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation, scanning electron microscopy (SEM; Phillips XL30), and transmission electron microscopy (TEM; Jeol 2010 HT). Energy dispersive X-ray (EDS) analysis was used for elemental analysis of the selected microarea and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP) for elemental quantitative analysis. The surface area was determined from the nitrogen adsorption isotherm by the BET method and the pore size distribution from the branch desorption by the BJH method. Nitrogen adsorption of the milled samples was measured at -196 °C with an equipment of physisorption, Belsorp Max Japan INC. Prior to the measurement, the samples were degassed at 150 °C for 3 hours in nitrogen atmosphere. To evaluate the hydrogen content in the composite, it was analyzed by simultaneous differential technique (SDT), analyzer (DSC-TGA) before and after the hydrogenation process using Calorimeter TA Instruments-Waters model SDT Q600, previously calibrated.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Structure of Synthesized $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + 11 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$ Composite.

The XRD patterns of Ti-Fe/Ni mixture at various stages of the process are presented in Figure 1. X-ray diffraction pattern of initial powder mixture shows only Bragg reflections from elemental Ti and Fe, Figure 1(a). Figure 1(b) shows characteristics reflections of the formation of the phase TiFe during melting. Other peaks of small intensity were also identified that correspond to the TiFeO phase. Figure 1(c) corresponds to the XRD pattern of nickel powder, before

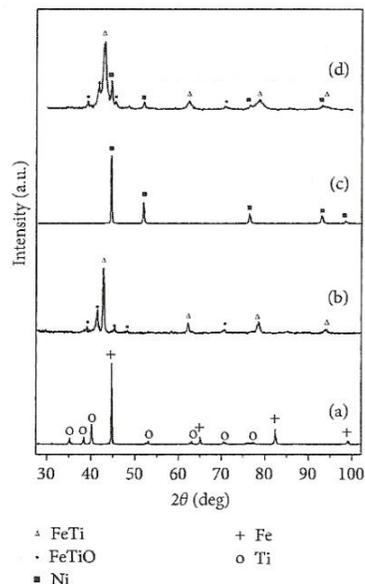


FIGURE 1: XRD profiles of Ti-Fe/Ni mixtures at different stages of processing: (a) elementary powders mixtures, (b) arc melting  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe}$ , (c) Ni powder, and (d)  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + 11 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$  after 5 h of ball milling.

being added and milling with the  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe}$  alloy. After milling in an inert atmosphere for 5 h, the peaks of the TiFe pattern are broadened indicating the formation of a nanocrystalline cubic structure. Broadening of all the diffraction reflections and decrease in intensity of single TiFe phase with CsCl type structure suggest the existing of microstrains and/or small crystallite sizes in the existing crystalline phases. The  $a$  lattice parameter of  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe}$  alloy after milling was 0.2972 nm for TiFe phase. This lattice parameter value is slightly small, with respect to the reference TiFe value of 0.2976 nm from JCPDS (Card no. 19-0636) [20]. The crystallite size of TiFe phase was estimated to be about 11 nm. It was calculated from the width of its XRD peaks, by using the Sherrer formula. Also reflections of nickel and TiFeO were observed as it is shown in Figure 1(d). As it can be noticed, pure Ni diffraction can be seen after 5 h milling, implying that nickel is only dispersed in the  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe}$  alloy.

The nanocrystalline structure of the milled sample was verified by TEM observations. Figure 2(a) shows a dark-field TEM image from a powder particle of  $\text{Ti}_{1.27}\text{Fe} + 11 \text{ wt.}\% \text{ Ni}$  composite prepared by ball milling for 5 h. From the dark-field image, the crystallites of small size, about 12 nm, are clearly displayed in the dark-field imaging mode. Crystallite sizes are consistent with the X-ray diffraction estimation from broadening of the peaks. Selected area electron diffraction (SAD) pattern of composite powder after ball milling process is shown in Figure 2(b). SAD pattern exhibited diffraction rings for the (110), (200), and (211) this confirms that the composite has crystalline cubic structure that corresponds to the TiFe phase and this was according to XRD result.

TABLE I: Composition  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.% Ni composite analyzed by ICP-OES and EDS.

Sample	Ball milling (h)	Nominal composition (at. %)			ICP-OES composition (at. %)			EDS composition (at. %)		
		Ti	Fe	Ni	Ti	Fe	Ni	Ti	Fe	Ni
Composite	5	50.0	40.0	10.0	49.6	40.2	10.2	50.4	39.9	9.7

TABLE 2: Hydrogen absorption/desorption capacity for the  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.% Ni composite as a function of the pressure.

Pressure (MPa)	Hydrogen process <sup>a</sup>	
	Mass loss (wt. %)	
0.2	1.562	
0.4	1.662	
0.6	1.789	
0.8	2.107	
1.0	1.579	
1.2	1.398	
1.4	1.387	

<sup>a</sup>Hydrogenation conditions:  $T = 100^\circ C$ ,  $t = 30$  min.

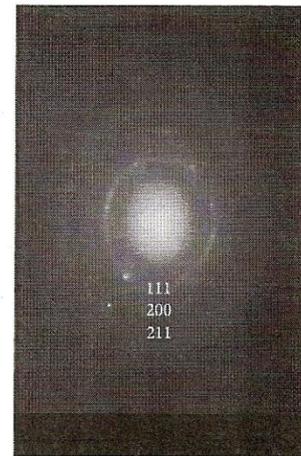
The SEM images of  $Ti_{1.27}Fe$  alloy,  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.% Ni composite and hydrogenated composite, are shown in Figures 3(a)–3(d). The average particle size of  $Ti_{1.27}Fe$  alloy obtained by arc melting crushed and pulverized in a mortar of stainless steel is about  $125 \mu m$  in diameter as it is observed in Figure 3(a). Morphology of the same sample is shown in Figure 3(b). A dendritic structure and homogeneous morphology were observed for the melted alloy that is typical for powder of brittle metallic materials. After 5 h of milling of  $Ti_{1.27}Fe + Ni$  mixture, Figure 3(c), a great reduction in particle size less than  $4 \mu m$  is observed. Thus the fracture and fragmentation of  $Ti_{1.27}Fe/Ni$  during ball milling decrease drastically the particle size. Furthermore SEM showed that nickel is completely dispersed in  $Ti_{1.27}Fe$  alloy. The dispersion of nickel in the  $Ti_{1.27}Fe$  alloy during the milling could accelerate the hydrogen absorption kinetics. The image of Figure 3(d) corresponds to the hydrogenated composite, heated at  $100^\circ C$  under hydrogen pressure of 0.8 MPa. It is observed that morphology of the particles is sponged and tends to disaggregate into fine particles due to the interaction with hydrogen.

ICP-OES and EDS chemical composition of  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.% Ni composite with 5 h of milling is shown in Table 1. Results show that the deviation of Ti-Fe-Ni ratio from nominal composition was negligible. It must be said that oxygen is not detected by ICP-OES; however, oxygen was found in the composite by EDS, which corresponds to the  $TiFeO$  as mentioned in XRD Figures 1(b) and 1(d).

According to the BET method, the  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.% Ni composite has a surface area of  $3.2073 m^2/g$ . Thus the fracture and fragmentation of composite powders during ball milling increase drastically the surface area. The pore size distribution of the mesoporous composite was calculated from adsorption branch of the isotherm by the BJH method. An average pore radius of  $12.1 \text{ \AA}$  has found total specific pore volume ( $P/P_0$ ) of  $0.022912 cm^3/g$ .



(a)



(b)

FIGURE 2: TEM images of  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.% Ni composite after 5 h of ball milling: (a) dark-field image and (b) selected-area electron diffraction patterns.

**3.2. Hydrogenation Properties.** Hydrogenation properties for the  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.% Ni composite obtained for 5 h milling at  $100^\circ C$  are in Figure 4 and Table 2. Hydrogenation process for 0.5 h at  $100^\circ C$  and pressures of 0.6–1.8 MPa and only one cycle were tested. Composite sample was activated by heat treatment at  $100^\circ C$  in vacuuming and 1.33 Pa in hydrogen atmosphere for 3 h prior to hydrogenation process. As can be noted the maximum capacity absorption/desorption of hydrogen for the composite was 2.107 wt.% at  $100^\circ C$  and

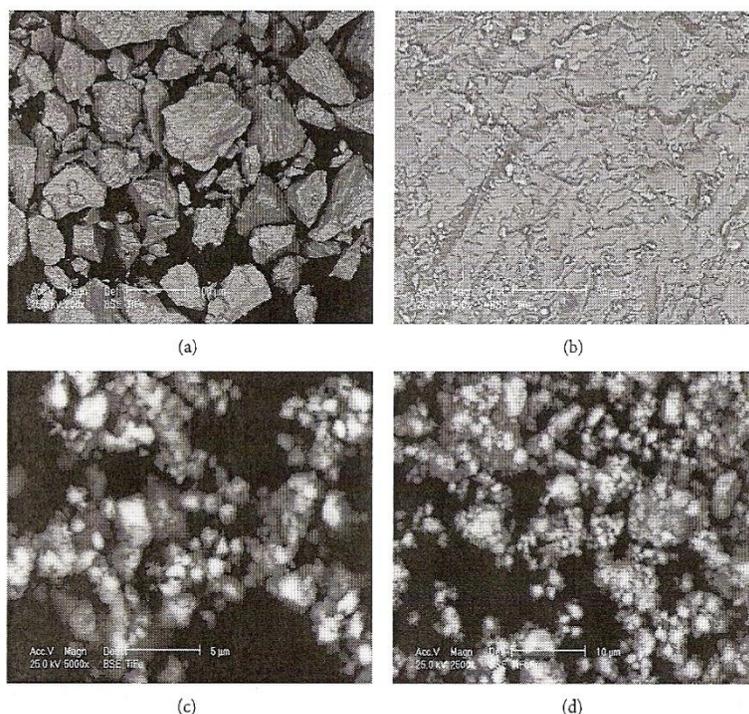


FIGURE 3: SEM micrographs of  $Ti_{1.27}Fe/Ni$  at different stages of processing: (a)  $Ti_{1.27}Fe$  alloy-as melted, (b) homogenized, (c)  $TiFe + 11$  wt.%  $Ni$  after 5 h of ball milling, and (d) hydrogenated composite.

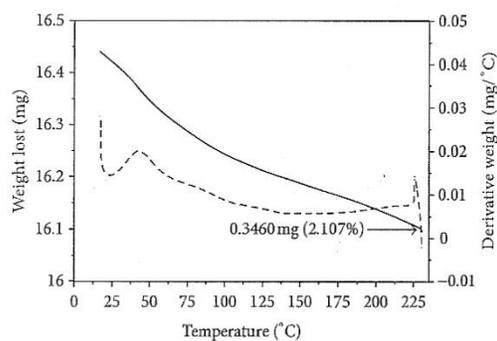


FIGURE 4: TGA profile (—) and its derivative (---) of hydrogenated  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.%  $Ni$  composite indicating wt.%  $H_2$  released as function of the temperature.

a pressure of 0.8 MPa; however, this capacity decreased at higher pressures, which means that the system has reached its saturation pressure starting to release hydrogen by pressure effect.

#### 4. Conclusions

In this work, we have successfully obtained the  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.%  $Ni$  composite by arc melting and ball milling in

a short period of time. The process of embrittlement at  $350^\circ C$  and 4 MPa in hydrogen atmosphere of the  $Ti_{1.27}Fe$  alloy obtained by arc melting facilitates the obtaining of composite of  $Ti_{1.27}Fe + 11$  wt.%  $Ni$  by ball milling in a time of 5 h. A nanocrystalline  $TiFe$  single phase of CsCl-type structure has been observed after 5 h of milling. The obtained composite is enough close with its theoretical composition. The produced composite by ball milling is able to absorb hydrogen at  $100^\circ C$  and low pressures in 0.5 h. The surface area and crystallite size improve the capacity of hydrogen absorption. The presence of  $Ni$  in the  $Ti_{1.27}Fe$  alloy enhances its catalytic activity for the hydrogenation process without prior activation.

Future research is aimed to investigate the entire process of hydrogenation/dehydrogenation of this composite.

#### References

- [1] J. J. Reilly and R. H. Wiswall Jr., "Formation and properties of iron titanium hydride," *Inorganic Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 218–222, 1974.
- [2] H. Wenzl and E. Lebsanft, "Phase diagram and thermodynamic parameters of the quasibinary interstitial alloy  $Fe_{0.5}Ti_{0.5}H_x$  in equilibrium with hydrogen gas," *Journal of Physics*, vol. 10, no. 10, pp. 2147–2156, 1980.
- [3] J. Y. Lee, S. M. Byun, C. N. Park, and J. K. Park, "A study of the hydriding kinetics of  $TiFe$  and its alloys," *Journal of The Less-Common Metals*, vol. 87, no. 1, pp. 149–164, 1982.

- [4] T. Schober, "On the activation of FeTi for hydrogen storage," *Journal of The Less-Common Metals*, vol. 89, no. 1, pp. 63–70, 1983.
- [5] C. N. Park and J. Y. Lee, "Kinetic properties of the hydrogenation of the FeTi intermetallic compound," *Journal of The Less-Common Metals*, vol. 91, no. 2, pp. 189–201, 1983.
- [6] T. H. Jang, J. I. Han, and L. J. Young, "Effect of substitution of titanium by zirconium in TiFe on hydrogenation properties," *Journal of The Less-Common Metals*, vol. 119, no. 2, pp. 237–246, 1986.
- [7] S. K. Kulshreshtha, O. D. Jayakumar, and K. B. Bhatt, "Hydriding characteristics of palladium and platinum alloyed FeTi," *Journal of Materials Science*, vol. 28, no. 15, pp. 4229–4233, 1993.
- [8] S. M. Lee and T. P. Perng, "Effect of the second phase on the initiation of hydrogenation of  $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 19, no. 3, pp. 259–263, 1994.
- [9] E. Bershadsky, A. Klyuch, and M. Ron, "Hydrogen absorption and desorption kinetics of  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}_x$ ," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 1, pp. 29–33, 1995.
- [10] M. Bououdina, D. Fruchart, S. Jacquet, L. Pontonnier, and J. L. Soubeyroux, "Effect of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 24, no. 9, pp. 885–890, 1999.
- [11] S. M. Lee and T. P. Perng, "Effects of boron and carbon on the hydrogenation properties of TiFe and  $\text{Ti}_{1.1}\text{Fe}$ ," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 25, no. 9, pp. 831–836, 2000.
- [12] L. Zaluski, P. Tessier, D. H. Ryan et al., "Amorphous and nanocrystalline Fe-Ti prepared by ball milling," *Journal of Materials Research*, vol. 8, no. 12, pp. 3059–3068, 1993.
- [13] K. Aoki, H. Aoyagi, A. Memezawa, and T. Masumoto, "Effect of ball milling on the hydrogen absorption rate of FeTi and  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 203, pp. L7–L9, 1994.
- [14] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. O. Ström-Olsen, and R. Schulz, "Effects of relaxation on hydrogen absorption in FeTi produced by ball-milling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 227, no. 1, pp. 53–57, 1995.
- [15] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. O. Ström-Olsen, and R. Schulz, "Hydrogen absorption by nanocrystalline and amorphous Fe-Ti with palladium catalyst, produced by ball milling," *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 3, pp. 695–698, 1996.
- [16] C. H. Chiang, Z. H. Chin, and T. P. Perng, "Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 307, no. 1-2, pp. 259–265, 2000.
- [17] E. Jankowska, M. Makowiecka, and M. Jurczyk, "Nickel-metal hydride battery using nanocrystalline TiFe-type hydrogen storage alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 404–406, pp. 691–693, 2005.
- [18] M. Abe and T. Kuji, "Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446–447, pp. 200–203, 2007.
- [19] J. Bonifacio-Martínez, J. L. Iturbe-García, and G. Y. Castañeda-Jiménez, "Diseño y fabricación de un sistema de aleado mecánico para preparar compuestos intermetálicos, nanocristalinos, amorfos y cuasicristalinos," *Gerencias de Ciencias Básicas ININ*, pp. 1–32, 2002, Informe: CB-022/2002.
- [20] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, A Pennsylvania Non Profit, 1601 Park Lane, 1968.