

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA AL CICLADO EN HIDRURACIÓN
DEL COMPÓSITO 2Mg-0.5Ni-0.5Co(nc)**

PAMELA ALEJANDRA FRANCO LEIVA

Profesor guía:

Dr. Daniel Osvaldo Serafini

Trabajo de titulación presentado a la Facultad de Ciencia, en cumplimiento parcial de los requisitos exigidos para optar al grado de Ingeniero Físico.

Santiago – Chile

2014

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA AL CICLADO EN HIDRURACIÓN DEL
COMPÓSITO 2Mg-0.5Ni-0.5Co(nc)**

Este trabajo de Titulación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Daniel Serafini, del Departamento de Física, y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión Calificadora, de candidato, Dr. Álvaro San Martín, Dra. Loreto Troncoso y Dra. Carola Martínez.

Dr. Álvaro San Martín Ulloa.

Dra. Carola Martínez Ugalde.

Profesor Guía: Dr. Daniel O. Serafini.

Directora de Departamento: Dra. Yolanda Vargas Hernández.

AGRADECIMIENTOS.

“Fue un día memorable, pues obró grandes cambios en mí. Pero ocurre así en cualquier vida. Imaginémonos que de ella arrancáramos un día especial y pensemos en lo distinto que podría haber sido su curso. Deténgase el lector y piense por un momento en la larga cadena de hierro o de oro, de espinas o flores que, de no ser por la formación del primer eslabón en un día memorable, jamás lo hubiera atado.”

Charles Dickens, *Grandes Esperanzas*.

Este es el resultado de un notable viaje, a través del tiempo (que muchas veces parecía imperecedero) cuyos pasos no puedo retroceder o rehacer, repleto de recuerdos; valiosos o insignificantes según el momento, pero que no hubieran sido posibles sin pilares que iluminaran con señales el incierto camino que muchas veces proseguí. Es por eso que quiero dar mi mayor agradecimiento, primeramente a mis padres, a mi familia, a mis amigos, a mis compañeros de laboratorio y finalmente a mi profesor guía que sin su orientación y apoyo esta trayectoria no hubiera sido posible.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
TABLA DE CONTENIDO	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Motivación y planteamiento del problema	3
1.2. Antecedentes Históricos	4
1.2.1. Aleado Mecánico.....	4
1.2.2. Hidrógeno como Vector Energético.	6
1.2.3. Almacenamiento de Hidrógeno como Hidruro Metálico.....	8
1.2.4. Sistema Magnesio-Níquel.	11
1.2.5. Sistema Magnesio-Cobalto.	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo general	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
3.1. Metodología Experimental	15
3.2. Preparación de las Muestras	17
3.2.1. Composición.....	17
3.2.2. Atmósfera de Trabajo.....	17
3.2.3. Aleado Mecánico.....	18
3.3. Técnicas de Análisis	19
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	19
3.3.3. Análisis Térmico.....	22
3.3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	22
3.3.3.1.1. Instrumentación.	22
3.3.3.1.2. Curva Calorimétrica.....	24
3.3.3.2. DSC Presurizado (PDSC).....	26
3.3.3.2. Termogravimetría (TG).....	27

3.3.4. Análisis Estructural.....	29
3.3.4.1. Método de Rietveld.....	30
3.3.4.2. Método de Cohen.....	32
3.3.4.2.1. Método de Cohen para estructuras cúbicas.....	33
3.3.4.2.2. Método de Cohen para estructuras hexagonales.....	34
3.3.4.3. Método de Scherrer.....	35
3.3.4.4. Método de Williamson – Hall.....	35
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	38
4.1. Estudio de la evolución de las fases durante el proceso de amorfización del compuesto, para distintos tiempos de molienda por AM.....	38
4.2. Caracterización microestructural del intermetálico producido, durante el proceso de amorfización del compuesto, para distintos tiempos de molienda por AM.....	41
4.3. Estudio de la estabilidad térmica del compuesto, para distintos tiempos de molienda por AM.....	45
4.4. Caracterización microestructural de los intermetálicos obtenidos del estudio de la estabilidad térmica.....	50
4.5. Estudio del compuesto frente a los procesos de hidruración y deshidruración.....	51
4.5.1. Ciclado de hidruración del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co.....	51
4.5.2. Deshidruración del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co.....	56
4.5.2.1. Ciclo 1.....	56
4.5.2.2. Ciclo 2.....	59
4.5.2.3. Ciclo 3.....	62
4.5.3. Capacidad de absorción de hidrógeno del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co.....	64
5. CONCLUSIONES.....	67
REFERENCIAS.....	70
ANEXOS.....	73
A1. Archivo .PCR empleado en el refinamiento del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 50 h de molienda.....	73
A2. Archivo .PCR empleado en el refinamiento del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 100 h de molienda.....	75
A3. Reacción del magnesio con el aluminio del crisol, para temperaturas superiores a 450°C, en análisis térmico por DSC.....	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrógeno frente a combustibles fósiles de alto consumo.	6
Tabla 2. Almacenamiento de hidrógeno.	9
Tabla 3. Estructura y propiedades, como sistemas de almacenamiento de hidrógeno, de algunos de los hidruros más estudiados.	10
Tabla 4. Tamaño de cristalita para diferentes tiempos de molienda, mediante el método de Scherrer.....	41
Tabla 5. Tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes tiempos de molienda, mediante el método de Williamson - Hall.	42
Tabla 6. Parámetros de red del intermetálico Mg ₂ Ni, para distintas horas de molienda efectuadas.....	44
Tabla 7. Parámetros de red del intermetálico Mg ₂ Ni.....	50
Tabla 8. Parámetro de red del intermetálico Mg ₂ Co.....	51
Tabla 9. Parámetros de red del intermetálico Mg ₂ Ni, durante el ciclado en hidruración.....	55
Tabla 10. Parámetro de red del intermetálico Mg ₂ Co, durante el ciclado en hidruración.....	55
Tabla 11. Temperaturas de inicio de desorción para los distintos ciclos.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases del sistema Mg-Ni [17].....	12
Figura 2. Diagrama de fases del sistema Mg-Co [18].....	13
Figura 3. Esquema resumen de la Metodología Experimental empleada.	16
Figura 4. Cámara de guantes utilizada [31].	18
Figura 5. Molino planetario Retsch PM100 [37].	19
Figura 6. Esquema de la geometría Bragg-Brentano del difractómetro [26].	20
Figura 7. Equipo DRX 600 Shimadzu.	21

Figura 8. Esquema del calorímetro diferencial de barrido [15].	23
Figura 9. Equipo DSC 2920 modulated DSC [28].	24
Figura 10. Fenómenos que permite analizar la curva calorimétrica [19].	25
Figura 11. Celda de Presión modificada para Hidrógeno.	26
Figura 12. (a) Termogravimetría Isotérmica, (b) Termogravimetría Quasi-Isotérmica y (c) Termogravimetría Dinámica.	28
Figura 13. Equipo SDT Simultaneous DSC-TGA [32].	29
Figura 14. Comparación entre las líneas de perfil de las funciones Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voight [22].	31
Figura 15. Anchura y forma ideal de un pico de difracción y amplitudes ensanchadas por defectos instrumentales y microestructurales [26].	36
Figura 16. Patrones de difracción del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co para distintos tiempos de molienda efectiva. (Mg ₂ Ni)	38
Figura 17. Patrones de difracción de los polvos elementales y del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 100 h de molienda.	40
Figura 18. Gráfica del refinamiento Rietveld del compuesto, obtenido con 50 h de molienda.	43
Figura 19. Gráfica del refinamiento Rietveld del compuesto, obtenido con 100 h de molienda.	43
Figura 20. Estructura cristalina obtenida por el método de Rietveld para la fase Mg ₂ Ni.	44
Figura 21. Curva calorimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 50 h de molienda.	45
Figura 22. Patrones de difracción posterior a cada evento térmico del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 50 h de molienda.	46
Figura 23. Curva calorimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 100 h de molienda.	47
Figura 24. Patrones de difracción posterior a cada evento térmico del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 100 h de molienda.	48
Figura 25. Curvas calorimétricas para el sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 50 y 100 h de molienda.	49
Figura 26. Ciclos de Hidruración mediante PDSC, para el compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co.	52

Figura 27. Patrones de difracción del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co antes y después de los tres ciclos de hidruración, con sus correspondientes eventos térmicos.	53
Figura 28. Curva calorimétrica y termogravimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co deshidrurado de la muestra sometida al primer ciclo de hidruración.	56
Figura 29. Patrones de difracción para cada evento térmico de la muestra deshidrurada del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co con un ciclo de hidruración.	57
Figura 30. Curva calorimétrica y termogravimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co deshidrurado de la muestra sometida al segundo ciclo de hidruración.	59
Figura 31. Patrones de difracción para cada evento térmico de la muestra deshidrurada del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co con dos ciclos de hidruración.	60
Figura 32. Curva calorimétrica y termogravimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co deshidrurado de la muestra sometida al tercer ciclo de hidruración.	62
Figura 33. Patrones de difracción para la muestra sometida a tres ciclos de hidruración, deshidrurada en cada evento térmico, del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co.	63
Figura 34. Curva termogravimétrica del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co, luego de cada ciclo absorción-desorción de hidrógeno.	64
Figura 35. Curva termogravimétrica del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co, luego de cada ciclo absorción-desorción de hidrógeno y desorción de los compósitos 2Mg-0.5-0.5Co(nc) + y% Mg50Ni50(am) reportados por Martínez [35].	65
Figura 36. Curva calorimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co para 50 y 100 h de molienda.	77

RESUMEN.

El presente trabajo comprende la obtención del compuesto de 2Mg-0.5Ni-0.5Co(nc) y su posterior análisis de la estabilidad térmica frente al ciclado de hidruración, efectuado en un equipo PDSC.

La aleación nanocrystalina 2Mg-0.5Ni-0.5Co se sintetizó mediante aleado mecánico, en un molino planetario PM100 Retsch en un contenedor de acero templado y bolas de acero inoxidable, con una razón de carga de 6:1, en la relación estequiométrica requerida de los polvos elementales empleados.

Bajo lo estipulado, se caracterizaron los compósitos obtenidos bajo 50 y 100 h de molienda, con el fin de determinar las fases formadas, morfologías de las partículas y estabilidad térmica, por medio de difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis estructural (Método de Rietveld, Cohen, Scherrer y Williamson - Hall). Estableciendo, a través de la evolución de fases durante el transcurso de la amorfización, el refinamiento microestructural del intermetálico Mg_2Ni y el aumento de las microdeformaciones en función del tiempo de molienda. Con respecto a la estabilidad térmica, se concluyó que disminuye el parámetro reticular del intermetálico Mg_2Ni , fenómeno que se atribuye a que el Co ocupa los sitios de Ni en la red Mg_2Ni , lo cual concuerda con lo reportado en investigaciones efectuadas en el mismo ámbito.

Consecutivamente se sometió el compuesto al ciclado de hidruración, constituido por tres ciclos, el cual fue efectuado en un equipo PDSC. El primer ciclo presentó la desorción de hidrógeno, a los 363.2°C en la rampa de calentamiento. Los ciclos 2 y 3 no son lo suficientemente concluyentes, pues el Mg se oxidó, fenomenología atribuida a problemas técnicos presentados por el equipo, no obstante en la rampa de enfriamiento de los dos ciclos citados a la temperatura de 202.3°C se presenta la hidruración del compuesto.

Con el fin de profundizar en lo ocurrido, a cada ciclo se realizó la deshidruración por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DCS). Determinando de esta manera las temperaturas de

desorción y la estabilidad al ciclado, del compósito en estudio. Además, a través del análisis termogravimétrico (TG) se logró determinar la capacidad de almacenamiento del mismo.

De este estudio se concluye que al realizar el ciclado en hidruración, se logra un máximo de absorción de hidrógeno en un 2.44%, con una temperatura de inicio de desorción de 174°C, para el primer ciclo de hidruración. A medida que aumenta el número de ciclos disminuye la cantidad absorbida y aumenta la temperatura de inicio de desorción, alcanzando un máximo en el tercer ciclo a los 179°C. Estas temperaturas son menores a las observadas por Selvam (267°C -287°C), Guzmán (186°C) y Martínez (255°C); además, Martínez para el estado nanocrystalino del compósito reportó una absorción 1.2% p/p de H, por lo que los resultados obtenidos representan una mejora frente a las referencias citadas.

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto de **InnovaChile de CORFO 13IDL2.18707 – “Integración de ERNC usando hidrógeno”**

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Motivación y planteamiento del problema.

Uno de los principales inconvenientes de la sociedad actual se encuentran en el agotamiento inminente de los combustibles fósiles y los altos índices de contaminación generados por los mismos, es por ello que se hace vital, en un futuro no muy lejano contar con nuevas fuentes de energía, que deben ser renovables y no contaminantes.

Bajo este contexto, se ha encontrado que el hidrógeno es un buen candidato, como vector de energético, debido a que posee alta razón energía/masa, la energía química de su oxidación puede ser convertida directamente en electricidad, energía térmica o mecánica, siguiendo procesos térmicos convencionales (motores de combustión interna o turbinas), o electroquímicos novedosos (pilas de combustible), donde el residuo del proceso es H_2O . En la conversión térmica del hidrógeno se emitirían óxidos de nitrógeno (aunque en una proporción muy inferior a los emitidos con los combustibles fósiles), mientras que en la utilización con pilas de combustibles las emisiones serían nulas. Por lo que el gran atractivo del hidrógeno consiste en que ofrece, a largo plazo, la posibilidad de establecer un escenario de ciclo energético cerrado intrínsecamente limpio.

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes del planeta, a pesar que menos del 1% de este se encuentra en estado molecular, la mayor proporción está enlazado químicamente formando H_2O , por lo cual, para que la producción de hidrógeno sea renovable, se requerirá que la fuente primaria de energía utilizada para su generación lo sea. En otro ámbito, considerando que el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso bajo condiciones normales de presión y temperatura, para posibilitar su uso, se debe de encontrar un método de almacenaje seguro, reversible y de alta densidad tanto volumétrica como gravimétrica.

El hecho que el hidrógeno posee un valor de electronegatividad de 2,1 (valor medio), indica que puede formar diversos tipos de enlaces químicos con una diversidad de elementos, infiriendo la posibilidad de la formación de distintos hidruros, por ejemplo: hidruros formados por elementos

livianos, metálicos y complejos; nanotubos y fibras; materiales orgánico metálicos microporosos, entre otros. En este ámbito, el empleo de hidruros sólidos, ha instigado la atención científica en el último período, debido a la alta densidad de almacenaje que se puede lograr de forma segura (140 Kg H/m^3) y a la reversibilidad frente a los procesos de hidruración y deshidruración [1].

Debido a que se requiere un elemento ligero, de baja toxicidad y que este sea capaz de formar compuestos estables de hidrógeno a temperatura ambiente, se plantea al Magnesio como un prometedor candidato almacenador de hidrógeno, siendo de gran abundancia en la tierra y bajo costo. Además, la aleación de Mg con otros elementos para formar un compuesto con diferentes propiedades termodinámicas es una manera eficaz de permitir la hidruración-deshidruración en condiciones más cercanas a las normales.

El sistema Mg-Ni es un gran almacenador de hidrógeno, pues el Ni sirve como un eficaz catalizador, facilitando la cinética de absorción del H_2 . La sustitución de Ni por Co en este tipo de sistemas, mejora notablemente la capacidad de almacenamiento de H_2 [2].

Por lo anteriormente acotado, se plantea el análisis térmico de compósitos previamente analizados de sistemas $2\text{Mg}-0.5\text{Ni}-0.5\text{Co}$ con prometedores resultados de absorción de hidrógeno [3], con el objeto de encontrar una optimización de la temperatura de desorción y estudiar la estabilidad térmica.

1.2. Antecedentes Históricos.

Se presentan los fundamentos teóricos que sostienen esta investigación, con el objeto de esclarecer los resultados y posterior discusión.

1.2.1. Aleado Mecánico.

Existen ciertas aleaciones, resultado de la combinación de determinados metales y otros elementos o compuestos, que son difíciles de obtener por los procedimientos tradicionales de

fusión y solidificación. Este es el caso de las formadas con metales de muy diferente punto de fusión, las cuales no forman en general soluciones sólidas homogéneas. Lo señalado se desarrolló por primera vez en la década de los 60' por John S. Benjamín en el laboratorio de investigación de INCO la técnica del aleado mecánico (AM), interesado por el comportamiento mecánico de las aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos, procesaron una mezcla de polvos de Ni, Cr, Fe e Y_2O_3 en un molino atritor, con el objeto de obtener una solución sólida con una fina dispersión de partículas de óxido [4].

El proceso en la actualidad, ha ampliado su aplicación, llegando a realizar producción de materiales en equilibrio estable y metaestable, siendo este último, capaz de producir materiales amorfos o nanocristalinos.

Por tanto, el aleado mecánico se define como el proceso en el cual una mezcla de polvos (de diferentes elementos o aleaciones) son sometidos a molienda para producir, ya sea: una solución sólida (en equilibrio o sobre saturada), un compuesto intermetálico, un amorfo o una mezcla de estas fase. Existiendo una transferencia de materia entre los polvos iniciales para conseguir el producto.

El proceso real de AM comienza con la mezcla de los polvos en la relación estequiométrica requerida junto con los medios molienda (generalmente, bolas de acero). En las primeras etapas del proceso, el polvo metálico es todavía bastante blando, y su tendencia es a soldarse para formar grandes partículas. Como consecuencia se genera una distribución amplia de tamaños de partículas, algunas dos y tres veces mayores en diámetro (10 veces en volumen) que las partículas originales. Conforme el proceso de molienda continua, las partículas se endurecen y, su habilidad para oponerse a la deformación sin fracturarse, disminuye. Las partículas compuestas que se forman por soldadura de partículas más pequeñas tienen una estructura en capas. Aunque hay pocos cambios en tamaños de partícula después de alcanzado el equilibrio entre la soldadura y la fractura, la estructura de las partículas se refina constantemente. Hay una ligera tendencia a la disminución de la velocidad de afinamiento de la estructura interna después de un período grande de procesado debido al endurecimiento progresivo de las partículas. La dureza es el resultado de la acumulación de la energía de deformación. Finalmente, se alcanza un valor de dureza constante, denominado dureza de saturación. Sorprendentemente, hay poca contaminación en la molienda por el hierro de las

bolas de acero. En el curso de la molienda las bolas llegan a recubrirse de una capa de los metales molidos, de forma que esta capa y el polvo libre que es atrapado en cada colisión absorben la mayor parte de la energía que se pone en juego en la colisión impidiendo la abrasión de la superficie de las bolas [5].

Los componentes más importantes del proceso de AM son: materia prima, tipo de molino y variables de proceso (relación de carga, tiempo de molienda, atmósfera de molienda, etc.) [6].

1.2.2. Hidrógeno como Vector Energético.

El hidrógeno es el elemento que en estos momentos se considera podría asumir en las próximas décadas una función similar a la que durante el pasado siglo recaía en los combustibles fósiles. Cuando se utiliza el hidrógeno para obtener energía, no se producen emisiones de productos contaminantes, sino que el subproducto que se obtiene es, de nuevo, agua pura utilizando como combustible hidrógeno puro, lo cual dispondrá de un vector energético inagotable, limpio, abundante, y con reducido impacto ambiental [7].

La mejor característica que ofrece el hidrógeno es su poder calorífico por unidad de peso que, como se puede ver en la Tabla 1, es muy superior al de otros combustibles convencionales como el metano, propano y la gasolina; sin embargo, dada su muy baja densidad, su poder calorífico por unidad de volumen es muy bajo.

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrógeno frente a combustibles fósiles de alto consumo.

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Propano	Gasolina
Poder Calorífico Inferior [MJ/kg]	120	50	46.3	44.5
Densidad [kg/Nm³]	0.0899	0.72	1.87	0.73 [kg/l]
Poder Calorífico Inferior [MJ/m ³]	10.79	35.9	86.58	31.67 [MJ/l]

Este bajo valor implica dificultades físicas y económicas en su almacenamiento, por un lado hace necesario aumentar su densidad energética por unidad de volumen para poder ofrecer las mismas autonomías que ofrece, por ejemplo, un depósito de combustible líquido en aplicaciones de transporte, y por otro, también es necesario aumentar este valor para llegar a unos costes aceptables de transporte y distribución final de hidrógeno. Para incrementar su densidad energética por unidad de volumen el hidrógeno suele almacenarse en estado gaseoso (a altas presiones: 200-350 bares), en estado líquido (a bajas temperaturas: -253°C), en estado sólido en forma de hidruros metálicos o por medio de unas novedosas estructuras microscópicas de carbono conocidas como nanotubos.

A continuación se enumeran las principales ventajas e inconvenientes de cada método de almacenamiento [8].

- Almacenamiento como gas en contenedores a presión: La baja densidad del hidrógeno gaseoso conlleva grandes volúmenes y altas presiones para lograr un almacenamiento eficaz. A pequeña escala, el almacenamiento se realiza en recipientes de media-alta presión. Para la acumulación de grandes cantidades, una alternativa de futuro podría ser el almacenamiento subterráneo en cavernas y minas abandonadas.
- Almacenamiento como líquido en depósitos criogénicos: Se requieren volúmenes inferiores, sin embargo se consumen grandes cantidades de energía en el proceso de licuado, se supone el 30-40% de la energía que se utiliza en la producción.
- Almacenamiento en nanotubos de carbono: Los nanotubos son láminas de grafito enrolladas formando un cilindro de diámetro nanométrico capaz de almacenar hidrógeno. Los avances que se consigan en esta novedosa tecnología, aún en fase de investigación, resultarán decisivos para conseguir el almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno de forma segura.
- Almacenamiento como sólido formando hidruros metálicos: Los hidruros son aleaciones metálicas con capacidad para almacenar y liberar hidrógeno con gran seguridad.

Permiten almacenar más hidrógeno por unidad de volumen que en forma líquida. Su principal inconveniente es su elevado peso.

1.2.3. Almacenamiento de Hidrógeno como Hidruro Metálico.

Como bien se había acotado en el punto anterior, debido a las propiedades físico-químicas del H_2 , lo que implica su eficiencia para la problemática planteada, se estipula el almacenamiento de este, en la formación de hidruros metálicos. Los cuales son adecuados para esta función, por la reversibilidad del proceso, de modo que el hidrógeno gaseoso se obtiene simplemente reduciendo su presión sobre el metal. Las ventajas de utilizar los hidruros metálicos son las siguientes:

- Muchos metales tienen una gran capacidad para retener hidrógeno gaseoso, en algunas ocasiones retienen un número de moles de hidrógeno hasta el triple del número de moles del metal (ver Tabla 2) [8].
- Debido a que estos hidruros son sólidos, se pueden almacenar y transportar con mayor facilidad que los gases o los líquidos [9].

La activación de la aleación metálica juega un papel fundamental en los procesos electródicos del hidrógeno con el metal y la incorporación en su estructura. Durante la activación ocurren distintos procesos tales como: reducción de óxidos superficiales que interfieren en la absorción del hidrógeno, reducción del tamaño de partícula debido a las fracturas producidas por el incremento de volumen y cambio en la composición química y/o estructura de la superficie del metal [10].

Tabla 2. Almacenamiento de hidrógeno.

Material	Moles de Hidrógeno por cm³
H₂ gas , 200 bar	0.99
H₂ líquido, 20 K	4.2
H₂ sólido, 4,2 K	5.3
MgH₂	6.5
Mg₂NiH₄	5.9
FeTiH₂	6.0
LaNi₅H₆	5.5

La activación de la aleación metálica juega un papel fundamental en los procesos electródicos del hidrógeno con el metal y la incorporación en su estructura. Durante la activación ocurren distintos procesos tales como: reducción de óxidos superficiales que interfieren en la absorción del hidrógeno, reducción del tamaño de partícula debido a las fracturas producidas por el incremento de volumen y cambio en la composición química y/o estructura de la superficie del metal [10].

Existen diferentes tipos de hidruros metálicos, en la Tabla 3 se muestra el tipo de estructura y las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de los hidruros metálicos más usuales. Donde el elemento A es una tierra rara o un metal alcalino que tiende a formar un hidruro estable, y el elemento B suele ser un metal de transición y sólo forma hidruros inestables.

Tabla 3. Estructura y propiedades, como sistemas de almacenamiento de hidrógeno, de algunos de los hidruros más estudiados.

Tipo de Hidruro	Metal	Hidruros	Estructura	Capacidad gravimétrica (% en masa)	Presión de Equilibrio, Temperatura
AB₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	Hexagonal	1.4	2 bar, 25°C
AB₃	CaNi ₃	CaNi ₃ H _{4,4}	Hexagonal	1.8	0,5 bar, 25°C
AB₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	Hexagonal	3.0	10-8 bar, 50°C
AB	TiFe	TiFeH _{1,8}	Cúbica	1.9	5 bar, 30°C
A₂B	Mg ₂ Ni	MgNiH ₄	Cúbica	3.6	1 bar, 282 °C
Solución sólida	Ti-V	Ti – V – H ₄	Cúbica	2.6	1 bar, 25°C
Elemental	Mg	MgH ₂	Hexagonal	7.6	1 bar, 300°C

Excepto para MgNiH₄ y MgH₂, la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno de los hidruros metálicos es menor del 3% en masa, mientras que las presiones de equilibrio para la desorción de hidrógeno a la temperatura T, varían enormemente. En algunos casos, con objeto de mejorar las propiedades de estos hidruros metálicos, se suelen añadir otros metales con cierta afinidad por el hidrógeno para formar nuevas aleaciones, en las que se produce una mejora de las propiedades de almacenamiento. Así, por ejemplo, la sustitución elemental de las aleaciones LaNi₅ y ZrV₂ se utilizan para mejorar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de estos materiales, la adición de elementos ligeros como Mg ó Ca en la aleación LaNi₃ da lugar a una aleación con una capacidad gravimétrica de almacenamiento mayor. Sin embargo, los hidruros de metales de transición o intersticiales (ocupan huecos octaédricos y tetraédricos de la red metálica), poseen altas capacidades volumétricas de almacenamiento y unas propiedades termodinámicas y cinéticas adecuadas, aunque poseen bajas capacidades gravimétricas de almacenamiento. Por ello, en la actualidad resultan especialmente prometedores los hidruros metálicos basados en magnesio.

1.2.4. Sistema Magnesio-Níquel.

Cuando el Mg reacciona con el H_2 forma MgH_2 , el cual presenta las ventajas de poseer una alta capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno (7,6% en masa y $\sim 110 \text{ kgHm}^3 \text{ p/v}$), sumado a su abundancia en la corteza terrestre, baja densidad y costo; sin embargo, son necesarias altas temperaturas para que tenga lugar la desorción del hidrógeno ($> 300^\circ\text{C}$) a condiciones estándares de presión [11]. Las condiciones prácticas asociadas pueden ser mejoradas, al realizar aleaciones con otros elementos que permitan lo anteriormente mencionado. En ese sentido, es de especial atención los sistemas Mg-Ni, ya que uno de sus intermetálicos Mg_2Ni , forma un hidruro, Mg_2NiH_4 , capaz de almacenar 3,6 p/p de H_2 (menos que MgH_2 , a 25 atm y 350°C) [12], cuya cinética de absorción de hidrógeno a 250°C es rápido y su comportamiento al ciclado es independiente del grado de cristalinidad [13].

Se puede obtener el Mg_2Ni a través de métodos convencionales o por AM de alta energía, este último realiza un aumento en el área superficial específica y un refinamiento microestructural a escala nanométrica, lo cual se traduce a que los materiales procesados por este método no requieran de activación previa para la absorción de H_2 . A pesar de la ventaja descrita, el Mg_2Ni posee un ciclado en hidruración a altas temperaturas ($200\text{-}300^\circ\text{C}$) y presiones (sobre los 10 atm) y cinética de hidruración y deshidruración lentas, razones por las cuales no es óptimo para aplicaciones prácticas [14].

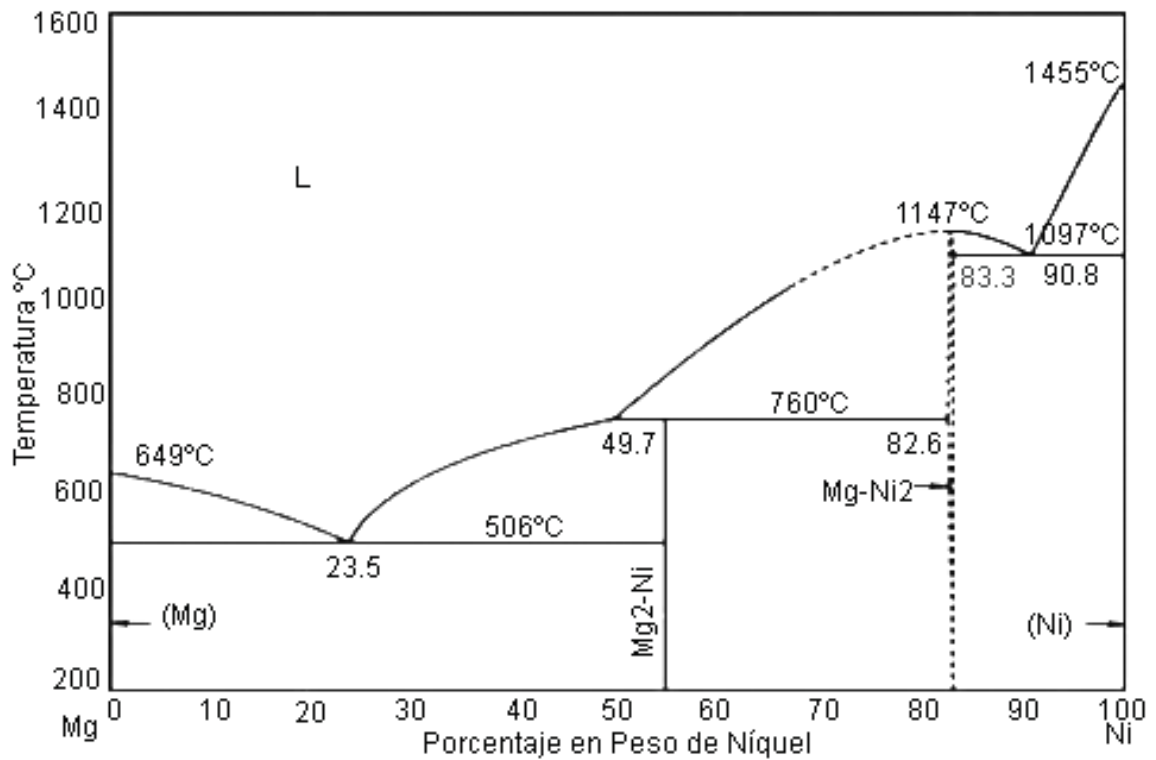


Figura 1. Diagrama de fases del sistema Mg-Ni [17].

1.2.5. Sistema Magnesio-Cobalto.

En el año 1989 Konstanchuk reportó la fase metaestable $Mg_2Co_{(cub)}$, a través de la formación del hidruro Mg_2CoH_5 , siendo la primera evidencia de la existencia de un intermetálico correspondiente al sistema Mg-Co. Este intermetálico, es capaz de absorber hidrógeno y formar el hidruro Mg_2CoH_5 , el cual es capaz de almacenar 4.5% de su peso en hidrógeno. Su mayor desventaja reside en su dificultad de síntesis, por su inexistencia en la naturaleza como un compuesto en equilibrio [18].

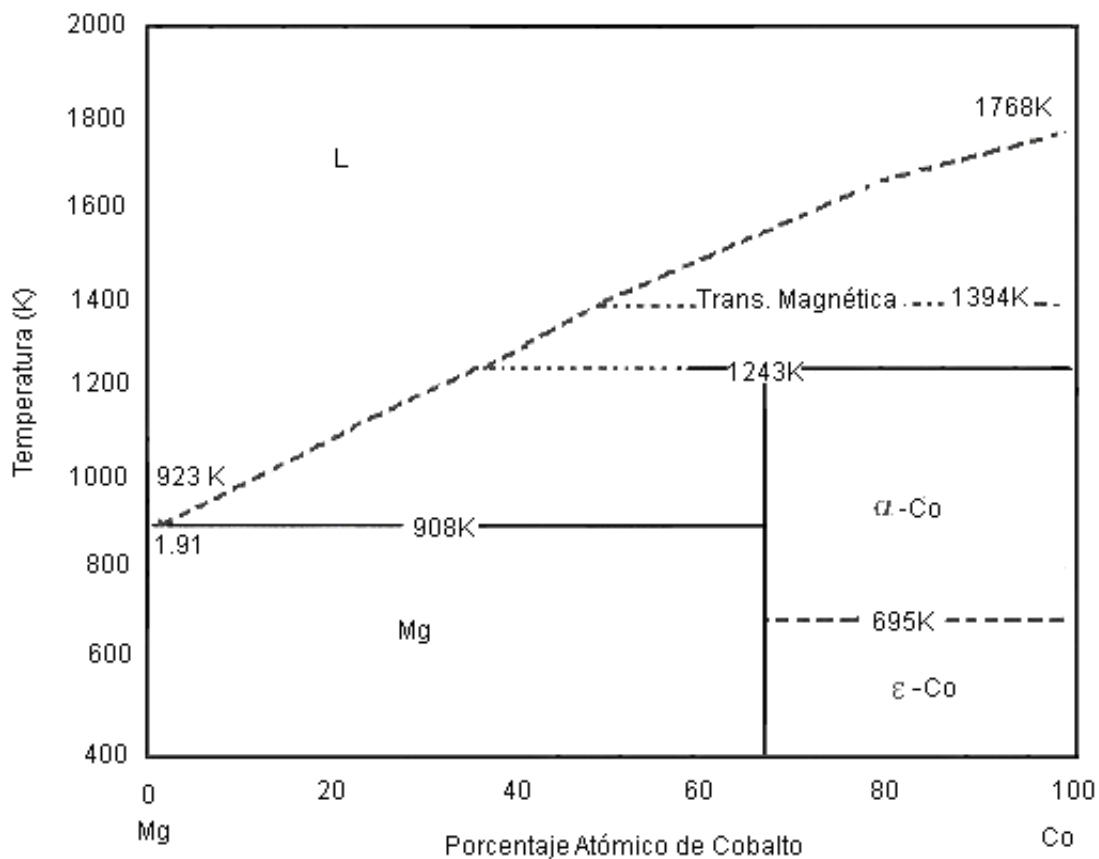


Figura 2. Diagrama de fases del sistema Mg-Co [18].

En el año 2012 Carola Martínez, concluyó en su tesis doctoral [3], que la incorporación de Co en el intermetálico Mg_2Ni , favorece el proceso de absorción de hidrógeno, lo que se refleja en que es capaz de absorber hasta un 3.6% p/p de hidrógeno en el compuesto $2Mg-0.5Ni-0.5Co_{(am)}$ y 1.2% p/p de hidrógeno para el sistema nanocristalino, en condiciones experimentales de temperatura a $90^{\circ}C$ y a una presión de hidrógeno de 20 bares. Debido a que probablemente el Co funcionaría como catalizador de la disociación de la molécula de hidrógeno.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general.

- Estudiar la estabilidad térmica al ciclado en hidruación del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co_(nc), obtenido mediante molienda de mediana energía.

2.2. Objetivos específicos.

- Sintetizar mediante aleado mecánico y caracterizar las aleaciones nanocristalinas del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co, para distintos tiempos de molienda bajo condiciones energéticas medias.
- Caracterizar microestructuralmente los compósitos obtenidos mediante molienda mecánica.
- Estudiar la estabilidad térmica del compuesto mediante DSC y su verificación de las fases presentes a través de DRX.
- Estudiar los parámetros de celda de la red cristalina de los intermetálicos obtenidos a través del tratamiento térmico efectuado.
- Determinar la respuesta a la hidrogenación – deshidrogenación del compuesto.
- Estudiar la pérdida de eficiencia de almacenamiento de hidrógeno en función del ciclado del material.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Metodología Experimental.

La Metodología Experimental consistió en una etapa inicial de preparación de muestras en la relación esteométrica requerida de los polvos elementales, en atmósfera controlada de Argón, proceso que se llevó a cabo en una cámara de guantes.

Las muestras fueron sometidas a molienda mecánica, en un molino planetario, con condiciones fijas, de energía, carga y tiempo.

La caracterización del compuesto, se realizó mediante al análisis estructural, a través de DRX y metodologías que permiten su caracterización microestructural (parámetros de red, tamaño de cristalita y microdeformación), los cuales fueron: Cohen, Scherrer, Rietveld y Williamson – Hall.

Se estudió el análisis térmico de las muestras obtenidas por AM, a través de DSC, identificándose las temperaturas de cristalización del sistema y los cambios de fases, por análisis DRX.

Finalmente se efectuó el ciclado de hidruración, constituido por tres ciclos, a la muestra, en una cámara PDSC, determinando las fases mediante DRX; y posterior deshidruración mediante análisis térmico, calorimetría diferencial de barrido (DSC), simultáneamente por medio del equipo SDT Simultaneous DSC-AGA, se efectuó el estudio de la eficiencia de almacenamiento de hidrógeno, para cada ciclo, a través de análisis termogravimétrico (TG)

Lo anteriormente estipulado se resume en el siguiente esquema.

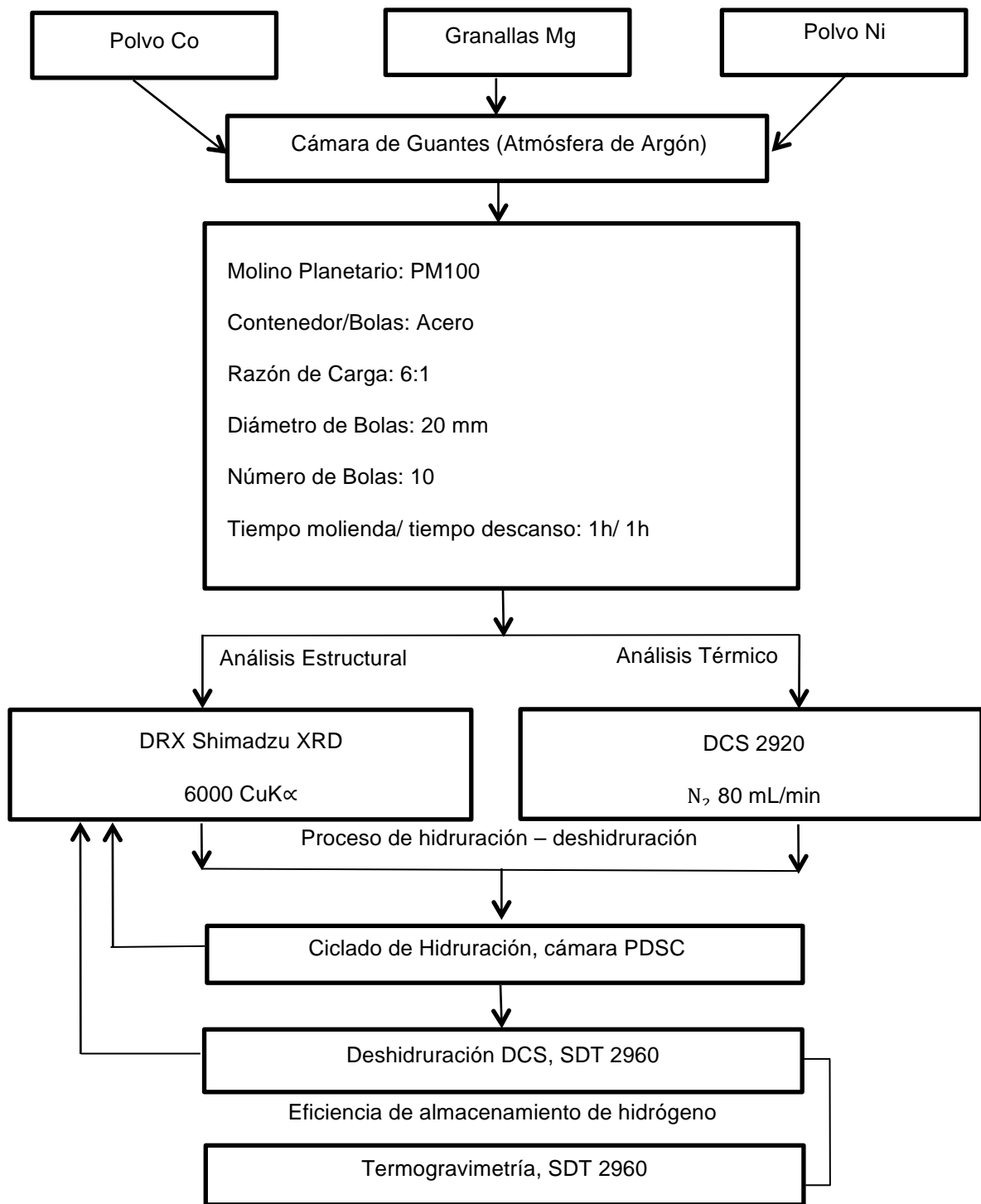


Figura 3. Esquema resumen de la Metodología Experimental empleada.

A continuación se describirán los materiales, equipos y técnicas utilizados en esta investigación.

3.2. Preparación de las Muestras.

3.2.1. Composición.

Se utilizaron granallas de Magnesio de marca Aldrich Chemical Company Inc., con una pureza nominal de 98% at, de una granulometría de -4+28 mallas Tyler (-4699 + 589 μm). Debido que se requiere que ingrese menor cantidad de MgO al sistema se optó por la granalla en vez del polvo de Mg. Los polvos de Co empleados poseían una pureza de 98% at, de la marca Fluka AG. Buchs SG. Los polvos de Ni, con una pureza nominal de 99.9% at, y granulometría de -250 mallas Tyles (-61 μm), de la marca Fluka AG. Buchs SG.

Se masaron los polvos en una balanza digital modelo Acculab V-200 con una capacidad de 200 g y sensibilidad de 0.01 g, la cantidad correspondiente a cada fracción de Mg en granallas, Ni en polvo y Co en polvo. Estos precursores estequiométricos fueron depositados dentro de un contenedor de acero templado junto a las bolas que permiten la molienda mecánica.

3.2.2. Atmósfera de Trabajo.

La mezcla de las materias primas fue realizada en una cámara de guantes modelo Nitrogen Dry Box 850-NB, marca Plus Lab, Inc, la cual se encuentra en el Laboratorio de Aleado Mecánico de la Universidad de Santiago de Chile. Bajo una atmósfera controlada de gas inerte de argón extra puro, que fue adquirido a la empresa Indura, con una pureza nominal de 99.998% en masa de Ar y trazas de O_2 , N_2 , y H_2O , que no exceden las 2,10; 3.5 y 0.5 ppm, respectivamente, con el objeto de evitar la oxidación por contaminación de aire en las muestras. Para ello se introdujeron las muestras a la pre-cámara, realizando 5 purgas. Cada purga, implica un ciclo de vacío, el cual alcanza los 26 kPa, y llenado con argón, de 100 kPa de presión.

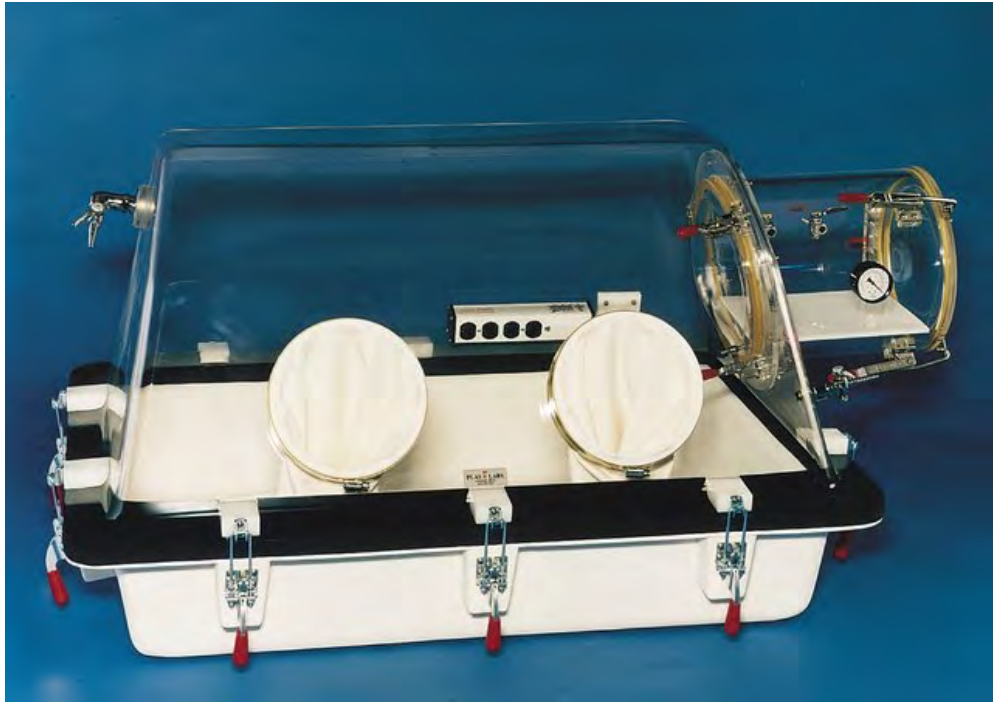


Figura 4. Cámara de guantes utilizada [31].

3.2.3. Aleado Mecánico.

Se utilizó un molino planetario elaborado por Retsch, modelo PM100, ubicado en el Laboratorio de Aleado Mecánico de la Universidad de Santiago de Chile. Posee un capacidad para un contenedor y una velocidad de giro de disco externo que puede variar entre $100 - 650 \text{ min}^{-1}$. El contenedor utilizado es de la serie 01.462.0224, de acero templado y con una capacidad interna de 250 ml, haciendo uso de bolas de acero inoxidable 05.368.0062, tanto el recipiente como las bolas fueron fabricados por la empresa Retsch.



Figura 5. Molino planetario Retsch PM100 [37].

Las pruebas fueron realizadas con una razón de carga de 6:1, empleándose 10 bolas de 20 mm de diámetro, sin usar agentes de control y con una velocidad de rotación del disco principal de 500 rpm. Los ciclos de trabajo se estipularon en 1 hora de molienda y 1 hora de descanso, sin remoción mecánica de los polvos durante la molienda. El tiempo de descanso es considerado para evitar posibles cambios de fase o soldaduras, producto del aumento local de temperatura que sufre la muestra.

3.3. Técnicas de Análisis.

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).

Con el propósito de determinar las fase de la aleación en análisis, se utilizó el método de difracción de polvos. La técnica consiste en bombardear la muestra a estudiar con un haz de rayos X, de longitud de onda λ , variando el ángulo de incidencia de los rayos en la muestra, θ . Si los rayos X son difractados de manera constructiva por la estructura de la muestra,

satisfaciéndose la Ley de Bragg, ciertos grupos de partículas se alinearán, haciendo posible la reflexión por todos los planos, y entregando la información de un cristal completo, tal como identificación de fases y caracterización microestructural.

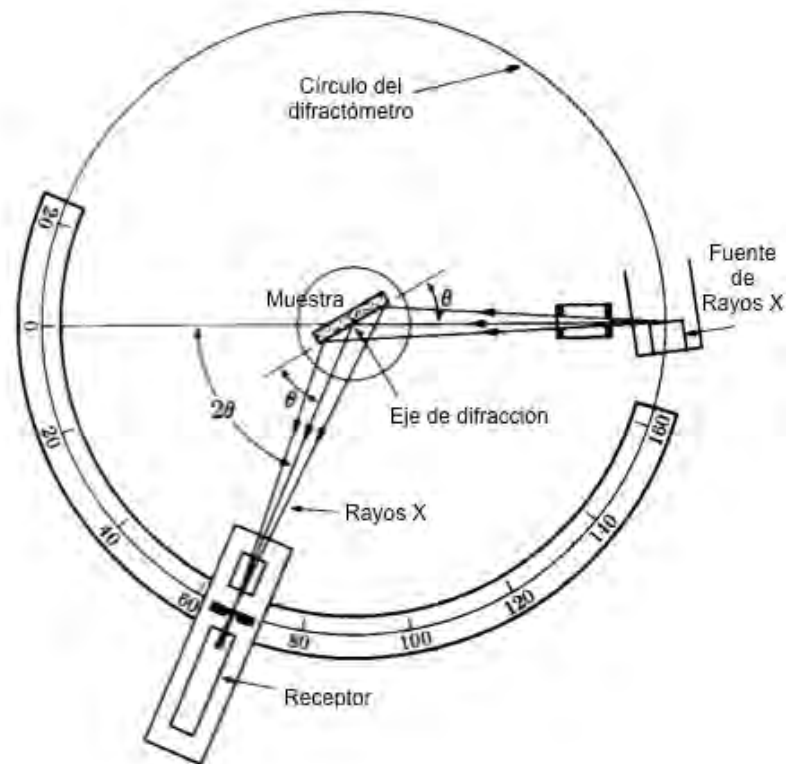


Figura 6. Esquema de la geometría Bragg-Brentano del difractómetro [26].

Para ello se empleó el difractómetro Shimadzu XRD- 6000 ($K\alpha$ de Cu), perteneciente al Laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, con las siguientes características:

- Geometría Bragg-Brentano.
- Ánodo de cobre con longitud de onda de 1.54056 \AA .
- Rango de barrido de ángulo 2θ : 10° a 80° .
- Mediciones de paso temporal de 2 segundos cada 0.02° en 2θ .

El procedimiento consistió en depositar muestras de aproximadamente 0.05 g para su análisis, las cuales fueron montadas en un vidrio porta objeto, utilizando una cinta doble cara para su fijación, pretendiendo la mayor distribución factible en este, para evitar posibles errores en la difracción de rayos X producto del exceso de muestra.

El equipo está conectado a un ordenador de control que dispone del software "XRD-6000" para la adquisición, tratamiento y evaluación de los datos de difracción (búsqueda de picos según la biblioteca de patrones); siendo finalmente presentados y normalizados a base de la intensidad máxima, en "MATLAB".



Figura 7. Equipo DRX 600 Shimadzu.

3.3.3. Análisis Térmico.

Este análisis permite estudiar los cambios de una propiedad de la materia, al variar la temperatura de la muestra. Existen diversas técnicas de este tipo de análisis, a continuación se acotarán aquellas que fueron utilizadas para el presente trabajo.

3.3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica que permite analizar la cinética y la energía de las transformaciones de una muestra de cierto material en función del tiempo o de la temperatura. Esta evolución termodinámica puede deberse a transformaciones físicas y/o químicas en la muestra estudiada [20].

3.3.3.1.1. Instrumentación.

El calorímetro diferencial de barrido es el equipo que se utiliza con estos fines. El cual basa su funcionamiento en la medición del flujo de calor que es contribuido a la muestra analizada. Este flujo de calor es variable, y es aportado por el calorímetro para lograr que la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y la muestra patrón sea nula, mientras la temperatura de la celda donde se encuentran las muestras es aumentada linealmente. Se puede asumir que el flujo de calor en la muestra es consecuencia de los procesos térmicos propios (sin considerar el necesario para mantener la rampa de calentamiento) es proporcional a la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.

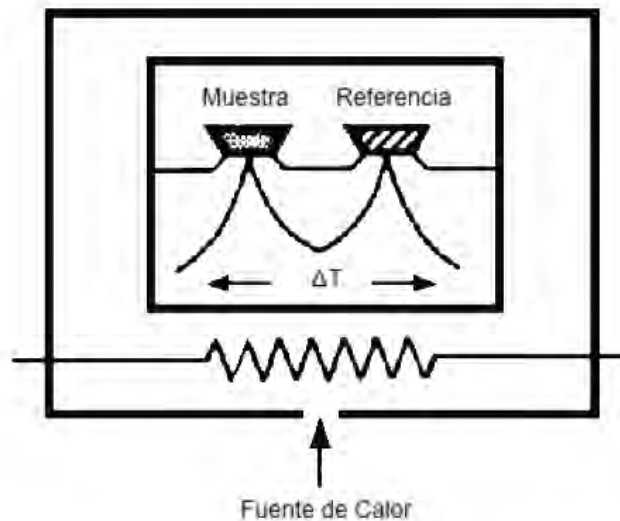


Figura 8. Esquema del calorímetro diferencial de barrido [15].

Previamente, se realizó una isoterma de 20 min, la cual tiene como objeto eliminar el oxígeno presente en la cámara. La temperatura puede ser programada para seguir distintos patrones, el utilizado en el presente trabajo fueron rampas de calentamiento a velocidad constante de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 450°C, bajo una atmósfera de nitrógeno gaseoso, ya que sobre esta temperatura la muestra se descompone, al reaccionar con el Mg del compuesto con el Al del crisol.

Lo mencionado, se efectuó en un equipo DSC 2920 modulated DSC de TA Instruments, ubicado en el Laboratorio de Análisis Térmico del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, empleando crisoles de aluminio sellados bajo flujo de N_2 de 80 mL/min, con el objeto de evitar la oxidación de las muestras. La cantidad de muestra depositada en los crisoles, rondó los 30 mg, siendo masadas en una balanza analítica AX105 Delta Range fabricada por Mettler Toledo, con una sensibilidad de 0.01mg (Max 31g/110g).



Figura 9. Equipo DSC 2920 modulated DSC [28].

3.3.3.1.2. Curva Calorimétrica.

La curva calorimétrica o curva de DSC, permite:

- Identificación de la entalpía propia de la reacción, la cual se encuentra determinada por el área bajo la curva del gráfico y el comportamiento de las distintas fases en función de la temperatura.
- Determinación del diagrama de fases, grado de cristalinidad, temperatura de transición vítrea.

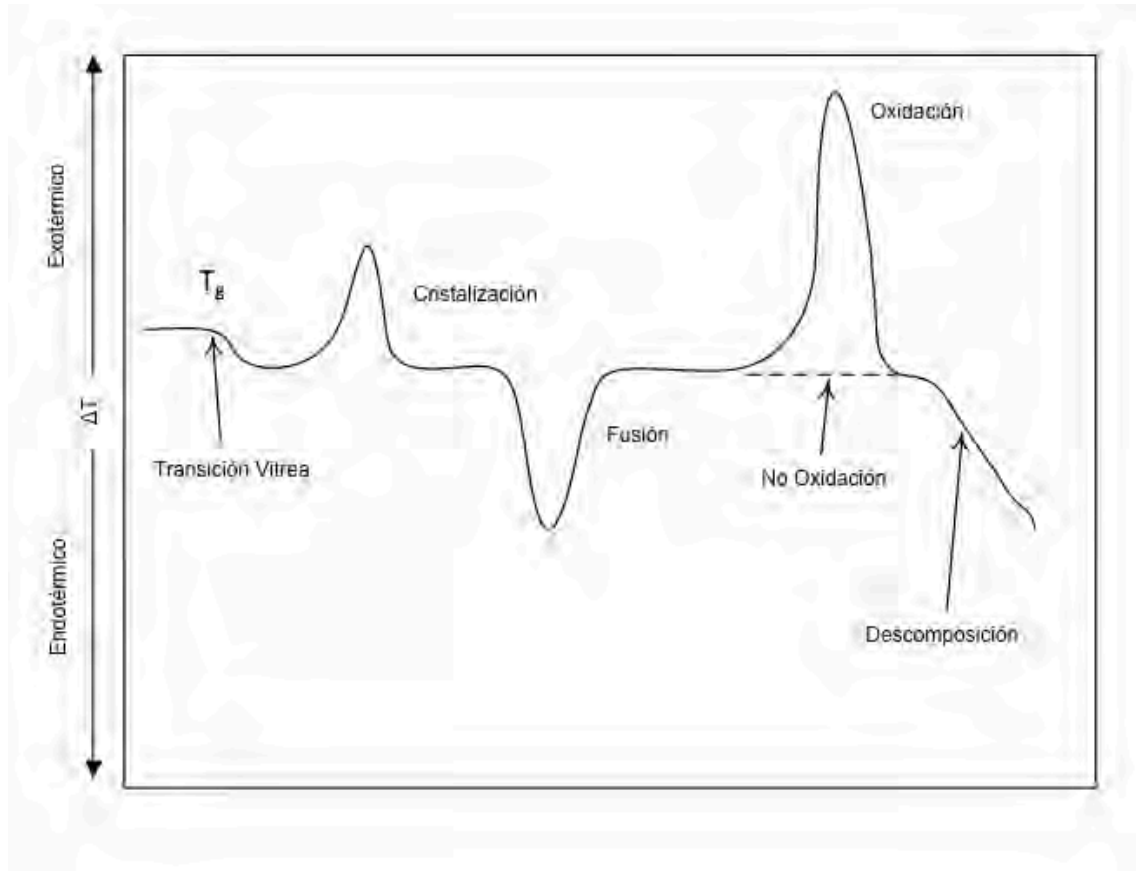


Figura 10. Fenómenos que permite analizar la curva calorimétrica [19].

La adquisición de datos, fue efectuado en el software "Thermal Advantage" y "Universal Analysis 2000", el cual entrega un gráfico de flujo de calor [W/g] v/s temperatura [°C]. Las curvas fueron normalizadas con respecto al flujo de calor máximo y presentadas finalmente en "MATLAB".

3.3.3.2. DSC Presurizado (PDSC).

El DSC Presurizado se basa en la misma instrumentación que un DSC, el cual mide los cambios de fase, reacciones o procesos que absorben o liberan calor, bajo condiciones de alta o baja presión, por tanto permite medir los efectos de la presión sobre las muestras en estudio.

Para esta investigación, se utilizó el DSC Presurizado para realizar el ciclado de hidruración del sistema en estudio; para el montaje experimental se necesita un equipo DSC 2920 modulated DSC (ver Figura 9) y una Celda de Presión modificada para hidrógeno (con un rango de presión de 0 a 70 atm y de temperatura de 25 – 600°C, ver Figura 11), ambos desarrollados por la empresa TA Instruments, y localizadas en el Laboratorio de Análisis Térmico de la Universidad de Santiago de Chile. Para el muestreo, se emplearon crisoles de aluminio sellados bajo flujo de $H_2 - Ar$ (con un 4% H_2 y un 96% de Ar). La cantidad de muestra depositada en los crisoles, rondó los 30 mg, siendo masadas en una balanza analítica AX105 Delta Range fabricada por Mettler Toledo, con una sensibilidad de 0.01 mg.



Figura 11. Celda de Presión modificada para Hidrógeno.

Para el muestreo de datos, se utilizó primeramente una isoterma de 40 min, para eliminar el oxígeno que albergado en la cámara; para cada ciclo de hidruración se utilizó una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 450°C y una rampa de enfriamiento de 5 °C/min hasta 20°C. El equipo utiliza los mismos softwares para la adquisición y tratado de datos, que el DSC.

3.3.3.2. Termogravimetría (TG).

El análisis termogravimétrico consiste en la medición del cambio de masa de una muestra cuando es sometida a un cambio controlado en su temperatura. Existen tres métodos comúnmente utilizados:

- Termogravimetría Isotérmica, donde se registra la masa de la muestra en función del tiempo y a temperatura constante.
- Termogravimetría Quasi-Isotérmica, donde la muestra de masa constante es calentada por una serie de incrementos de temperatura.
- Termogravimetría Dinámica, donde la muestra es calentada en un ambiente donde la temperatura cambia de manera predeterminada, usualmente utilizando una tasa lineal.

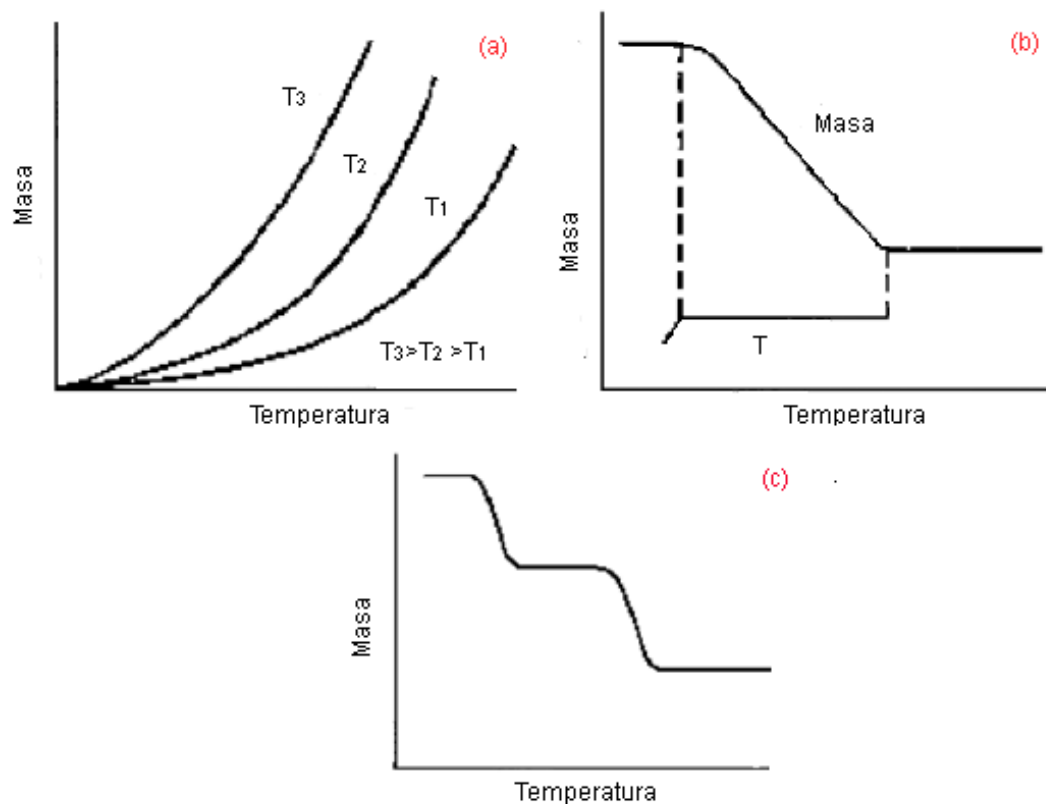


Figura 12. (a) Termogravimetría Isotérmica, (b) Termogravimetría Quasi-Isotérmica y (c) Termogravimetría Dinámica.

Los resultados de los cambios de masa en función de la temperatura entregan información relevante respecto a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial; la estabilidad térmica y composición de cualquier compuesto intermedio que pueda formarse, y la composición de los posibles residuos. Análogamente el análisis DTA utiliza dos crisoles; uno que contiene la muestra y otro que se utiliza de referencia.

Las pruebas termogravimétricas dinámicas y la calorimetría diferencial de barrido, fueron realizadas simultáneamente, en un equipo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA, fabricado por la empresa TA Instruments, ubicado en la Universidad de Santiago de Chile en el laboratorio de Análisis Térmico, utilizando crisoles de alúmina, bajo un flujo de N_2 de $130 \text{ cm}^3/\text{min}$, luego de haber purgado la cámara de reacción por 30 min, con el objeto de evitar la oxidación de las

muestras. El estudio se llevó a cabo desde la temperatura ambiente hasta los 450°C, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.



Figura 13. Equipo SDT Simultaneous DSC-TGA [32].

La adquisición de datos, fue efectuado en el software “Thermal Advantage” y “Universal Analysis 2000”; el cual entrega las curvas termogravimétricas en un gráfico de masa [mg] v/s temperatura [°C]. A través de la masa inicial de la muestra, se obtienen gráficas de pérdida de masa [%] v/s temperatura [°C] y presentadas finalmente en “MATLAB”.

3.3.4. Análisis Estructural.

Mediante a la información suministrada por los difractogramas, es posible determinar los parámetros estructurales de las fases encontradas, tales como: el parámetro de red, el tamaño de partícula y microdeformaciones. A continuación, se presentarán los métodos utilizados para este análisis:

3.3.4.1. Método de Rietveld.

Este método es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales.

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(\text{abs})} - y_{i(\text{cal})})^2 \quad (1)$$

Donde: S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al difractograma, W_i es el peso respectivo dado a las intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del difractograma, $y_{i(\text{abs})}$ y $y_{i(\text{cal})}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente.

El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación (1) no es lineal.

Para el cálculo de la intensidad de los picos de difracción, se realizan mediciones lentas del patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados (estructura cristalina, características de la muestra y condiciones instrumentales).

Esta técnica de análisis estructural, modela los perfiles de los picos de difracción, utilizando principalmente las siguientes funciones: Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voigt (combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana).

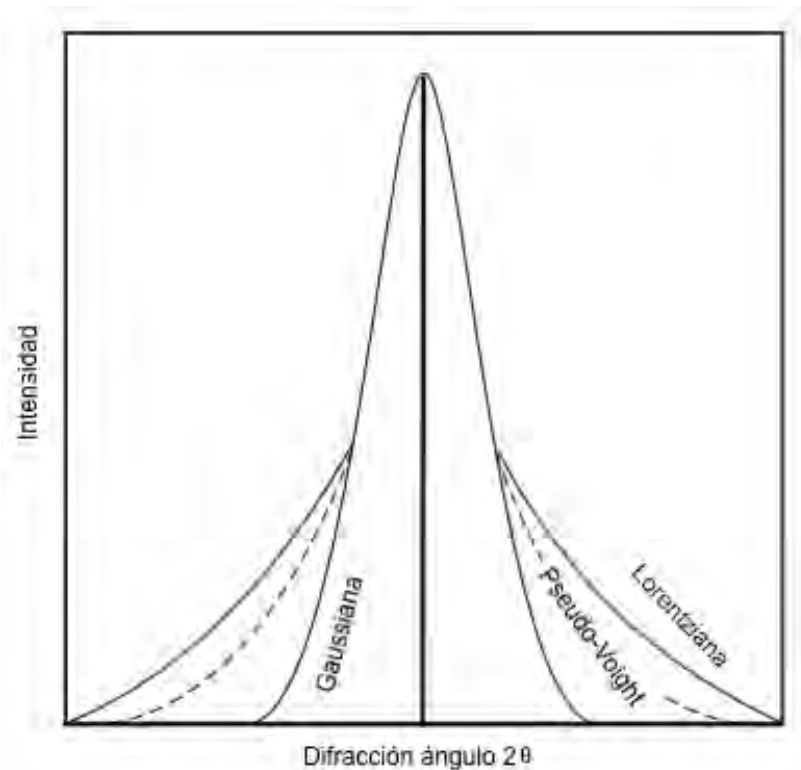


Figura 14. Comparación entre las líneas de perfil de las funciones Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voight [22].

Cabe enfatizar que el principal requisito para la aplicación de este modelo es tener una muestra cristalina, con sus fases cristalinas identificadas. Su relevancia se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de picos de difracción, y por lo tanto es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial.

Para realizar el método de Rietveld se utilizó el software libre "FullProf-Suite". Para su utilización se necesita contar con la medición de la muestra con extensión .dat y el modelo teórico inicial, el cual se encuentra en el archivo .PCR, conteniendo los siguientes datos: Título de la muestra a refinar, título del fichero PCR, variables de control, datos del experimento, variables de convergencia, átomos en la celda y parámetros de microestructura.

Para el modelamiento de la estructura cristalina se utilizó el software “Diamond Demonstration Version”, para ello se utilizó el archivo .cif, generado en el software anterior una vez realizado el refinamiento.

3.3.4.2. Método de Cohen.

En este método se aplica el método de los mínimos cuadrados directamente a los valores observados de $\text{sen}^2\theta$ en lugar de usar el método de mínimos cuadrados para hallar la mejor línea recta de una gráfica del parámetro de red, versus la función de parámetro para el tipo de celda, evitando así las diferencias que pudiese introducir la utilización del análisis gráfico para el ajuste.

Se utilizan los índices de Miller: h,k,l, para la reflexión en que se da un peak de intensidad correspondiente a la fase en estudio, se puede determinar el parámetro reticular a partir de la información suministrada por $\text{sen}^2\theta$ observado, y la distancia interplanar que entrega el patrón de difracción. Para ello se considera la Ley de Bragg para el análisis de las difracciones:

$$\frac{\lambda}{2} = d \text{sen } \theta \quad (2)$$

Tomando el logaritmo natural del cuadrado de la expresión y su diferenciando se obtiene:

$$\frac{\Delta \text{sen}^2\theta}{\text{sen}^2\theta} = - \frac{2\Delta d}{d} \quad (3)$$

Considerando la geometría Bragg-Bretano, que utiliza la cámara Debye-Scherrer, del equipo DRX, se utiliza:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = K \cos^2\theta \quad (4)$$

De la ecuación (3) y (4), se obtiene:

$$-2K \sin^2\theta \cos^2\theta = \Delta \sin^2\theta = D \sin^2 2\theta \quad (5)$$

Se sabe que existe una diferencia entre el valor verdadero y el observado, expresado por:

$$\sin^2\theta (\text{observado}) - \sin^2\theta (\text{verdadero}) = \Delta \sin^2\theta \quad (6)$$

El valor obtenido analíticamente mediante los índices de Miller, varia según la estructura a estudiar.

3.3.4.2.1. Método de Cohen para estructuras cúbicas.

Para el caso de Mg_2Co , que presenta celda cúbica, se obtiene:

$$\sin^2\theta (\text{verdadero}) = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (7)$$

De las (6) y (7), se llega a la siguiente expresión:

$$\sin^2\theta - \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) = D \sin^2 2\theta \quad (8)$$

Renombrando variables de la ecuación anterior:

$$\sin^2\theta = B\alpha + A\beta$$

Cuyos parámetros se definen como:

$$B = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}$$

$$A = \frac{D}{10}$$

$$\alpha = h^2 + k^2 + l^2$$

$$\beta = 10 \sin^2 2\theta$$

Los valores de A y B, se encuentran dentro de estas ecuaciones normales:

$$\begin{aligned}\sum \alpha \operatorname{sen} \theta^2 &= B \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \beta \\ \sum \beta \operatorname{sen} \theta^2 &= A \sum \beta^2 + B \sum \alpha \beta\end{aligned}$$

3.3.4.2.2. Método de Cohen para estructuras hexagonales.

Para el caso de Mg_2Ni , que presenta celda hexagonal, se obtiene:

$$\operatorname{sen} \theta^2 (\text{verdadero}) = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (9)$$

Desarrollando la ecuación (9):

$$\operatorname{sen} \theta^2 = \frac{\lambda^2}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{\lambda^2 l^2}{4 c_0^2}$$

$$D \operatorname{sen} \theta \cos \theta^2 = \operatorname{sen} \theta - \frac{\lambda^2}{3a_0^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2 l^2}{4 c_0^2}$$

Renombrando nuevas variables, se obtiene:

$$\operatorname{sen} \theta^2 = C\alpha + B\gamma + A\delta$$

Donde:

$$C = \frac{\lambda^2}{3a_0^2}$$

$$B = \frac{\lambda^2}{3c_0^2}$$

$$A = D$$

$$\alpha = h^2 + hk + k^2$$

$$\gamma = l^2$$

$$\delta = \operatorname{sen} \theta \cos \theta^2$$

Los valores de A, B y C se encuentra en las tres ecuaciones normales:

$$\begin{aligned}\sum \alpha \operatorname{sen} \theta^2 &= C \sum \alpha^2 + B \sum \alpha\gamma + A \sum \alpha\delta \\ \sum \gamma \operatorname{sen} \theta^2 &= C \sum \alpha\gamma + B \sum \gamma^2 + A \sum \gamma\delta \\ \sum \delta \operatorname{sen} \theta^2 &= C \sum \alpha\delta + B \sum \gamma\delta + A \sum \delta^2\end{aligned}$$

3.3.4.3. Método de Scherrer.

El tamaño de partícula (t) se puede estimar mediante la fórmula de Scherrer la cual relaciona el ángulo de Bragg (θ) con el FWHM (ancho a mitad de la altura del pico, abreviatura que viene del inglés: Full Width at Half Maximum) dado en radianes, la longitud de onda de la radiación incidente (λ) y C es una constante que depende del equipo y de la muestra estudiada ;y se toma igual a 0.9, la cual se expresa como:

$$t = \frac{C \lambda}{\text{FWHM} \cos \theta} \quad (10)$$

El término tamaño de partícula aplicaría en este caso para tamaños de grano inferiores a 0.1 μm (1000Å). En este orden de magnitud, sólo variaciones en el tamaño de grano por debajo de 0.1 μm podrían apreciarse como cambios en el ancho de los picos en el difractograma, fenómeno atribuido a tres factores principales: tamaño de "partícula" (cristalino o mínima región cristalina representativa), presencia de esfuerzos no uniformes y condiciones instrumentales. Por lo tanto, la ecuación de Scherrer resulta útil en la práctica para el análisis de polvos y procesos de recristalización, pero no para el estudio de las transformaciones de fase durante el revenido.

3.3.4.4. Método de Williamson – Hall.

La anchura y la forma de los picos de un difractograma se debe principalmente a tres factores: tamaño de cristalita, microdeformación de la red de una muestra policristalina y efectos instrumentales del equipo, tal como se ejemplifica en la siguiente figura.

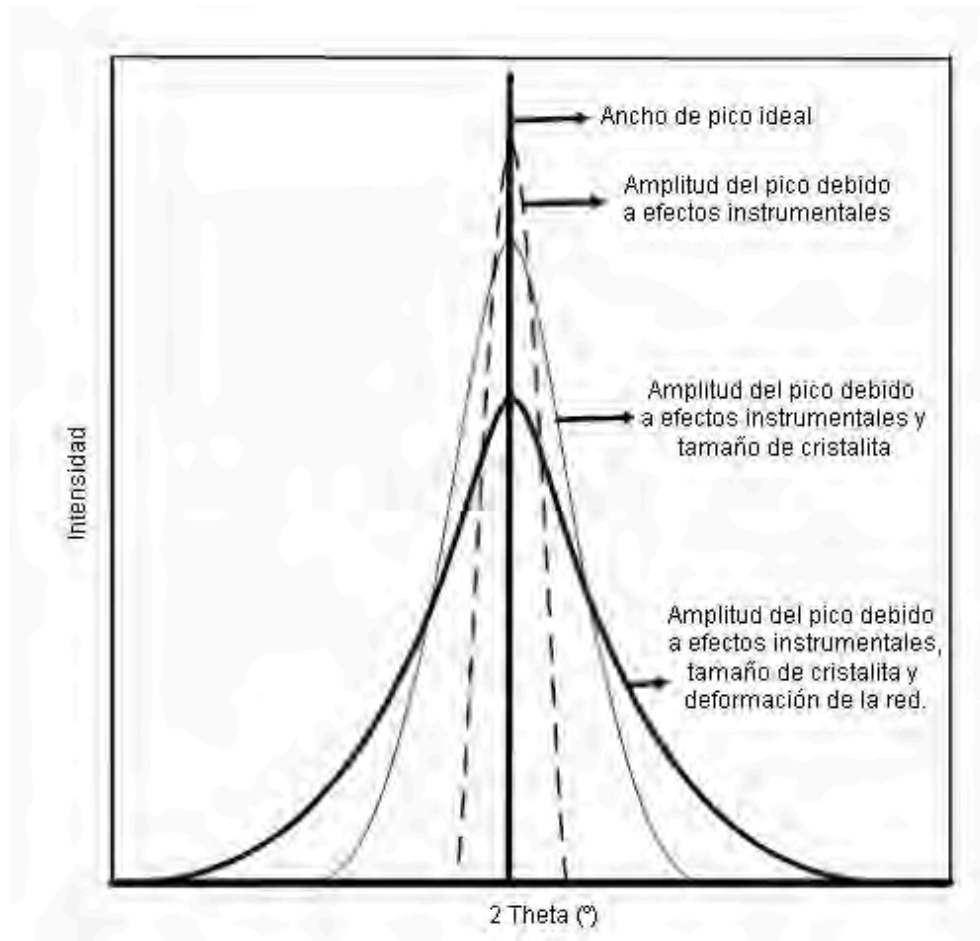


Figura 15. Anchura y forma ideal de un pico de difracción y amplitudes ensanchadas por defectos instrumentales y microestructurales [26].

El método de Williamson – Hall, a diferencia de el de Scherrer, que sólo entrega el tamaño de la cristalita, permite de forma simultánea obtener tal parámetro y la deformación. Este método se basa, principalmente, en el análisis del ancho medio de los perfiles de difracción de los planos cristalográficos. Para ello se debe graficar la amplitud de los puntos de la red recíproca en función de su distancia desde el origen. Basándose en las siguientes ecuaciones:

$$\beta = 2\varepsilon \tan \theta + \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (11)$$

Donde: β (o FWHM) es la línea de amplitud de los picos de difracción, ε es la deformación, t es el tamaño de cristalita y θ es el ángulo de Bragg. Sustituyendo λ por la Ley de Bragg, la ecuación anterior, resulta en:

$$\beta = \tan \theta \left(2\varepsilon + \frac{d}{t} \right) \quad (12)$$

Reordenando la ecuación se obtiene:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{t} \quad (13)$$

La ecuación (13) puede ser utilizada como una función lineal, graficando $\beta \cos \theta / \lambda$ en función de $\sin \theta / \lambda$, de esta manera con la pendiente se puede despejar la deformación y con el intercepto el tamaño de la cristalita en análisis.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

4.1. Estudio de la evolución de las fases durante el proceso de amorfización del compuesto, para distintos tiempos de molienda por AM.

Con el propósito de obtener concordancias con el trabajo reportado por C. Martínez, en relación a las fases durante el proceso de amorfización del compuesto, se analizaron dos tiempos de molienda efectiva, de 50 y 100 hs, utilizando molino Planetario, las cuales se exponen en la siguiente figura.

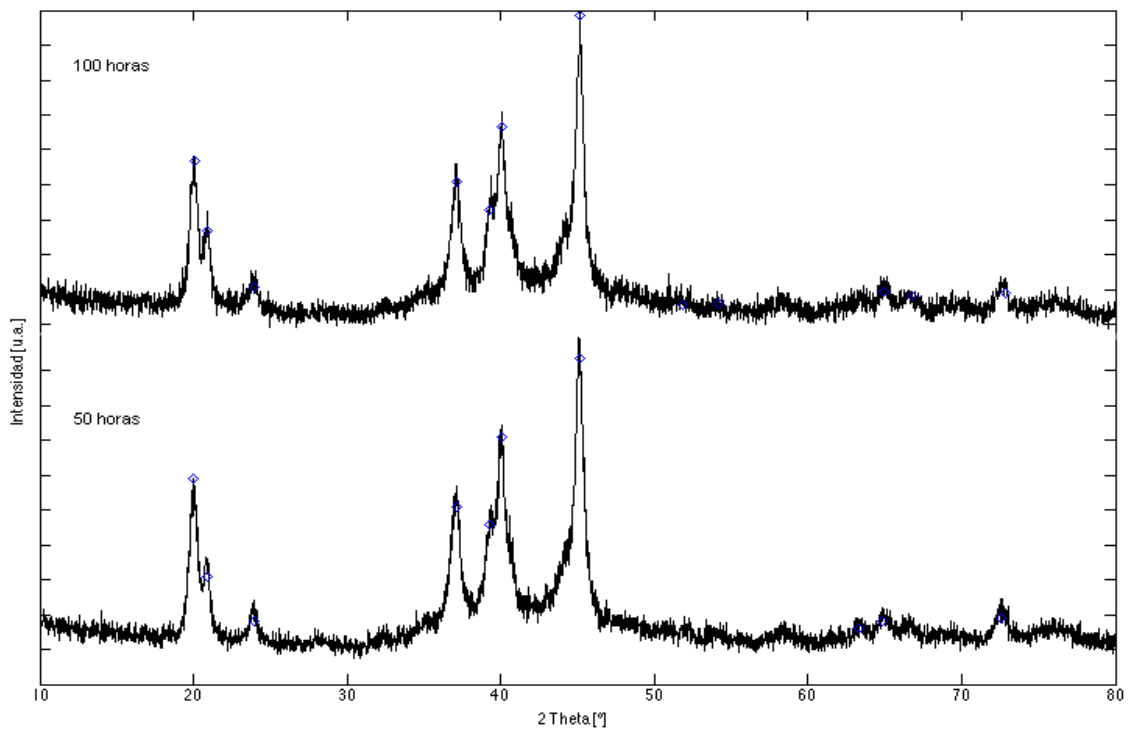


Figura 16. Patrones de difracción del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co para distintos tiempos de molienda efectiva. (\diamond Mg₂Ni)

En la Figura 16 es posible advertir, que a 50 h de molienda planetaria, los polvos elementales de Mg, Co y Ni, en su respectiva relación estequiométrica, forman a través de aleado mecánico,

Mg_2Ni (JCPDS N° 00-035-1225). Lo cual concuerda con lo reportado por G. Estay [16] y C. Martínez [3], quienes obtuvieron sobre las 12 h de molienda, en el molino SPEX, la presencia del intermetálico Mg_2Ni , tiempo además que convive en presencia de reflexiones asociadas a los polvos elementales, los cuales declinan casi en su totalidad, pasadas las 36 h de molienda. Acotando además, que la ausencia de reflexiones de Co, a diferencia de lo informado por C. Martínez, se debe a que este al someterse a transformaciones martensíticas de trabajo en frío producto de AM, posee fases metaestables (la forma hcp a temperatura ambiente se transforma en forma fcc a temperatura elevada) [5], lo que no implica la inexistencia de este en la muestra, sino más bien que las reflexiones no se evidencian a las condiciones energéticas entregadas durante el proceso de amortización.

A 100 h de molienda, se contempla una leve disminución en la intensidad de los picos y ensanchamiento de los patrones de difracción del sistema, en comparación con las 50 h de molienda. Fenómeno que se atribuye a que mayores horas de molienda, se logra una mayor amorización de los polvos elementales en la formación del compuesto. Bibliográficamente [20], el ensanchamiento está asociado a la disminución del tamaño de la cristalita y al incremento de la deformación plástica causada por el aumento en la densidad de dislocaciones y fallas de apilamiento.

La Figura 17 presenta los patrones de difracción de los polvos elementales en comparación a la muestra resultante, del sistema 2Mg-0.5Ni-0,5Co, luego de 100 horas de molienda efectiva en el molino planetario. Consecutivo al aleado mecánico aparecen reflexiones del intermetálico Mg_2Ni , y picos de difracción ensanchados, lo cual fue atribuido a la disminución del tamaño de la cristalita del intermetálico, como se analizó anteriormente.

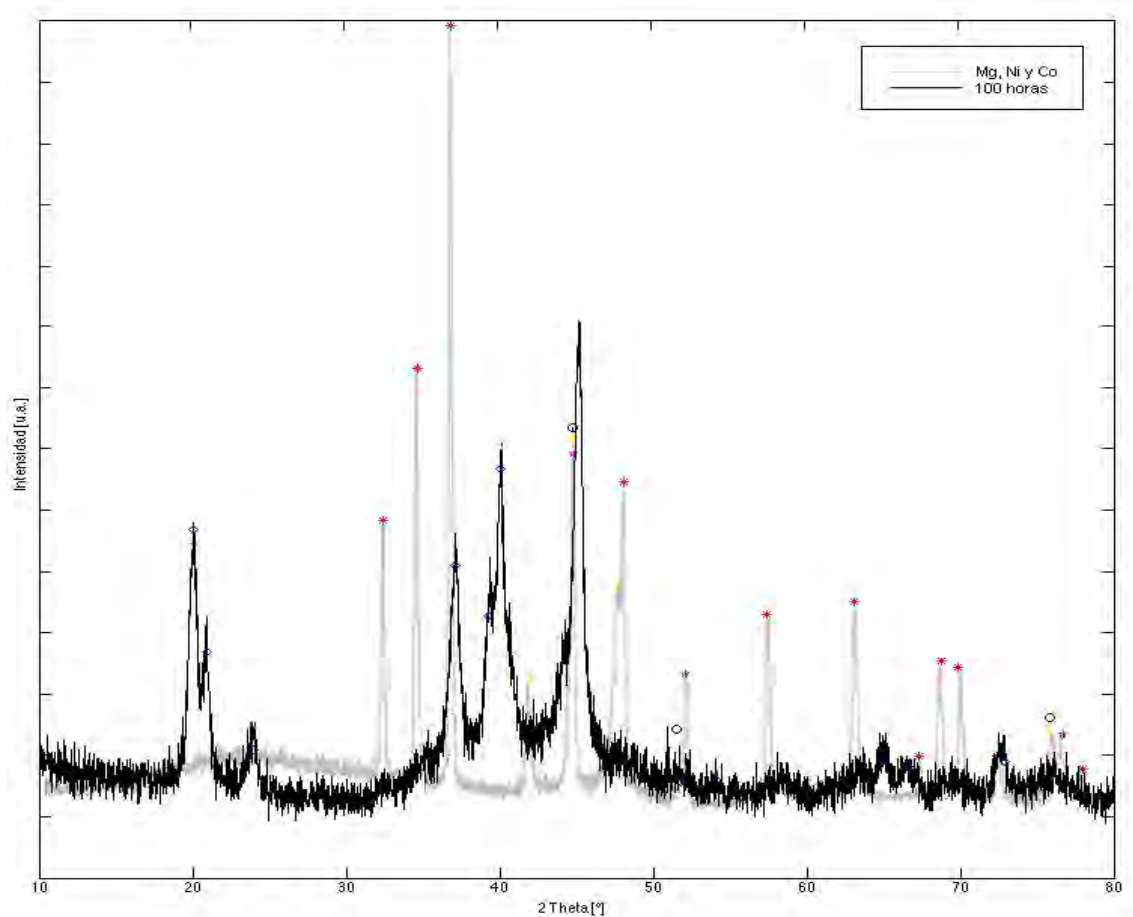


Figura 17. Patrones de difracción de los polvos elementales y del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 100 h de molienda.

(\blacklozenge Mg₂Ni, \blacklozenge Mg, \circ Co (cúbico), \star Co (hexagonal) y \blackstar Ni)

De los resultados presentados, se puede concluir que la amorfización realizada en el molino Planetario, versus el SPEX, utilizado por C. Martínez, es suficiente para obtener muestras del sistema estable, sin presentar además dificultades de remoción, lo cual se debe a las características propias del tipo de molino empleado, pues el principal mecanismo operante en el molino SPEX es el impacto, mientras que en el molino Planetario, es por el efecto Coriolis debido al movimiento giratorio diferente de las bolas con respecto a la rueda principal. La diferencia de velocidad entre las bolas y el recipiente se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera una gran cantidad de energía dinámica, permitiendo la homogeneización de la amorfización, impidiendo que los compósitos se depositarán en forma

densa y compacta en las paredes del tacho, motivo principal de la ausencia de remoción mecánica de los polvos durante la molienda.

A diferencia por lo experimentado por C. Martínez, se obtuvo inmediatamente el compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co, en su estado nanocristalino, mediante molienda mecánica, pues no se evidencian patrones de difracción de los elementos precursores, fenómeno que se atribuye a que se trabajó con una mayor energía, lo que implicó el aumento de temperatura, induciendo la cristalización de la fase amorfa.

4.2. Caracterización microestructural del intermetálico producido, durante el proceso de amorfización del compuesto, para distintos tiempos de molienda por AM.

El tamaño de cristalita del intermetálico Mg₂Ni, calculado por el método de Scherrer para las moliendas de 50 y 100 hs respectivas, considerando el plano (2 0 3) por ser el de mayor intensidad y sin solapamientos, para obtener el ancho medio de los picos de difracción, los datos fueron ajustados mediante una función de Lorentz, corrigiendo los datos experimentales al sustraerles el ancho medio instrumental del equipo (2.127×10^{-3} radianes). Lo resultante se encuentra resumido en la siguiente tabla:

Tabla 4. Tamaño de cristalita para diferentes tiempos de molienda, mediante el método de Scherrer.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de cristalita para Mg₂Ni (nm)
50	25
100	23

De la Tabla 4, se atribuye un refinamiento microestructural del intermetálico Mg₂Ni, en un 5.7%, lo cual concuerda con lo analizado de la Figura 14. Concluyendo que a medida que aumenta el tiempo de molienda el ancho medio de los perfiles de difracción aumenta, lo cual se ve reflejado en la disminución del tamaño de cristalita. Como el ancho de las líneas de difracción se encuentra relacionado con el tamaño de cristalita, microdeformaciones y al ancho instrumental,

los resultados obtenidos sólo representan un límite inferior del tamaño promedio de cristalita real, debido a que el método de Scherrer no considera el efecto de las microdeformaciones.

Bajo lo anteriormente acotado y en modo de comparación a lo analizado por el método de Scherrer, se aplicó el método de Williamson – Hall, para observar la contribuyentes omitidas por el primer método. De este modo se obtuvo la siguiente tabla:

Tabla 5. Tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes tiempos de molienda, mediante el método de Williamson - Hall.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de cristalita del Mg₂Ni (nm)	Microdeformaciones (ϵ)
50	57	0.03438
100	51	0.04713

Confrontando los resultados de las tablas 4 y 5, se observa un notable incremento en los valores del tamaño de cristalita desarrollando el método de Williamson – Hall, en comparación a los entregados por el método de Scherrer, pues a pesar que ambas metodologías entregan un tamaño promedio de cristalitas, el método de Williamson – Hall agrega el hecho de la existencia de una deformación no uniforme (ϵ), por lo que los datos son más representativos a la realidad. Por otro lado la contribución de las deformaciones aumentan a medida que se incrementa el tiempo de molienda, pues la probabilidad de fallas de apilamiento aumenta.

Utilizando el método de Rietveld, se logró obtener los parámetros de red y figurar su respectiva estructura cristalina. Los datos cristalográficos del Mg₂Ni son: Estructura cristalina: hexagonal; Grupo espacial: P 6₂ 2 2; Parámetros de red: a= b= 5.205 Å y c= 13.236 Å; ángulos entre ejes: $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ (los modelos del refinamiento plasmados en el archivo .PCR, se encuentran en los anexos A1 y A2 para los compósitos sometidos a 50 y 100 h de molienda, respectivamente), lo anterior se cuantifica en:

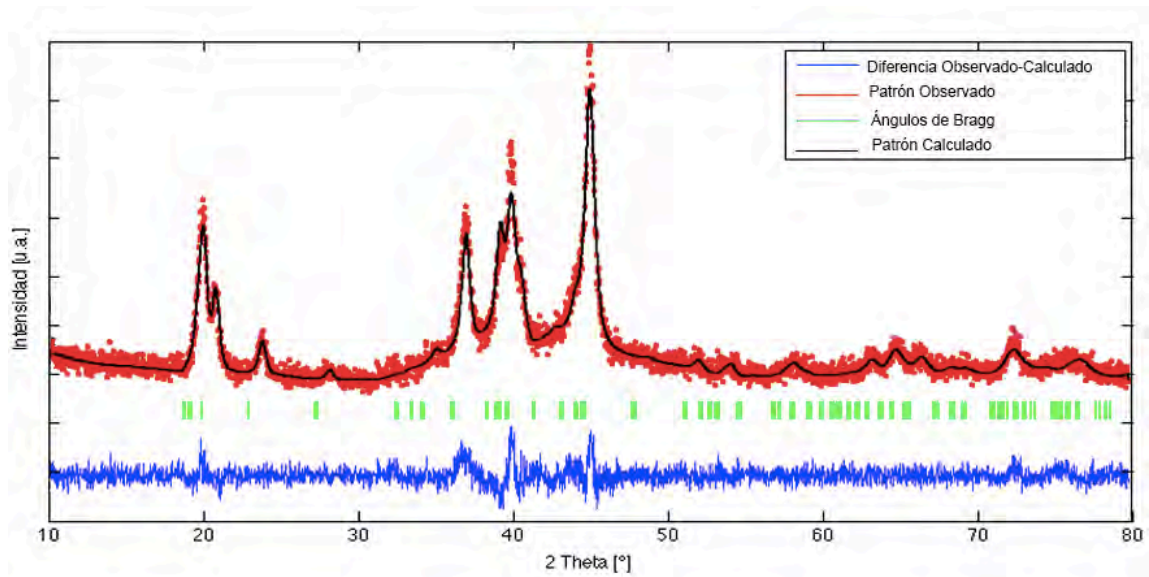


Figura 18. Gráfica del refinamiento Rietveld del compuesto, obtenido con 50 h de molienda.

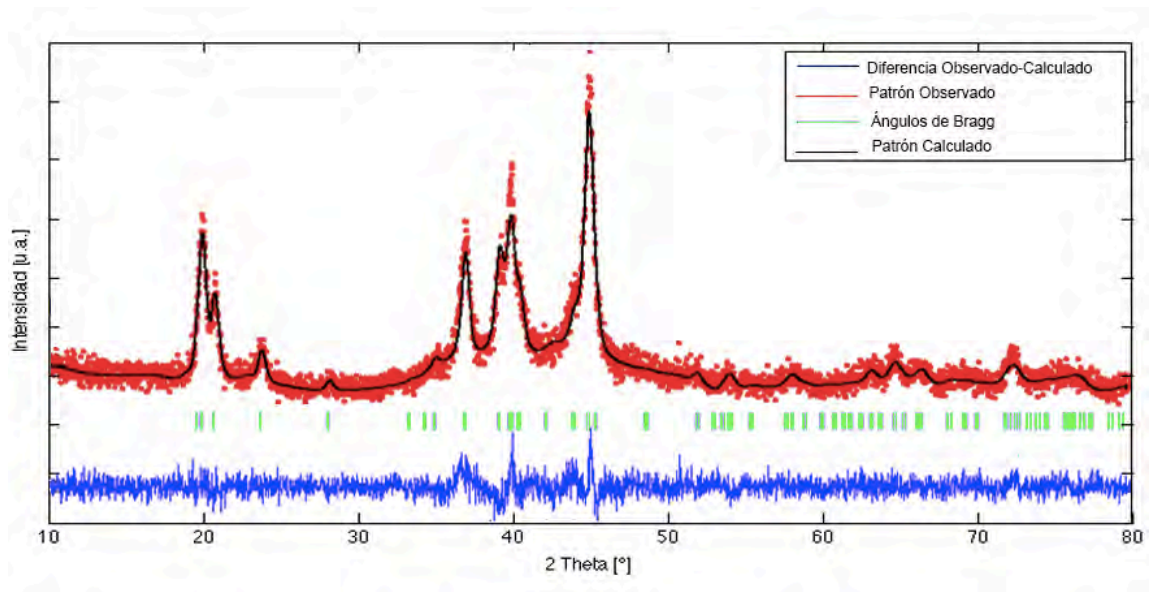


Figura 19. Gráfica del refinamiento Rietveld del compuesto, obtenido con 100 h de molienda.

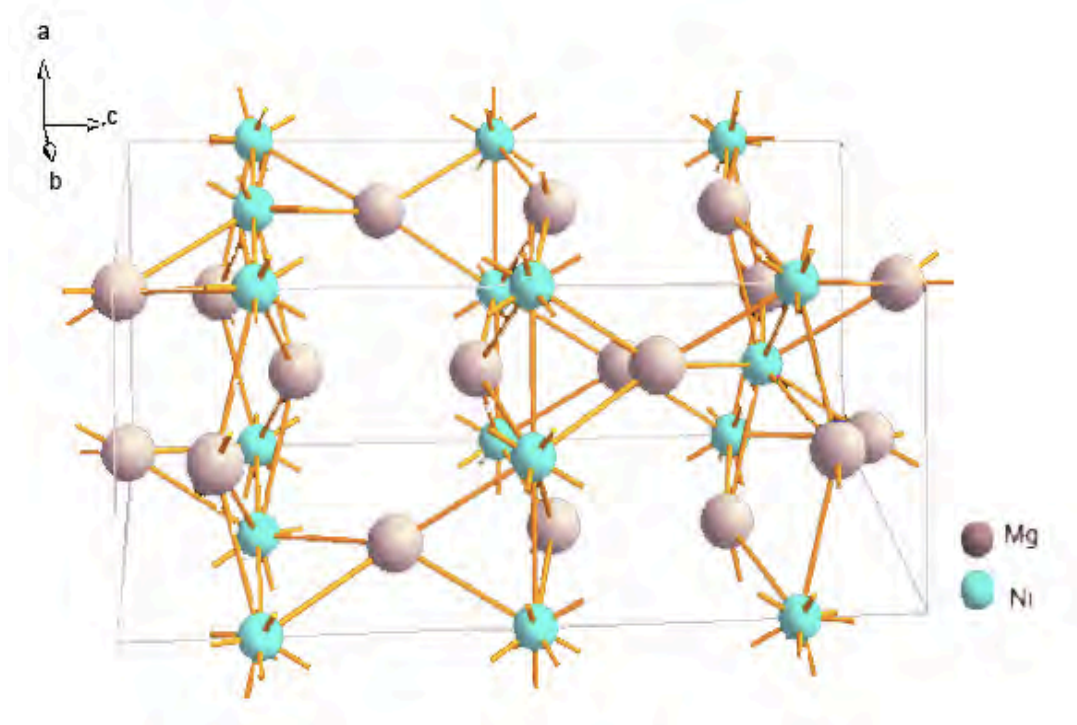


Figura 20. Estructura cristalina obtenida por el método de Rietveld para la fase Mg_2Ni .

Tabla 6. Parámetros de red del intermetálico Mg_2Ni , para distintas horas de molienda efectuadas.

	50 h de molienda	100 h de molienda	Valores Indexados
a_0 [Å]	5.220	5.206	5.210
c_0 [Å]	13.251	13.313	13.230
c_0 / a_0	2.5577	2.5572	2.5400
V [Å ³]	315.05	312.47	311.00

La Tabla 6, recopila los resultados obtenidos a través del método de Rietveld; los valores calculados para las 50 y 100 h de molienda se encuentran dentro del rango de los valores indexados, es posible concluir que existe un estiramiento en el eje z (aumento en c_0) y por tanto la disminución en los restantes ejes (disminución en a_0) a mayores horas de molienda,

fenómeno atribuido que a mayores horas de molienda aumentan las microdeformaciones en el sistema, producto del aumento de colisiones propias del AM.

4.3. Estudio de la estabilidad térmica del compuesto, para distintos tiempos de molienda por AM.

La estabilidad térmica de los compósitos se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) desde temperatura ambiente hasta los 450°C, bajo un flujo de N₂ de 80 mL/min, debido que a temperaturas superiores el magnesio contenido en el compuesto reacciona con el aluminio del crisol (ver anexo A3).

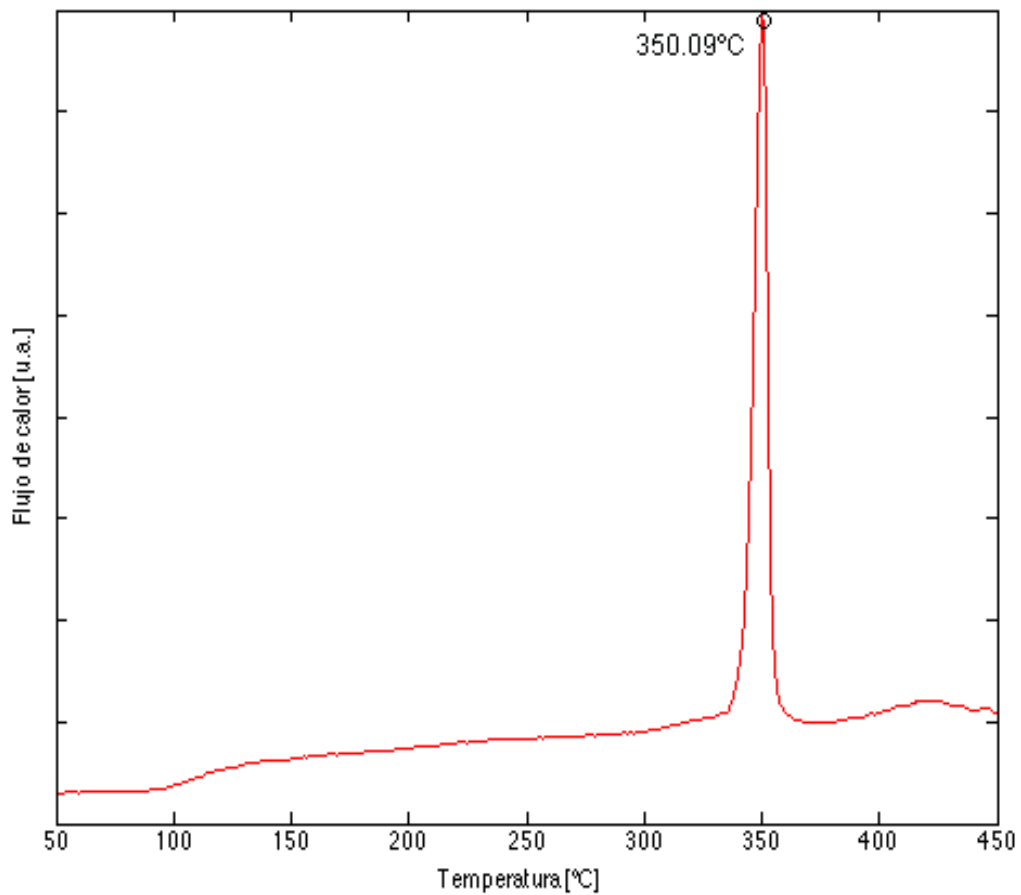


Figura 21. Curva calorimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 50 h de molienda.

En la Figura 21 se puede apreciar un evento exotérmico a los 350.09 °C. Para su identificación, se realizó un tratamiento térmico a una muestra hasta los 350.09°C, con posterior análisis DRX.

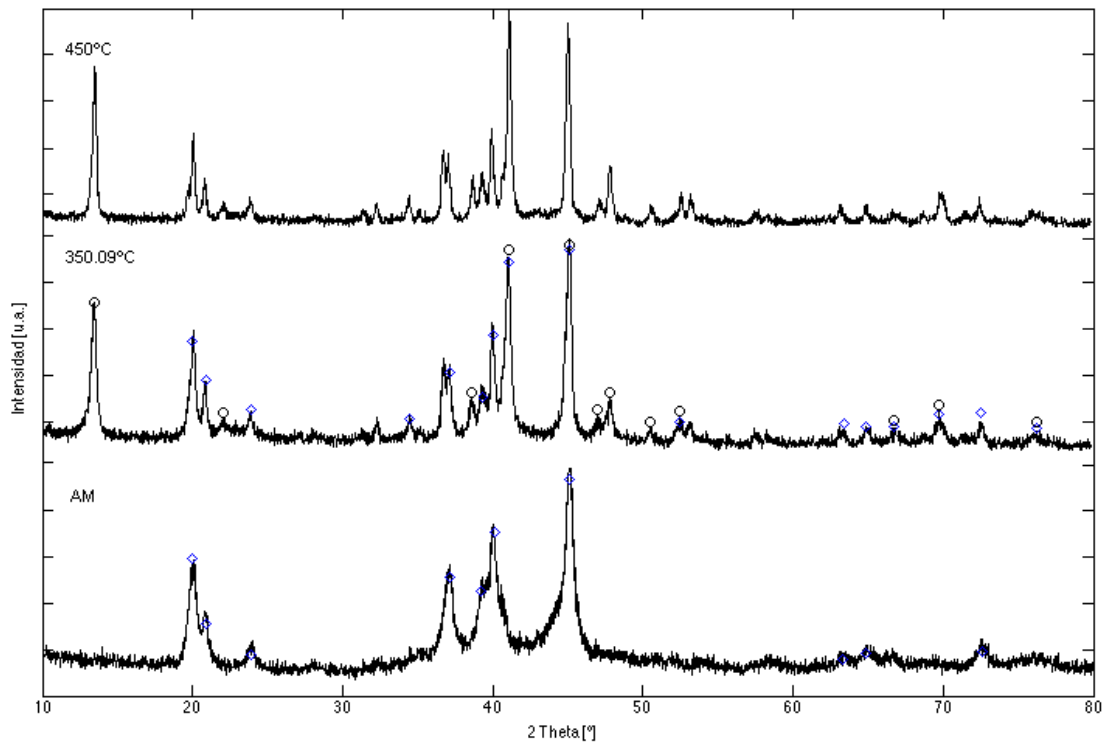


Figura 22. Patrones de difracción posterior a cada evento térmico del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 50 h de molienda.

(○ Mg_2Co , ◆ Mg_2Ni)

De la Figura 22 se observa que el evento exotérmico a los 350.09 °C correspondiente a la cristalización del Mg_2Co (JCPDS N° 00-044-1149), fenómeno que coincide con lo reportado por C. Martínez, para el mismo sistema con 36 h de molienda, en molino SPEX, sometido a calorimetría diferencial de barrido a los 500°C. Al finalizar el análisis térmico, se observa la fase inicial del crecimiento del grano del intermetálico Mg_2Co .

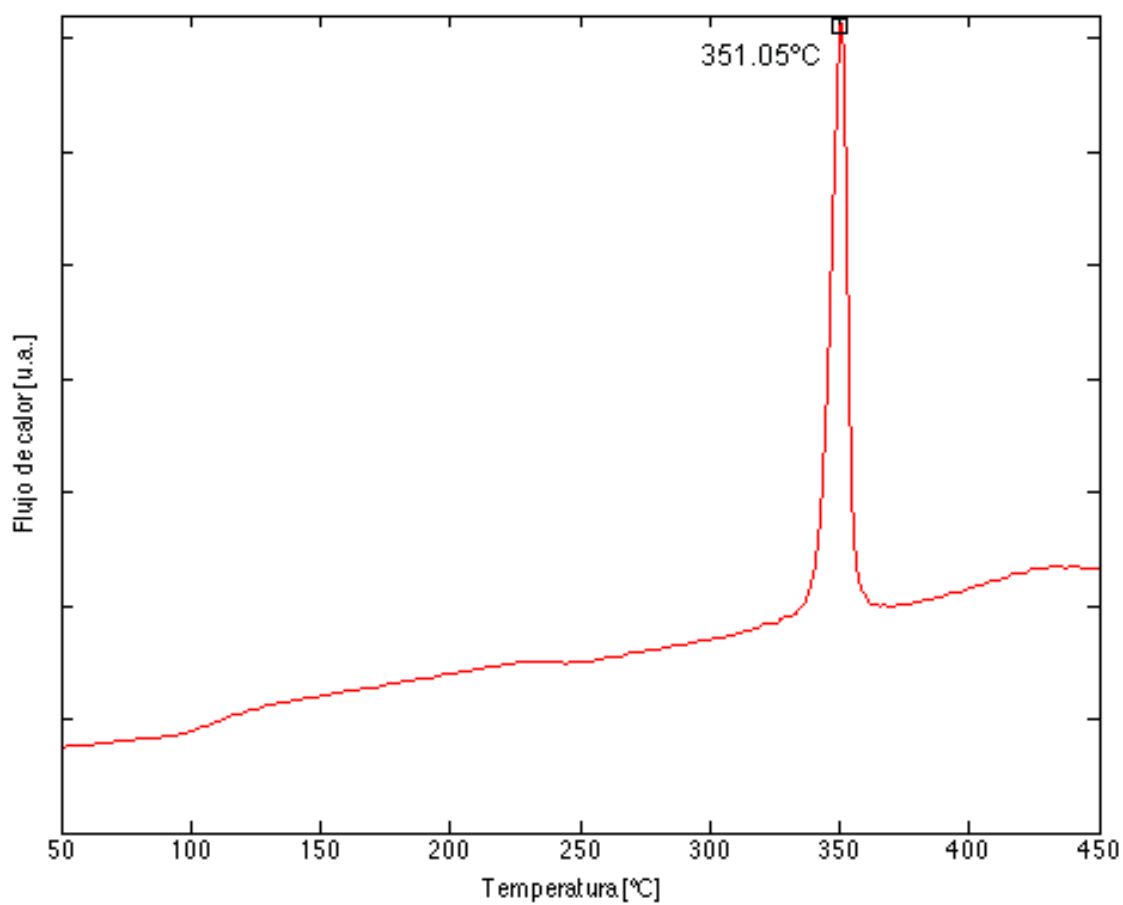


Figura 23. Curva calorimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 100 h de molienda.

Se observa en la Figura 23 que existe un evento exotérmico a los 351.05 °C, el cual fue estipulado, mediante análisis DRX.

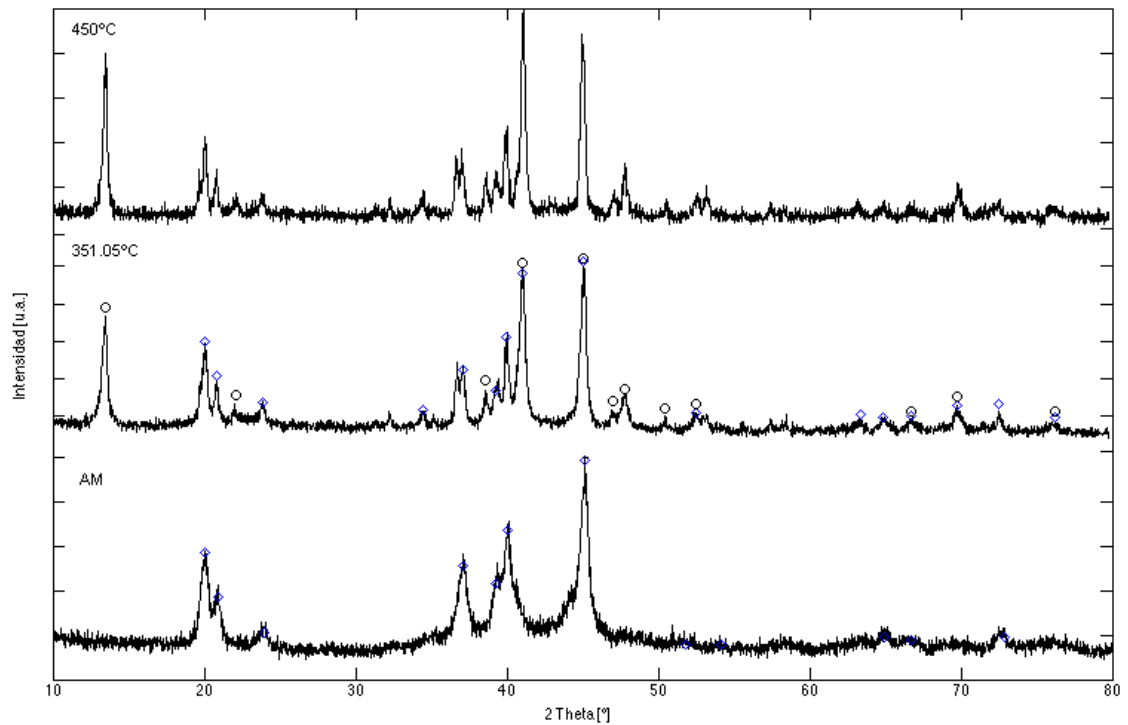


Figura 24. Patrones de difracción posterior a cada evento térmico del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 100 h de molienda.

(○ Mg₂Co, ◇ Mg₂Ni)

En la Figura 24, se contempla que el evento exotérmico a los 351.05 °C correspondiente a la cristalización del Mg₂Co y al final del tratamiento térmico se observa el crecimiento del grano del intermetálico Mg₂Co.

Al integrar en una gráfica, las curvas calorimétricas y los valores de temperatura de cristalización del intermetálico Mg₂Co, para las 50 y 100 h de molienda, ver Figura 25, se observa un leve incremento de ésta en función del tiempo de molienda. La energía de cristalización aumenta desde 182 a 186 kJmol⁻¹ y la temperatura de cristalización del Mg₂Co aumenta desde 350.09 a 351.05 °C, para 50 y 100 h de molienda, respectivamente.

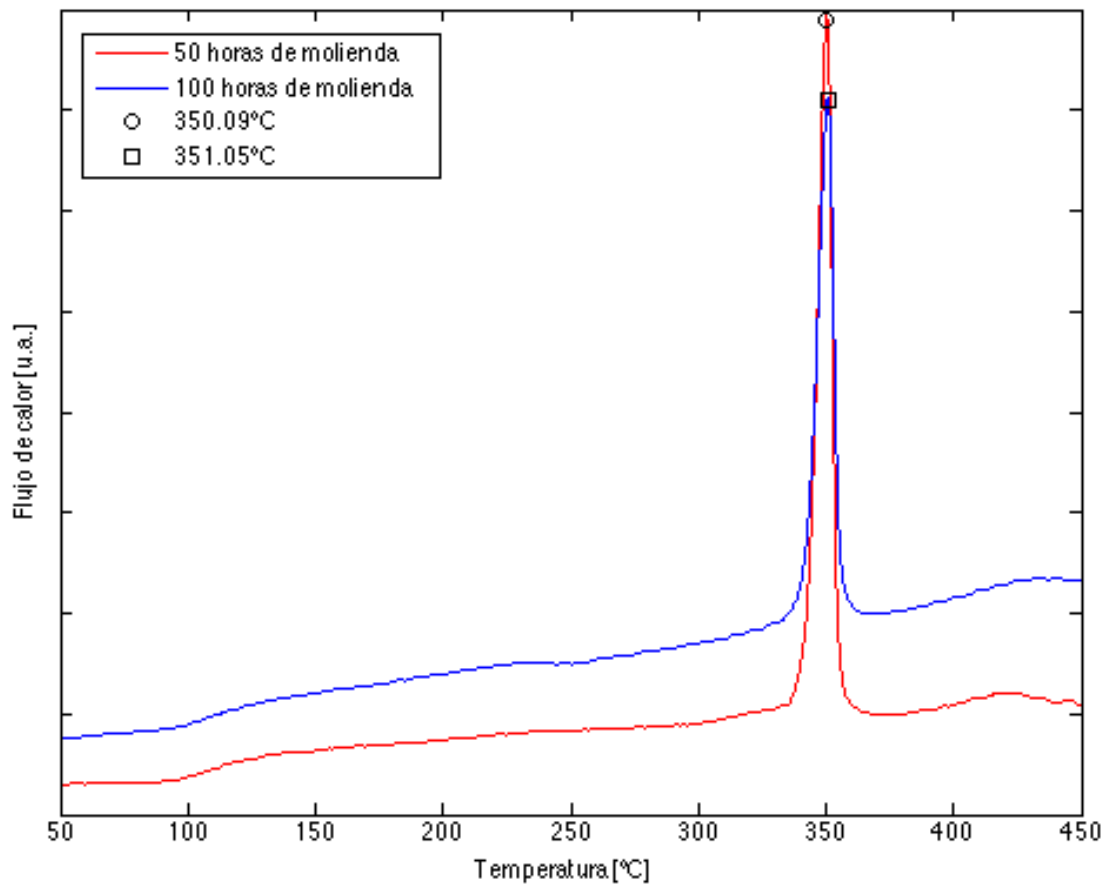


Figura 25. Curvas calorimétricas para el sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 50 y 100 h de molienda.

Los resultados son congruentes a los expuestos por C. Martínez, quién atribuyó que el efecto entrópico no es independiente de la temperatura, reportando una energía de activación de 209 kJ mol^{-1} y temperatura de cristalización del Mg_2Co de 367°C , para el sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 36 h de molienda en SPEX (compósito cuyas características se acercan más a lo obtenido en este trabajo), se advierte una disminución en los valores analizados, lo cual se atribuye a que se obtuvo un compósito más cristalino que el reportado, y que las condiciones energéticas de los sistemas son distintos, por la utilización de los molinos, pues el molino SPEX (molino de alta energía) es de mayor potencia que el Planetario (molino de mediana energía), por lo cual existe una disminución de energía en el sistema.

4.4. Caracterización microestructural de los intermetálicos obtenidos del estudio de la estabilidad térmica.

Utilizando el método de Scherrer y el de Williamson - Hall, fue posible calcular el tamaño de cristalita del intermetálico Mg_2Ni previo al tratamiento térmico (ver Tabla 4 y 5), pero no fue posible aplicarlos para el caso post tratamiento térmico, pues existe un solapamiento en las reflexiones entre ambos intermetálicos, pero considerando el ancho de las líneas de difracción compuestas cercanas a los $2\theta \approx 20^\circ$, es muy factible que se encuentren en la escala nanométrica.

Con respecto al parámetro de red de los intermetálicos, determinados por el método de Cohen. Los valores obtenidos son para Mg_2Ni :

Tabla 7. Parámetros de red del intermetálico Mg_2Ni .

	a_0 (Å)	c_0 (Å)
Parámetros Calculados compósito de 50 h de molienda	5.19	13.16
Parámetros Calculados compósito de 100 h de molienda	5.17	13.14
Parámetros Indexados	5.21	13.23
Parámetros reportados por [3]	5.18	13.17
Parámetros reportados por [16]	5.20	13.28

Tabla 8. Parámetro de red del intermetálico Mg_2Co .

	a_0 (Å)
Parámetro Calculado compuesto de 50 h de molienda	11.46
Parámetro Calculado compuesto de 100 h de molienda	11.44
Parámetro Indexados	11.43
Parámetro reportado por [3]	11.44

En las Tablas 7 y 8 se observa que los valores de los parámetros de red de los intermetálicos se encuentran dentro del rango de los valores indexados y menores que los reportados por C. Martínez y G. Estay. Comparando los valores de los compósitos de 50 y 100 h se observa un decrecimiento en estos, al aumentar las horas de molienda. La disminución del parámetro de red del Mg_2Ni (ver tabla 7), se asigna a que el radio atómico de Co (0.125 nm) es menor que el radio atómico de Ni (0.124 nm), por tanto, se puede decir que debido a la ligera diferencia de estos, posiblemente el Co ocupa los sitios de Ni en la red del intermetálico.

4.5. Estudio del compuesto frente a los procesos de hidruración y deshidruración.

4.5.1. Ciclado de hidruración del compuesto $2Mg-0.5Ni-0.5Co$.

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante los tres ciclos de hidruración sin activación previa, mediante PDSC. Se efectuaron bajo un flujo de $H_2 - Ar$ (con un 4% H_2 y un 96% de Ar), cuyas condiciones de hidruración consistieron: para la rampa de calentamiento cuya velocidad fue de 10 °C/min, hasta los 450°C y para la rampa de enfriamiento con una velocidad de 5 °C/min hasta los 20°C.

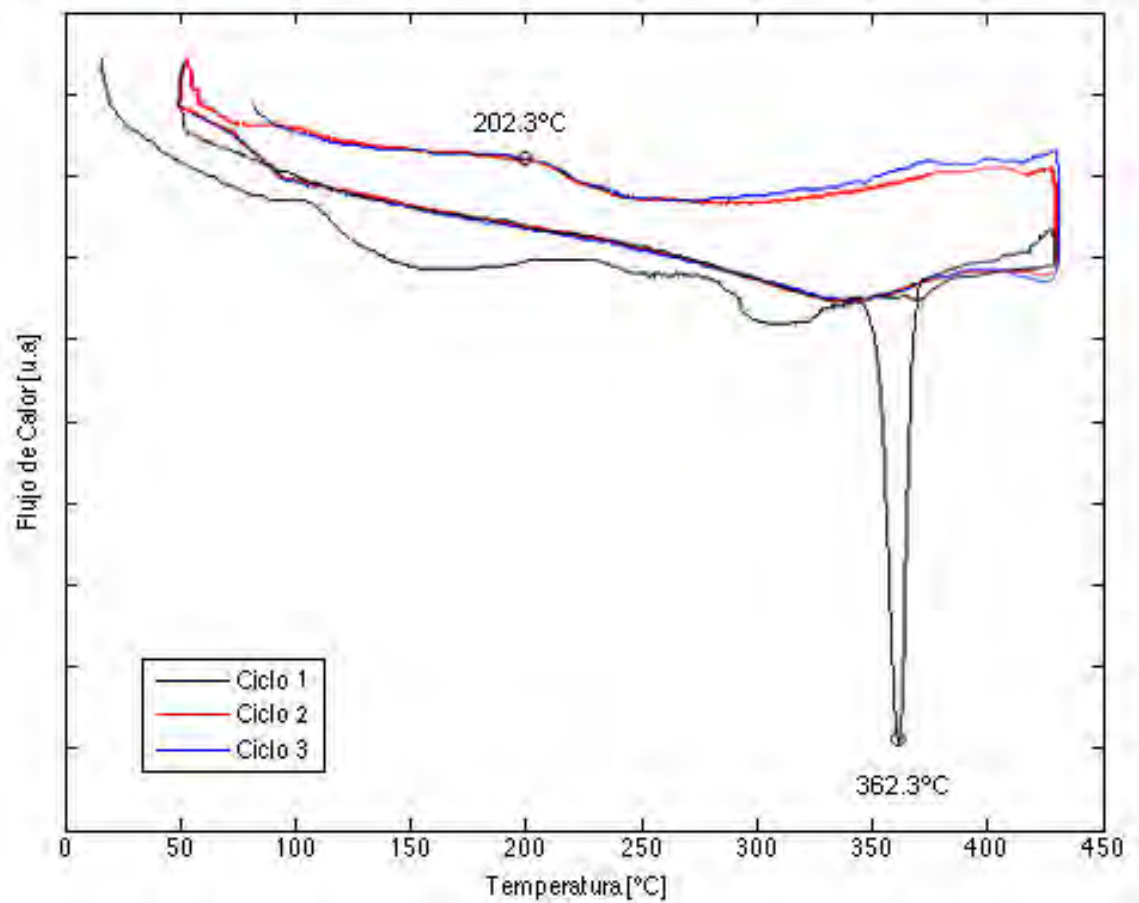


Figura 26. Ciclos de Hidruración mediante PDSC, para el compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co.

En la Figura 26 se exponen los tres ciclos de hidruración continuos efectuados para el compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co, donde se observa en el primer ciclo en la curva de calentamiento, un evento endotérmico a los 362.3°C. A los 202.3°C, en las curvas de enfriamiento de los ciclos 2 y 3, un evento exotérmico repetitivo. Para obtener la posible secuencia de absorción de hidrógeno en el sistema, se determinaron sus fases por medio del análisis DRX, como a continuación se expone.

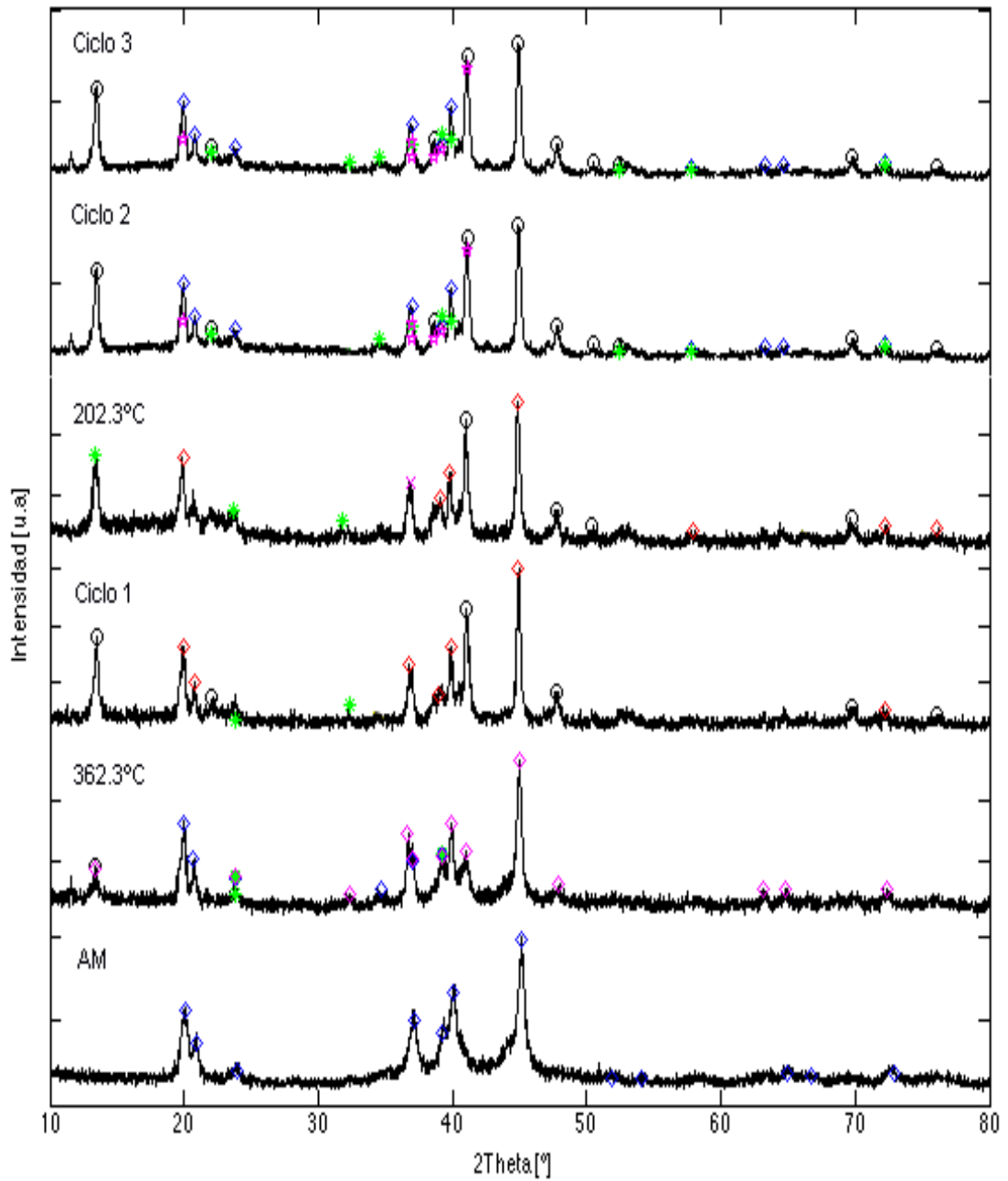


Figura 27. Patrones de difracción del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co antes y después de los tres ciclos de hidruración, con sus correspondientes eventos térmicos.

(× MgO, ◇ Mg₂NiH_{0.3}, ○ Mg₂Co, ◆ Mg₂Ni, ★ Mg₂NiH₄ (cúbico), ◇ Mg₂NiH₄ (monocíclico) y ☆ MgNiO₂)

En la Figura 27, se observan los patrones de difracción realizados a la muestra sujeta a tres ciclos de hidruración, con sus respectivos eventos térmicos. A la temperatura de 362.3°C, durante el proceso de calentamiento del ciclo 1, se observa un evento endotérmico el cual corresponde a la desorción del hidrógeno. Al acabar el primer ciclo las reflexiones del hidruro Mg_2NiH_4 en estado monocíclico (JCPDS N° 00-084-0593) se disipan, transformándose a una solución sólida estable de $Mg_2NiH_{0.3}$ (JCPDS N° 00-040-1204), nuevamente se observan picos de menos intensidad del hidruro Mg_2NiH_4 en estado cúbico (JCPDS N° 00-040-1206). El evento exotérmico repetitivo de los ciclo 2 y 3, a los 202.3°C se asocia probablemente al inicio de la oxidación del Mg, MgO (JCPDS N° 00-078-0430), no se contemplan mayores cambios con respecto de la finalización del ciclo 1. Por tanto se concluye, al menos hasta este punto investigativo, que desde el segundo ciclo la muestra comienza a oxidarse durante el ciclado en hidruración.

En el ciclo 2, aparecen reflexiones asociadas al Mg_2NiH_4 (cúbico), siendo éste el responsable del almacenamiento del hidrógeno, además de la presencia del óxido $MgNiO_2$ (JCPDS N° 00-024-07012), lo cual confirma la hipótesis inicial correspondiente a la fenomenología ocurrida en el segundo de hidruración en el PSDC.

Finalmente en el ciclo 3, se repiten las reflexiones presentadas en el ciclo 2, con la salvedad de la incorporación del plano (0 0 2) del hidruro Mg_2NiH_4 (cúbico). Por lo cual se puede concluir que los ciclos 2 y 3, son efectivamente ciclos repetitivos en cuanto a su composición y comportamiento térmico, dentro del ciclado de hidruración del compuesto en estudio.

Los parámetros de red determinados por el método de Cohen para los intermetálicos Mg_2Ni y Mg_2Co durante el ciclado en hidruración, se resumen en las siguientes tablas:

Tabla 9. Parámetros de red del intermetálico Mg_2Ni , durante el ciclado en hidruración.

	a_0 (Å)	c_0 (Å)
Parámetros Calculados compósito de 100 h de molienda	5.17	13.14
Parámetros Calculados para el Ciclo 1	5.23	13.28
Parámetros Calculados para el Ciclo 2	5.66	13.74
Parámetros Calculados para el Ciclo 3	5.68	13.75

Tabla 10. Parámetro de red del intermetálico Mg_2Co , durante el ciclado en hidruración.

	a_0 (Å)
Parámetros Calculados compósito de 100 h de molienda	11.46
Parámetros Calculados para el Ciclo 1	11.45
Parámetros Calculados para el Ciclo 2	11.77
Parámetros Calculados para el Ciclo 3	11.78

A través de las tablas 9 y 10, se contempla el aumento de los parámetros de red de ambos intermetálicos, debido a que en el primer ciclo ocurre la absorción de hidrógeno; y en el segundo y tercer ciclo la hidruración de la muestra y la oxidación del Mg, como anteriormente se ha acotado.

4.5.2. Deshiduración del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co.

El proceso de deshiduración se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico, registrándose simultáneamente, utilizando un equipo SDT Simultaneous DSC-TGA. Cuyas condiciones experimentales fueron: una isoterma de 30 minutos y una rampa de calentamiento con una velocidad de 5°C/min, hasta los 450°C. Se acota además, que los análisis de los ciclos 1, 2 y 3, se realizaron a muestras sometidas individualmente a cada proceso de hidruración correspondiente. Con el objeto de determinar los cambios de fase se utilizó DRX.

4.5.2.1. Ciclo 1.

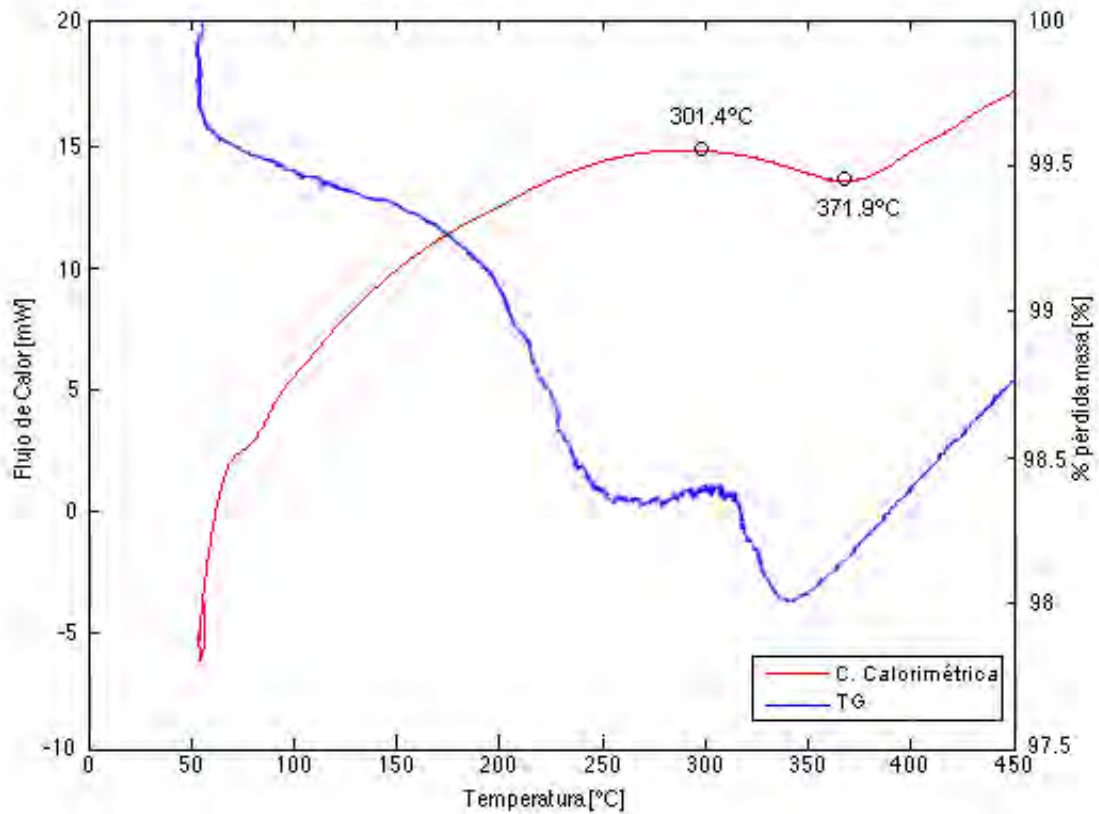


Figura 28. Curva calorimétrica y termogravimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co deshidurado de la muestra sometida al primer ciclo de hidruración.

La Figura 28, expone un evento endotérmico a 371.9°C, a continuación mediante análisis DRX, se explicarán los cambios de fase ocurridos durante el análisis térmico. Por otro lado, la curva termogravimétrica revela que a medida que aumenta la temperatura hasta los 345.8°C existe pérdida de masa en la muestra, desde temperaturas más altas hasta el final del proceso en estudio, aumenta la masa del sistema.

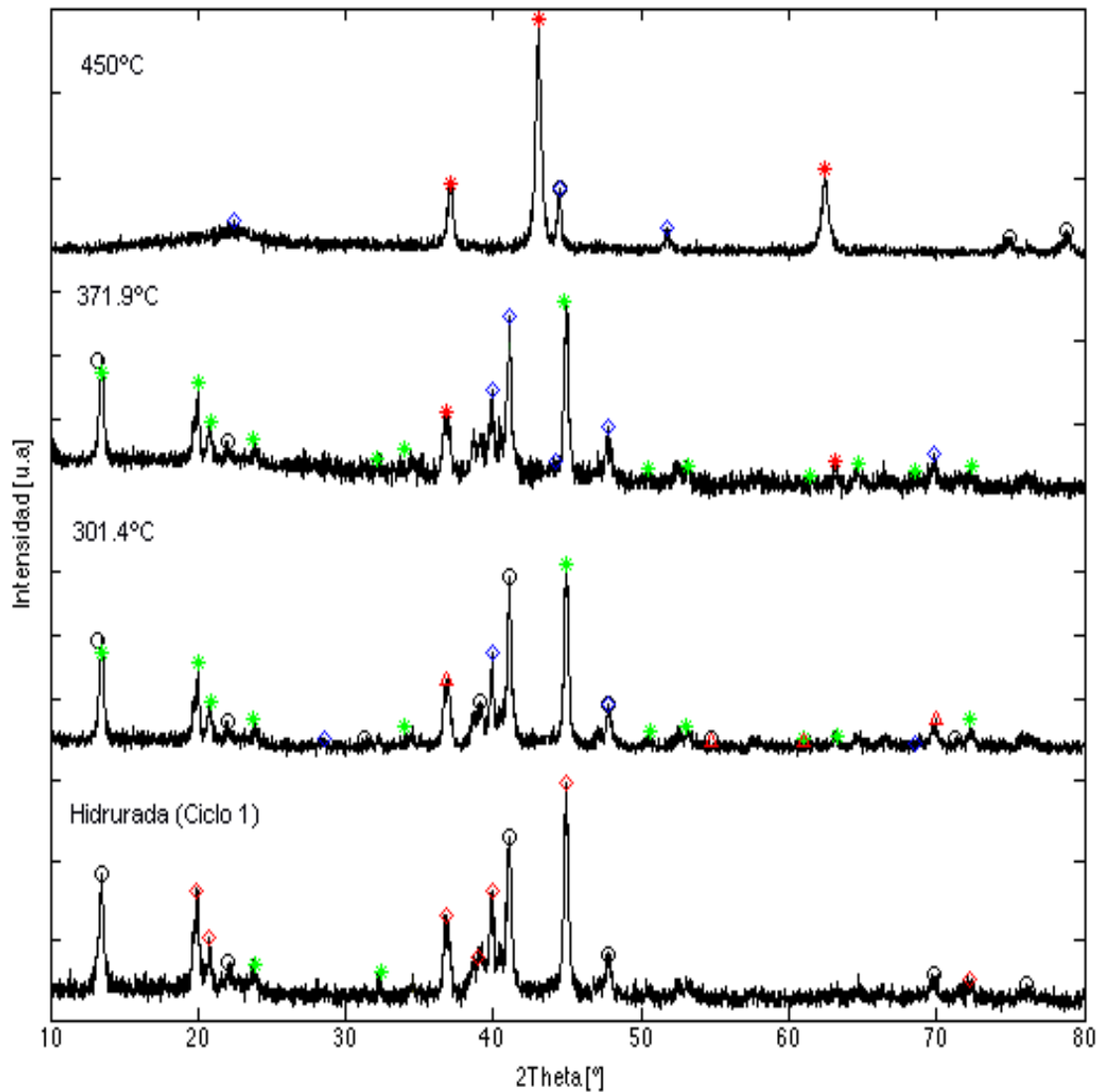


Figura 29. Patrones de difracción para cada evento térmico de la muestra deshidrurada del compuesto 2Mg-0.5Ni.0.5Co con un ciclo de hidruración.

(◇ $Mg_2NiH_{0.3}$, ○ Mg_2Co , ◇ Mg_2Ni , * Mg_2NiH_4 (cúbico), △ MgH_2 y * Mg_2CoH_5)

La Figura 29, expone los patrones de difracción para cada evento térmico, durante la deshidruración de la muestra sometida a un ciclo de hidruración. A la temperatura de 301.4°C, corresponde la cristalización de los hidruros Mg_2NiH_4 (cúbico) y MgH_2 (JCPDS N° 00-012-0797). El evento endotérmico a los 371.9°C, se encuentra relacionado con el crecimiento del grano del hidruro Mg_2NiH_4 y a la cristalización del Mg_2CoH_5 (JCPDS N° 00-044-1160). Al finalizar el análisis térmico (450°C) se comienza a mostrar la desorción del hidruro Mg_2CoH_5 , pues se observan las presencias de los intermetálicos Mg_2Ni y Mg_2Co .

Lo anterior discrepa por lo informado por Martínez [36], ya que a los 447°C obtuvo la completa desorción del hidruro Mg_2CoH_5 , pues no presentó patrones de difracción de este, solamente la presencia de los intermetálicos Mg_2Ni y Mg_2Co , y Mg (JCPDS N° 00-035-0821). Es por esto que se infiere que al realizar la deshidruración a la muestra sometida al primer ciclo de hidruración, bajo las condiciones y restricciones propias de este estudio, no se logra completar la desorción del Mg_2CoH_5 . Un punto importante de discrepancia entre el análisis de patrón de difracción de la muestra al finalizar el proceso y la curva termogravimétrica a partir de los 345.8°C, es que se debería presenciar alguna explicación del aumento de masa, esto se puede interpretar como que tal vez los patrones del posible óxido que inciden, son demasiado pequeñas para ser visualizadas a través de análisis DRX, pero no carentes de relevancia para afectar la fenomenología acotada.

4.5.2.2. Ciclo 2.

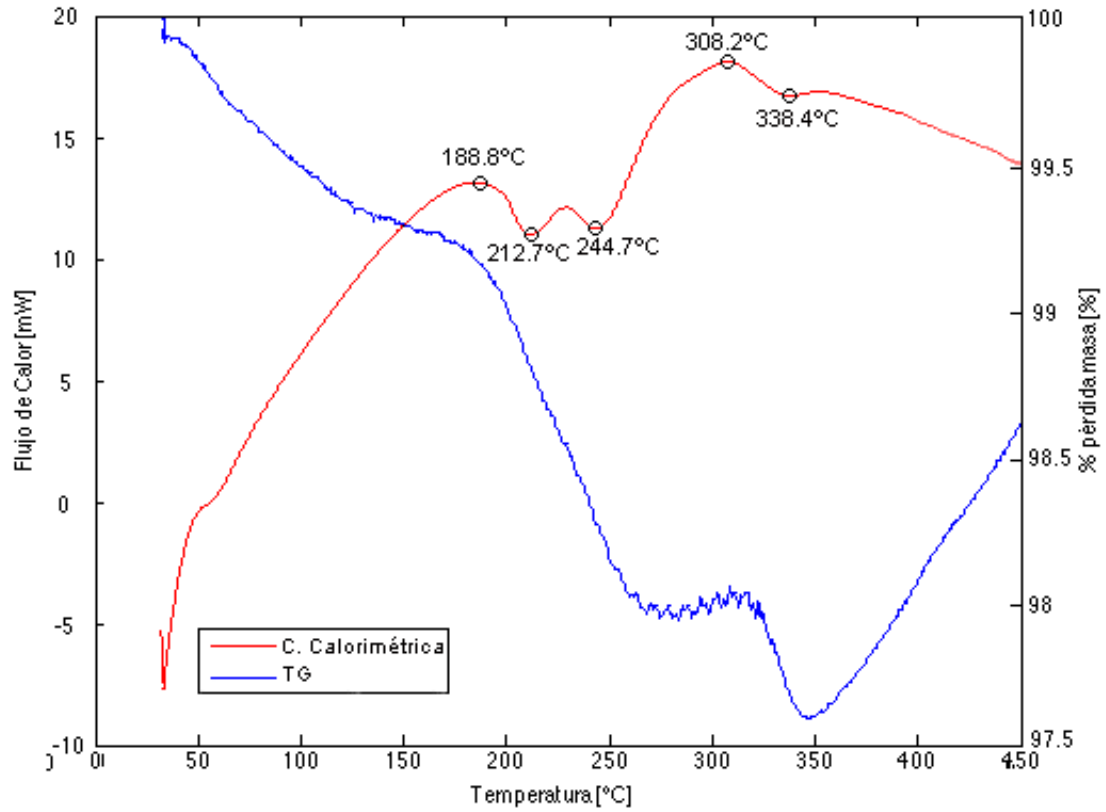


Figura 30. Curva calorimétrica y termogravimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co deshidratado de la muestra sometida al segundo ciclo de hidruración.

En la Figura 30, la curva calorimétrica expone tres eventos endotérmicos a 212.7°C, 244.7°C y 338.4°C. Por otra parte, la curva termogravimétrica muestra una disminución de masa hasta los 345.8°C, punto en que empieza a aumentar la masa en el sistema.

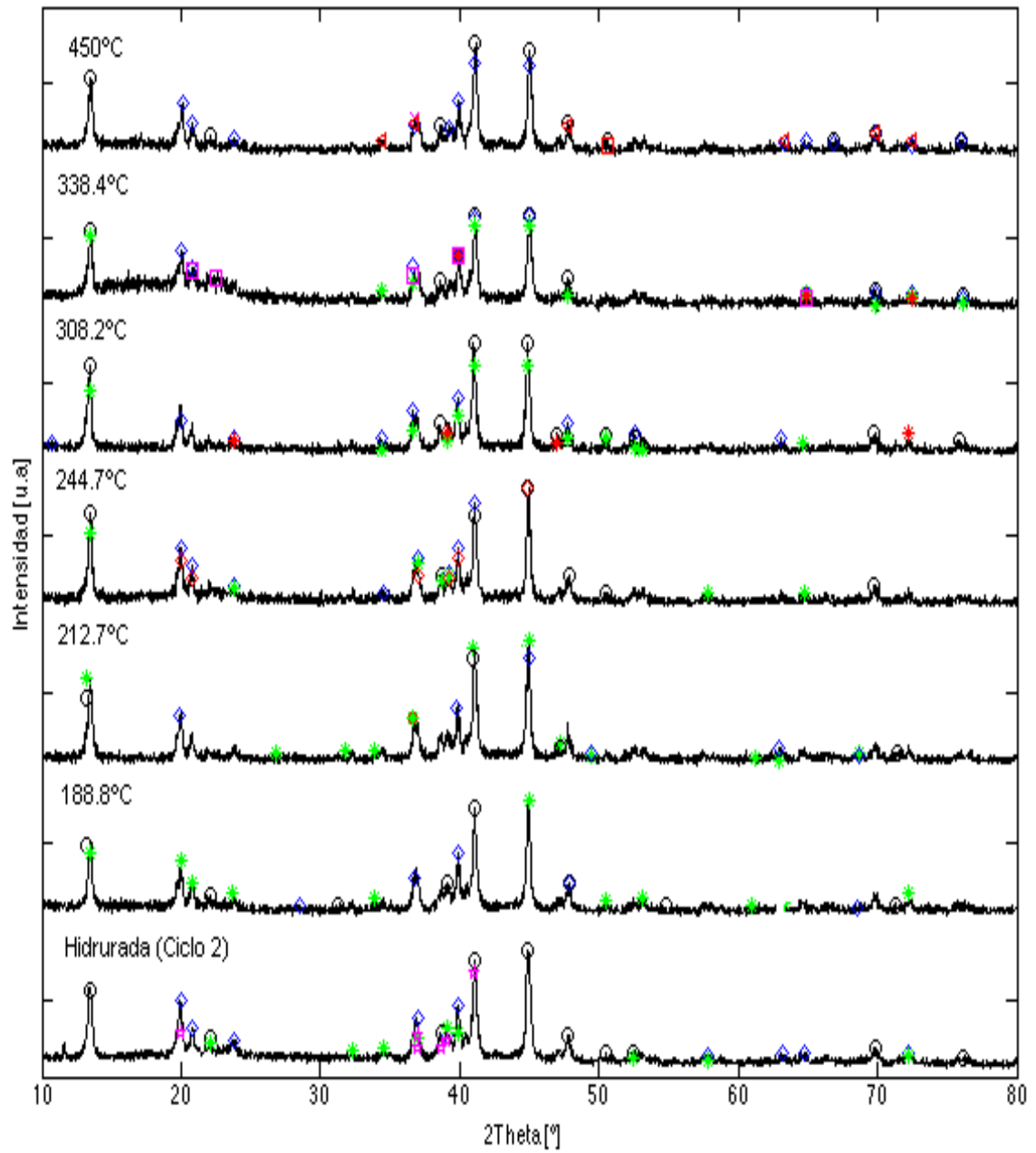


Figura 31. Patrones de difracción para cada evento térmico de la muestra deshidurada del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co con dos ciclos de hidruración.

(\blacklozenge $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$, \circ Mg_2Co , \blacklozenge Mg_2Ni , \ast Mg_2NiH_4 (cúbico), \oplus MgNiO_2 , \times MgO , \blacktriangleleft Mg , \square $\text{Mg}(\text{OH})_2$, \blacksquare Co_2Mg y \ast Mg_2CoH_5)

La Figura 31, expone los patrones de difracción de los respectivos eventos térmicos estudiados para una muestra deshidrurada sometida a dos ciclos de hidruración, a los 188.8°C corresponde al crecimiento del grano del hidruro Mg_2NiH_4 (cúbico); el primer evento endotérmico a los 212.7°C crece el grano del hidruro Mg_2NiH_4 (cúbico); en el segundo evento endotérmico (244.7°C) la fase estable del hidruro Mg_2Ni-H_x se transforma a su forma inestable Mg_2NiH_3 . A los 308.2°C, ocurre la cristalización del hidruro Mg_2CoH_5 , se desorcia completamente la fase inestable del hidruro Mg_2Ni-H_x , creciendo el grano de su fase estable, la desorción del hidruro Mg_2CoH_5 comienza a los 338.4°C (el tercer evento endotérmico), apareciendo reflexiones asociadas al intermetálico Co_2Mg .

Al finalizar el análisis térmico (450°C) se obtiene la desorción completa del hidruro Mg_2CoH_5 , pues no se observan reflexiones de este, y tan sólo la de los intermetálicos Mg_2Ni y Mg_2Co ; y Mg. Se acota además que a esta temperatura el Mg contenido el sistema se oxida formando $Mg(OH)_2$ (JCPDS N° 00-084-2163) y MgO (JCPDS N° 00-087-0653), tales óxidos contribuirán a el aumento de masa en el sistema.

4.5.2.3. Ciclo 3.

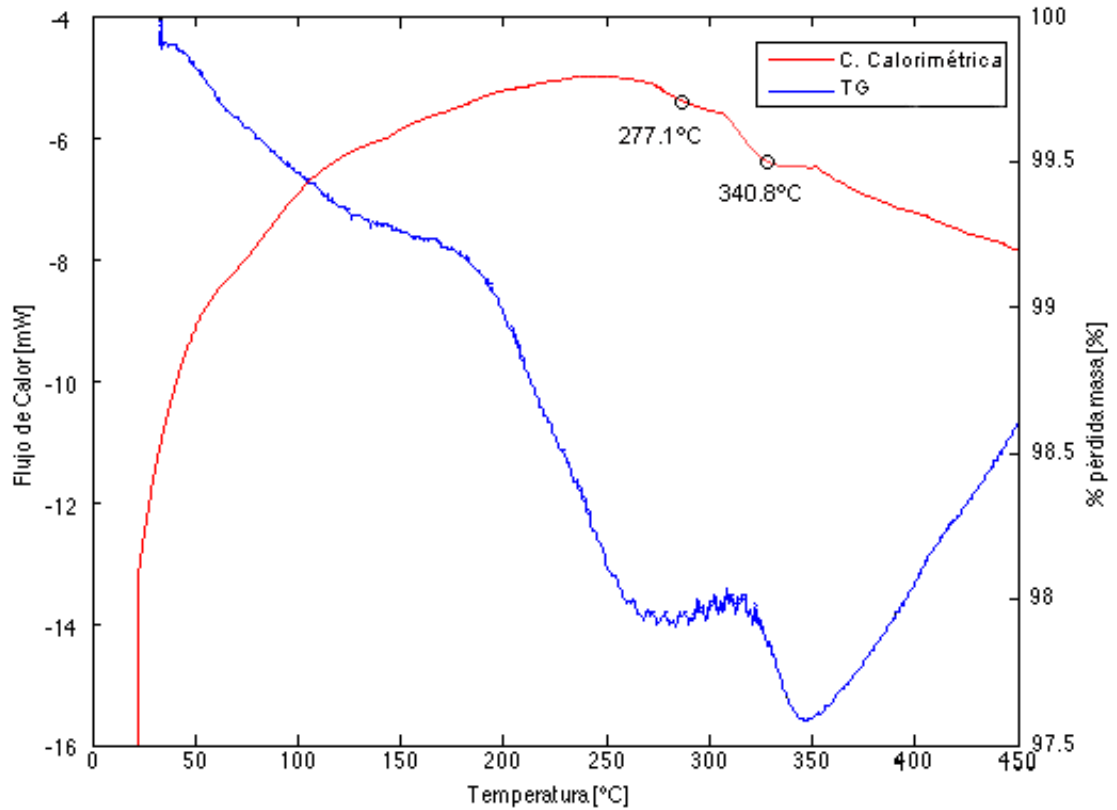


Figura 32. Curva calorimétrica y termogravimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co deshidratado de la muestra sometida al tercer ciclo de hidruración.

En la Figura 32, se observan dos eventos endotérmicos a las 317.8°C y 369.9°C; con análisis DRX, se determinarán las fases ocurridas en los acontecimientos señalizados. Por otro lado, la curva termogravimétrica, expone una disminución de masa hasta los 345.6°C, temperatura en que la muestra empieza a ganar masa.

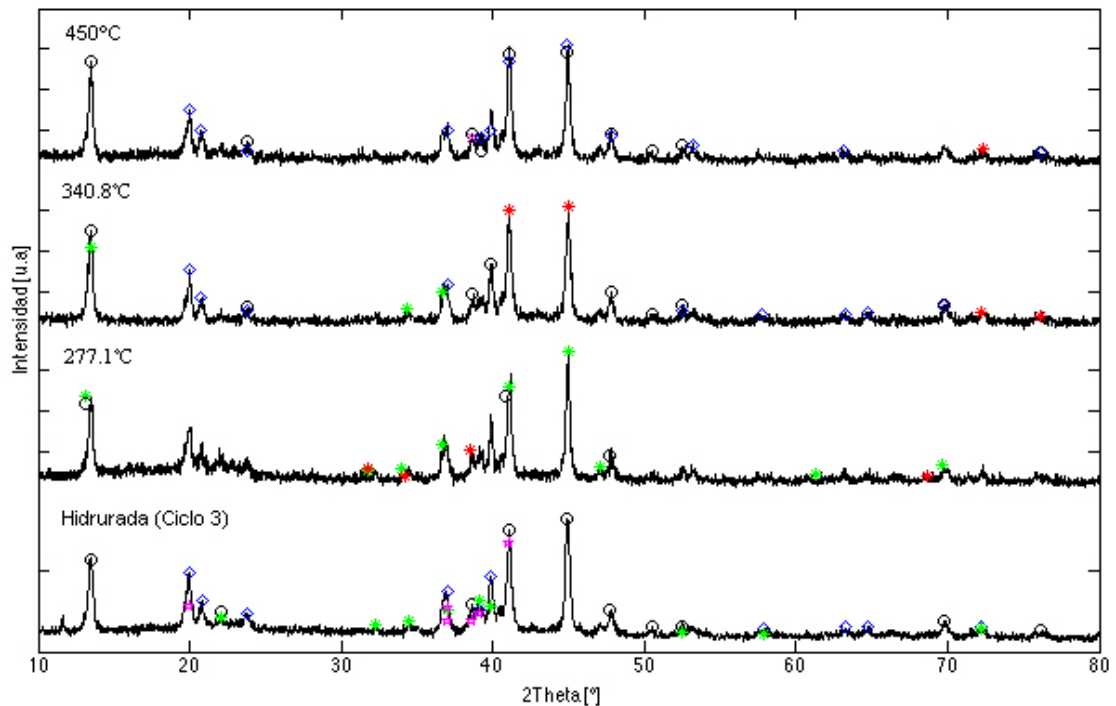


Figura 33. Patrones de difracción para la muestra sometida a tres ciclos de hidruración, deshidrurada en cada evento térmico, del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co.

(○ Mg_2Co , ☆ $MgNiO_2$, ◇ Mg_2Ni , ★ Mg_2NiH_4 (cúbico), ✕ MgO , ★ Mg_2CoH_5)

La Figura 33, representa los distintos patrones de difracción, para cada evento térmico analizado de la muestra deshidrurada luego de tres ciclos de hidruración. El primer evento endotérmico a los 277.1°C corresponde al crecimiento del grano del hidruro Mg_2NiH_4 (cúbico), cristalizándose el hidruro Mg_2CoH_5 . El segundo evento endotérmico a los 340.8°C corresponde al inicio de desorción de los hidruros anteriormente acotados.

Al finalizar el análisis térmico (450°C), se desorcia casi completamente el hidruro, presentando un patrón de difracción que corresponde al óxido, MgO (JCPDS N° 00-087-0653) , lo que implicará un aumento de masa en el sistema.

4.5.3. Capacidad de absorción de hidrógeno del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co.

La capacidad de absorción de hidrógeno, es decir, la pérdida de peso, se midió a través de termogravimetría (TG), empleado una isoterma de 30 minutos y una rampa de calentamiento con velocidad de 5°C/min hasta 450°C.

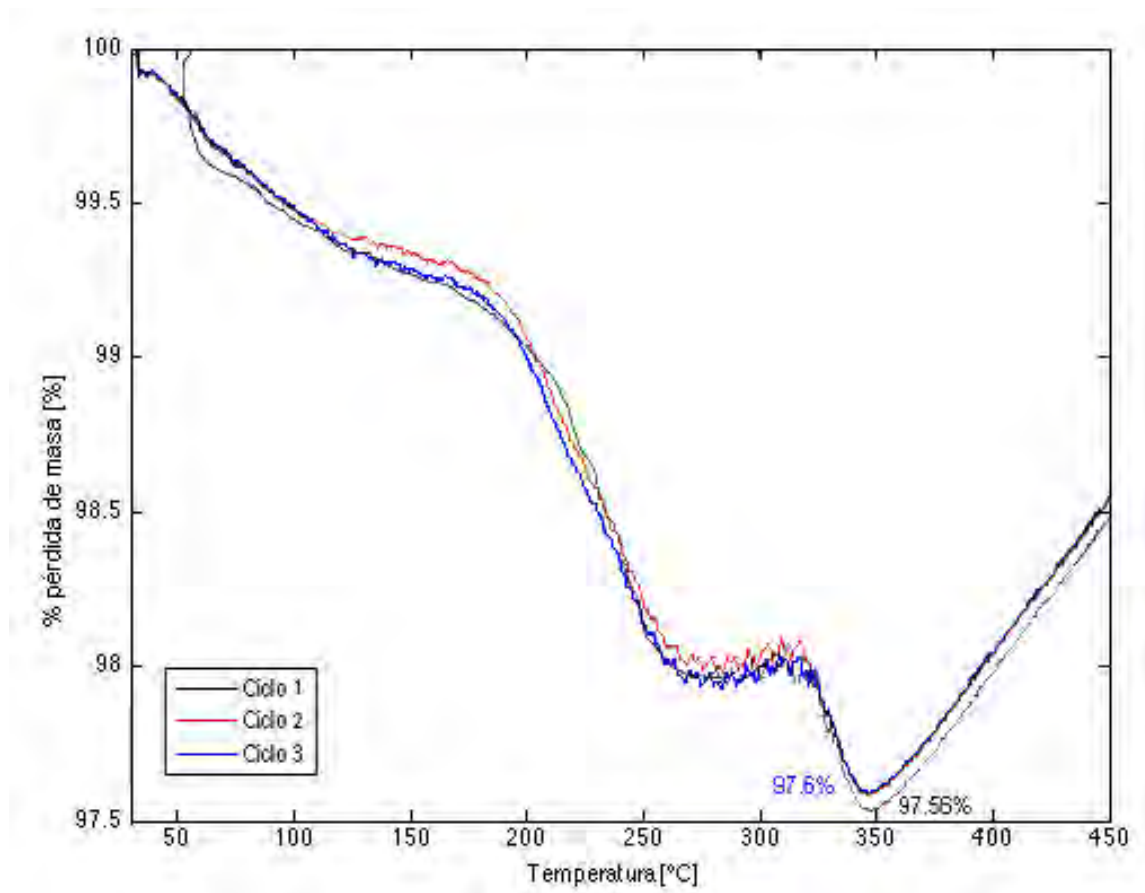


Figura 34. Curva termogravimétrica del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co, luego de cada ciclo absorción-desorción de hidrógeno.

La Figura 34 representa la curva termogravimétrica luego de cada ciclo absorción-desorción de hidrógeno del compuesto en estudio. Los cuales presentan pérdidas de masa en tres pasos, el primero a baja temperatura, el segundo a aproximadamente los 250°C y el tercero a temperaturas cercanas a los 350°C. La capacidad de absorción de hidrógeno disminuye a

medida que aumenta el número de ciclos. De este modo la pérdida total de masa representa la cantidad de hidrógeno absorbido, en el primer ciclo de absorción, para cada ciclo. El máximo alcanzado es de un 2.44% para el primer ciclo, mientras que para el segundo y tercer ciclo, se obtiene una absorción de un 2.4%. Esta disminución está atribuida en parte a la incompleta desorción de hidrógeno, además de la oxidación del Mg presentes en los ciclos 2 y 3, concordando con referencias bibliográficas [33], para sistemas constituidos por Mg.

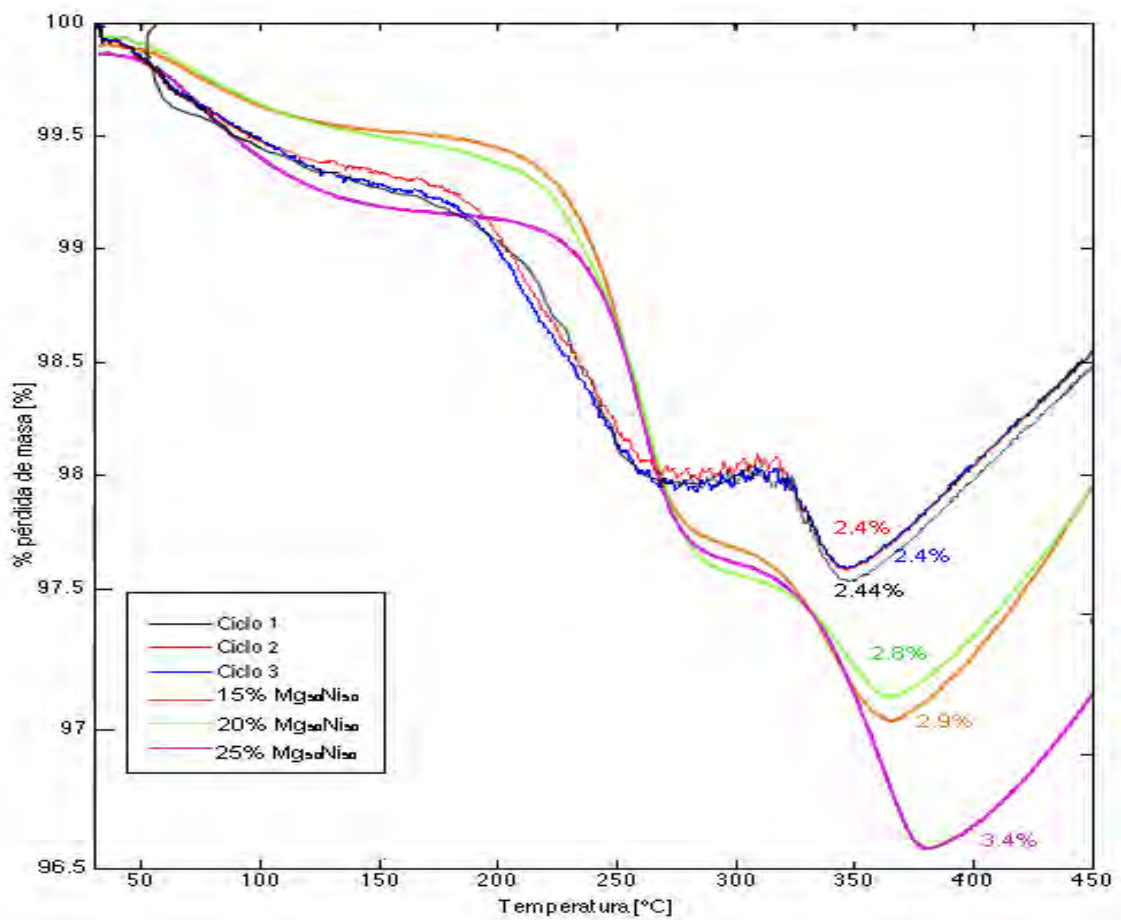


Figura 35. Curva termogravimétrica del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co, luego de cada ciclo absorción-desorción de hidrógeno y desorción de los compósitos 2Mg-0.5-0.5Co_(nc) + y% Mg₅₀Ni_{50(am)} reportados por Martínez [35].

En comparación a C. Martínez [34], la cual reportó que el sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co (AM en SPEX), logra una absorción de 3,6% y 1,2% p/p de H, para el estado amorfo y nanocristalino,

respectivamente. Se logró, entonces, una mejora significativa para el estado nanocristalino del sistema en análisis, cuantificada en un 100.3%. Infiriendo que al realizar el aleado mecánico en un equipo planetario, se puede obtener un compuesto nanocristalino con mejoras de absorción de hidrógeno, que al realizarlo en SPEX, bajo la condiciones señaladas por Martínez.

Por otro lado, el comportamiento termogravimétrico del compuesto, es semejante al reportado por C. Martínez, para el compuesto $2\text{Mg}-0.5\text{Ni}-0.5\text{Co}_{(\text{nc})} + y\% \text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50(\text{am})}$ [35], ver Figura 35, a pesar de que en este trabajo no se incorporó tal amorfo al sistema en estudio, las condiciones de amorfización de ambos estudios, pudieron ser similares de manera energética, lo que implicó probablemente en la semejanza en la conducta termogravimétrica.

Tabla 11. Temperaturas de inicio de desorción para los distintos ciclos.

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Temperaturas inicio de desorción [°C]	174	176	179

En la Tabla 11, se presentan las temperaturas de inicio de desorción para los distintos ciclos, se observa un aumento de temperatura a medida que aumenta el número de ciclo, de igual modo el trío de ciclos poseen temperaturas de inicio de desorción que rodean los 176°C. Estas temperaturas son menores a las observadas por Selvam (267°C-287°C), Guzmán (186°C) y Martínez (255°C), lo cual representa una mejora en este ámbito.

5. CONCLUSIONES.

- Es posible obtener una aleación nanocristalina del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co a través de AM de una mezcla estequiométrica de polvos de Ni, Co y granallas de Mg, utilizando un molino planetario, modelo Retsch PM100, utilizando una relación bolas-polvo 6:1 y tiempo de molienda/descanso de 1h/1h.
- La evolución de fases de los tiempos de molienda efectuados mediante AM, revelan que se consiguió la cristalización del intermetálico Mg_2Ni .
- El tiempo requerido para obtener una aleación nanocristalina del compuesto 2Mg-0.5Ni-0.5Co evaluada mediante DRX, bajo las condiciones ensayadas, se encuentra entre 50 -100 h. Contemplando que a mayores horas de molienda el sistema se encontraba levemente más cristalino.
- Mediante el método de Scherrer, se logró determinar el tamaño de cristalita de Mg_2Ni , observando un refinamiento de este, en un 5.7%, a mayores horas de molienda. Por tanto, a medida que aumenta el tiempo de molienda el ancho medio de los perfiles de difracción aumenta, debido a la disminución del tamaño del grano.
- La microdeformación aumenta en función del tiempo de molienda, atribuido al incremento de las fallas de apilamiento.
- A través del método de Rietveld, se logró obtener los parámetros de red para el Mg_2Ni . Observando que a medida que aumentan las horas de molienda existe un estiramiento en el eje z, debido a las múltiples colisiones y choques producidos durante la molienda, por tanto la red estructural del intermetálico se deforma.
- En comparación con lo estipulado por C. Martínez base al mismo sistema, pero cuyo AM fue realizado en SPEX, se deduce que la ausencia de remoción mecánica durante la molienda en esta investigación, se debe a características propias del molino utilizado.

- El análisis DSC de las muestras, expone un evento exotérmico el cual oscila entre 350.09 y 351.05 °C, para las 50 y 100 h de molienda efectiva en el compósito, respectivamente. Mediante análisis DRX se identificó el fenómeno como la cristalización del intermetálico Mg_2Co .
- La temperatura del evento exotérmico observado para la cristalización del intermetálico Mg_2Co , presenta un leve incremento en relación a las horas de molienda efectiva realizadas, para los compósitos sometidos a 50 y 100 h de molienda.
- En comparación a lo informado por C. Martínez, existe una disminución en las energías de activación y temperaturas de cristalización del Mg_2Co . Fenómeno atribuido a que se obtuvo un compósito más cristalino que el reportado y el tipo de molino utilizado para esta investigación (molino de mediana energía).
- Utilizando el método de Cohen se logró obtener los parámetros de red de los intermetálicos que intervienen en el sistema, expuesto a análisis térmico, observando la disminución del parámetro de red del intermetálico Mg_2Ni , atribuido a que el Co ocupa los sitios de Ni en la red Mg_2Ni .
- Se efectuó el ciclado de hidruración en la cámara PDSC, bajo un flujo de $H_2 - Ar$ (con un 4% H_2 y un 96% de Ar), cuyas condiciones de hidruración consistieron: para la rampa de calentamiento cuya velocidad fue de 10 °C/min, hasta los 450°C y para la rampa de enfriamiento con una velocidad de 5 °C/min hasta los 20°C. Analizando tres ciclos continuos: en el primer ciclo a una temperatura de 362.3°C ocurre la desorción del hidrógeno; y en los ciclos 2 y 3 a los 202.3°C la hidruración de la muestra, además revelando la oxidación del Mg, al final de los últimos ciclos acotados.
- A través de la utilización del método de Cohen, se calcularon los parámetros de red de los intermetálicos Mg_2Co y Mg_2Ni , durante cada ciclado, observando el aumento de estos, a medida que aumenta el número de ciclos de hidruración. Esto se debe a la incorporación de hidrógeno y la oxidación del Mg en los últimos ciclos analizados.

- Se estudió la deshidruración para cada ciclo efectuado, se contemplan diferencias de los procesos de desorción para cada uno de ellos. Lo cual se resume de la siguiente manera:

Primer Ciclo: ocurre en tres etapas, la primera se asocia a la cristalización de los hidruros Mg_2NiH_4 (cúbico) y MgH_2 , la segunda a la cristalización y desorción de los hidruros, acotados y a la cristalización del hidruro Mg_2NiH_5 y finalmente la última etapa está dada por una incompleta desorción del Mg_2NiH_5 .

Segundo Ciclo: ocurre en seis etapas, la primera etapa está dada por la cristalización del hidruro Mg_2NiH_4 (cúbico), en la segunda etapa decrece el grano de este, en una tercera parte el hidruro estable Mg_2Ni-H_x se transforma en inestable, en una cuarta etapa el proceso es inverso y cristaliza el hidruro Mg_2NiH_5 , en la quinta etapa el hidruro empieza su desorción, hasta finalmente los 450°C que completa tal proceso, mostrando óxidos que influirán en el aumento de masa del sistema.

Tercer Ciclo: ocurre en tres etapas, en la primera etapa crece el grano del hidruro Mg_2NiH_4 y cristaliza Mg_2NiH_5 , en la segunda etapa se inicia el proceso de desorción de los hidruros acotados, finalmente en la última etapa, se logra una casi completa desorción del hidruro Mg_2NiH_5 , mostrando presencia de óxido.

- Bajo análisis termogravimétrico, se determinó la pérdida de masa de cada ciclo de absorción-desorción. Tal pérdida representa el hidrógeno absorbido en cada ciclo. El máximo se obtuvo para el primer ciclo con un 2.44%, a medida que se aumenta el número de ciclos disminuye la cantidad absorbida de hidrógeno, en parte por la incompleta desorción del hidruro y el aumento de masa por la oxidación del Mg.
- Se calculó la temperatura de inicio de desorción para cada ciclo, la cual ronda en 176°C para el trío de ciclos estudiados. Representando una disminución en comparación a otras investigaciones del mismo campo.

REFERENCIAS.

- [1] J. Linares y B. Yolanda, *El hidrógeno y la energía*, Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI (2007).
- [2] Danny Guzmán, *Estudio de la Fabricación y Comportamiento frente a la hidrogenación de aleaciones Mg-Ni*, Santiago, Chile, 2008.
- [3] Carola Martínez, *Estudio del Comportamiento del compuesto $Mg_2Ni_{1-x}Co_x + Mg_{50}Ni_{50(am)}$ frente al proceso de hidruración*, Santiago, Chile, 2012.
- [4] J. S. Benjamín, *Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying*, Metallurgical Transactions 1 (1970) 2943-2951.
- [5] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Primera Edición, Marcell Dekker, USA, 2004.
- [6] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
- [7] G. Alcalde, C. Fúnez, G. Manjavacas, J.J. Martín, B. Nieto, F. Romero-Nieva, M. Sánchez, G. Urbano, *El futuro de los sistemas de Hidrógeno y Pilas de combustible*, Centro Nacional de Hidrógeno, Puertollano (Ciudad Real).
- [8] A. García-Conde, *Hacia la economía del Hidrógeno*, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, España (2004).
- [9] Raymond Chang, *Química General*, Séptima Edición, 843-845.
- [10] H. A. Peretti, A. Visintin, H.L. Corso, A. Bonesi y W. E. Triaca, *Microestructura y comportamiento en la absorción de hidrógeno por vía gaseosa y electroquímica de $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Mn_{0.66}V_{0.46}Ni_{1.1}$* , Agosto 2000, 1113-1120.
- [11] L. Z. Sáenz Zaitegui, *Desarrollo de Nuevos Materiales de Carbono Dopados con Níquel para el almacenamiento de Hidrógeno*, 2009.
- [12] J. J. Reilly, R. H. Winswall, *Reaction hydrogen with alloys magnesium and nickel and formation of Mg_2NiH_4* , Inorganic Chemicals 7 (1968) 2254-2256.
- [13] G. Urretavizcaya, G. García, D. Serafini y G. Meyer, *Aleaciones de Mg-Ni para Almacenamiento de Hidrógeno obtenidas por Aleado Mecánico*, Jornadas SAM 2000 –IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, Agosto de 2000, 1121-1128.

- [14] Hao Niu, Derek O. Northwood, *Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg₂Ni electrodes*, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 69-77.
- [15] S. A. Maximov Gajardo, *Análisis Calorimétrico y de Difracción de Rayos X de Aleaciones base Cobre, Obtenidas por Aleado Mecánico*, Santiago, Chile, 2008.
- [16] G. Estay, *Síntesis y caracterización, mediante aleación mecánica, del sistema formador de hidruros Mg₂Ni_{1-x}Co_x*, Santiago, Chile, 2009.
- [17] A.A. Nayeb-Hashemi y J.B. Clark, *The Mg-Ni (Magnesium-Nickel) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol.6 No.3, 1985.
- [18] A.A. Nayeb-Hashemi y J.B. Clark, *The Co-Mg (Cobalt-Magnesium) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol.8 No.4, 1987.
- [19] R. Jerez, *Obtención de compositos metaestables del sistema Mg-Co-Cu, para almacenamiento de Hidrógeno*, Santiago, Chile, 2013.
- [20] C. Aguilar, J. Marín, S. Ordóñez, D. Celentano, F. Castro y V. Martínez, *Estudio estructural de polvos Cu-Cr aleados mecánicamente*, Revista de Metalurgia 42 (5), Santiago, Chile, 2006.
- [21] A. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, April 1992, 115-186.
- [22] B. Pruneda, *Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇*, Santiago, Chile, 2012.
- [23] J. Rodríguez-Carbajal, *An introduction to the program Fullprof 2000*, July 2001.
- [24] M. Ramón, *Introducción al Método Rietveld*, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Septiembre 2007.
- [25] E. Pannunzio-Miner, M. Villegas y R. Carbonio, *Análisis cuantitativo de las fases presentes en cemento portland y clinker por medio de análisis Rietveld de patrones de difracción de rayos X de polvos*, Curicó, Chile, 2002.
- [26] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition 1956.
- [27] K. Asano, Y. Yamazaki y Y. Iijima, *Hydrogenation and Dehydrogenation Behavior of LaNi_{5-x}Co_x (x=0,0.25,2) Alloys Studied by Pressure Differential Scanning Calorimetry*, The Japan Institute of Metals, Japan, 2002.
- [28] TA Instruments, *DSC 2920 CE Differential Scanning Calorimeter Operator's Manual*, 1998.
- [29] E. Ruiz, C. Edil, F. Velsco y J. Torralba, *Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos*, Revista de metalurgia, España, Madrid, 2000.

- [30] W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, Third Edition 1986, 299- 358.
- [31] Sigma-Aldrich, *Plas-Labs basic glove box Operator's Manual*, 1994.
- [32] T.A. Instruments, *SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA Operator's Manual*, 1998.
- [33] P. Hijort, A. Krozer, B. Kasemo, *Hydrogen sorption kinetics in partly oxidized Mg films*, *Journal of Alloys and Compound* 237, 1996, 74-80.
- [34] C. Martínez, *Estudio del Comportamiento del compuesto $Mg_2Ni_{1-x}Co_x + Mg_{50}Ni_{50(am)}$ frente al proceso de hidruración*, Santiago, Chile, 2012, capítulo 4.2.2, página 66.
- [35] C. Martínez, *Estudio del Comportamiento del compuesto $Mg_2Ni_{1-x}Co_x + Mg_{50}Ni_{50(am)}$ frente al proceso de hidruración*, Santiago, Chile, 2012, capítulo 4.3.3.2, página 104, Figura 4 (b).
- [36] C. Martínez, *Estudio del Comportamiento del compuesto $Mg_2Ni_{1-x}Co_x + Mg_{50}Ni_{50(am)}$ frente al proceso de hidruración*, Santiago, Chile, 2012, capítulo 4.2.3, página 76.
- [37] Retsch, *Instrucciones de servicio para molino de bolas Modelo PM100 / PM200*, Alemania, 2014.

ANEXOS.

A1. Archivo .PCR empleado en el refinamiento del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 50 h de molienda.

```
COMM Mg2Co
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      1.396
! Files => DAT-file: MgNiCo50.dat, PCR-file: Mg2Ni-copia
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor
Opt Aut
  0  5  1 30  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
0  1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  4  0  0 -3 10 -1  1  1  4  1  0
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim
Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
  1.540600 1.544400 0.49600 50.000 8.5000 0.7998 3.5000 50.00
0.0000 0.5000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax
PSD Sent0
  6 0.30 0.70 0.70 0.70 0.70 10.1200 0.020006 80.0000
0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  10.2311 118.6981 141.00
  11.6952 107.1826 151.00
  13.2221 99.4934 161.00
  15.1778 95.0434 171.00
  17.6354 85.9236 181.00
  18.7231 72.9832 191.00
  21.9326 77.3833 201.00
  22.9052 77.1802 211.00
  24.8012 77.8220 241.00
  27.0079 72.6191 251.00
  28.8799 70.3187 261.00
  31.3228 71.8996 271.00
  33.0379 83.2737 281.00
  34.5439 98.2521 291.00
  38.1960 132.2952 301.00
  41.4581 118.7107 311.00
  42.8281 150.5104 321.00
  46.6241 113.7681 331.00
  48.8621 103.9339 341.00
  51.2048 92.9023 351.00
  54.1359 67.9946 361.00
  57.0850 76.0982 371.00
  59.7581 73.4304 381.00
  62.1425 77.6293 391.00
```

```

        64.1400      70.0819      401.00
        66.6208      69.2708      411.00
        69.3922      77.9520      421.00
        73.7490      71.4587      431.00
        76.5832      73.2225      441.00
        79.8812      71.4375      451.00
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
      100.00      125.00
!
!
      45      !Number of refined parameters
!
! Zero      Code      SyCos      Code      SySin      Code      Lambda      Code MORE
->Patt# 1
      0.02308      21.0      0.00000      0.0      0.00000      0.0      0.000000      0.00      0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1:
5.97
!-----
-----
Mg2Ni
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr
More
      4      0      0      0.0      0.0      1.0      0      0      0      0      0      10331.960      0      5      0
!
P 62 2 2      <--Space group symbol
!Atom      Typ      X      Y      Z      Biso      Occ      In Fin N_t
Spc /Codes
Mg1      MG      0.50000      0.00000      0.11659      3.93655      1.00000      0      0      0
0
      0.00      0.00      91.00      101.00      0.00
Mg2      MG      0.16200      0.32379      0.00000      -2.35316      1.00000      0      0      0
0
      0.00      0.00      0.00      111.00      0.00
Ni1      NI      0.00000      0.00000      0.50000      0.64028      0.50000      0      0      0
0
      0.00      0.00      0.00      121.00      0.00
Ni2      NI      0.50000      0.00000      0.50000      -0.39892      0.50000      0      0      0
0
      0.00      0.00      0.00      131.00      0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shapel      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-
Model
      0.30983E-03      0.79769      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      0
      11.00000      81.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!
!      U      V      W      X      Y      GauSiz
LorSiz Size-Model
      5.876806      -3.008881      0.714296      0.000000      0.000000      0.000000
0.000000      0
      70.200      60.200      50.200      0.000      0.000      0.000
0.000

```

```

!      a          b          c          alpha          beta          gamma
#Cell Info
  5.220331    5.220331    13.351206    90.000000    90.000000    120.000000
  31.000000    31.000000    41.000000     0.000000     0.000000     31.000000
!  Pref1      Pref2          Asy1      Asy2          Asy3          Asy4
  0.000000    0.000000    0.23813    0.02345    -0.52050    0.000000
  0.00         0.00     231.00     0.00     221.00     0.00
!  2Th1/TOF1      2Th2/TOF2  Pattern # 1
  25.000         80.000         1

```

A2. Archivo .PCR empleado en el refinamiento del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co con 100 h de molienda.

```

COMM Mg2Co
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      1.935
! Files => DAT-file: MgNiCo100.dat, PCR-file: mg2ni
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor
Opt Aut
  0  5  1  31  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
0  0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  4  0  0  -3  10  1  1  0  0  0  0
!
! Lambda1 Lambda2      Ratio      Bkpos      Wdt      Cthm      muR      AsyLim
Rpolarz  2nd-muR -> Patt# 1
  1.540600 1.544400  0.49600    50.000    8.5000    0.7998    0.0000    50.00
0.0000  0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl      Thmin      Step      Thmax
PSD Sent0
  6  0.30  0.70  0.70  0.70  0.70    10.1200    0.020006    80.0000
0.000  0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev)      Background      for Pattern# 1
  10.2211      113.1358      0.00
  12.4905      100.9731      0.00
  14.7160      93.2331      0.00
  16.8389      96.5502      0.00
  18.5959      95.4445      0.00
  21.9107      96.5502      0.00
  22.8477      86.5989      0.00
  25.1025      81.0703      0.00
  27.4451      73.3304      0.00
  29.5695      72.2247      0.00
  31.5461      74.4361      0.00
  33.3031      83.2818      0.00
  35.7482      106.5016     0.00
  38.2035      134.1442     0.00
  41.7321      131.9328     0.00
  42.7423      129.7214     0.00

```

```

46.8960      107.6072      0.00
49.1215      97.6559      0.00
50.9956      89.9160      0.00
53.4261      78.8589      0.00
55.9458      82.1760      0.00
58.8155      92.1274      0.00
61.7877      91.0217      0.00
64.1406      89.9160      0.00
65.7218      91.0217      0.00
67.8302      77.7532      0.00
70.7877      79.9646      0.00
73.5842      86.5989      0.00
75.7365      92.1274      0.00
77.5520      78.8589      0.00
79.8799      76.6475      0.00
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
      100.00      125.00
!
!
      8      !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE
->Patt# 1
      0.06974 21.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1:
26.42
!-----
Mg2Ni
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr
More
      4 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 10331.960 0 5 0
!
P 62 2 2 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t
Spc /Codes
Mg1 MG 0.50000 0.00000 0.11870 1.00000 1.00000 0 0 0
0
0.00 0.00 0.00 161.00 191.00
Mg2 MG 0.16200 0.32400 0.00000 1.00000 1.00000 0 0 0
0
0.00 0.00 0.00 171.00 201.00
Ni1 NI 0.00000 0.00000 0.50000 1.00000 0.50000 0 0 0
0
0.00 0.00 0.00 181.00 211.00
Ni2 NI 0.50000 0.00000 0.50000 1.00000 0.50000 0 0 0
0
0.00 0.00 0.00 181.00 211.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shapel Bov Str1 Str2 Str3 Strain-
Model

```

```

0.33917E-04  0.53493  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
11.00000  81.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz
LorSiz Size-Model
2.147991 -0.800689  0.352776  0.000000  0.000000  0.000000
0.000000  0
70.200  60.200  50.200  0.000  0.000  0.000
0.000
!      a      b      c      alpha      beta      gamma
#Cell Info
5.216037  5.216037  13.335825  90.000000  90.000000  120.000000
31.00000  31.00000  41.00000  0.00000  0.00000  31.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000  0.00000 -0.00810  0.02345  0.00000  0.00000
0.00  0.00  231.00  0.00  221.00  0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
25.000  80.000  1

```

A3. Reacción del magnesio con el aluminio del crisol, para temperaturas superiores a 450°C, en análisis térmico por DSC.

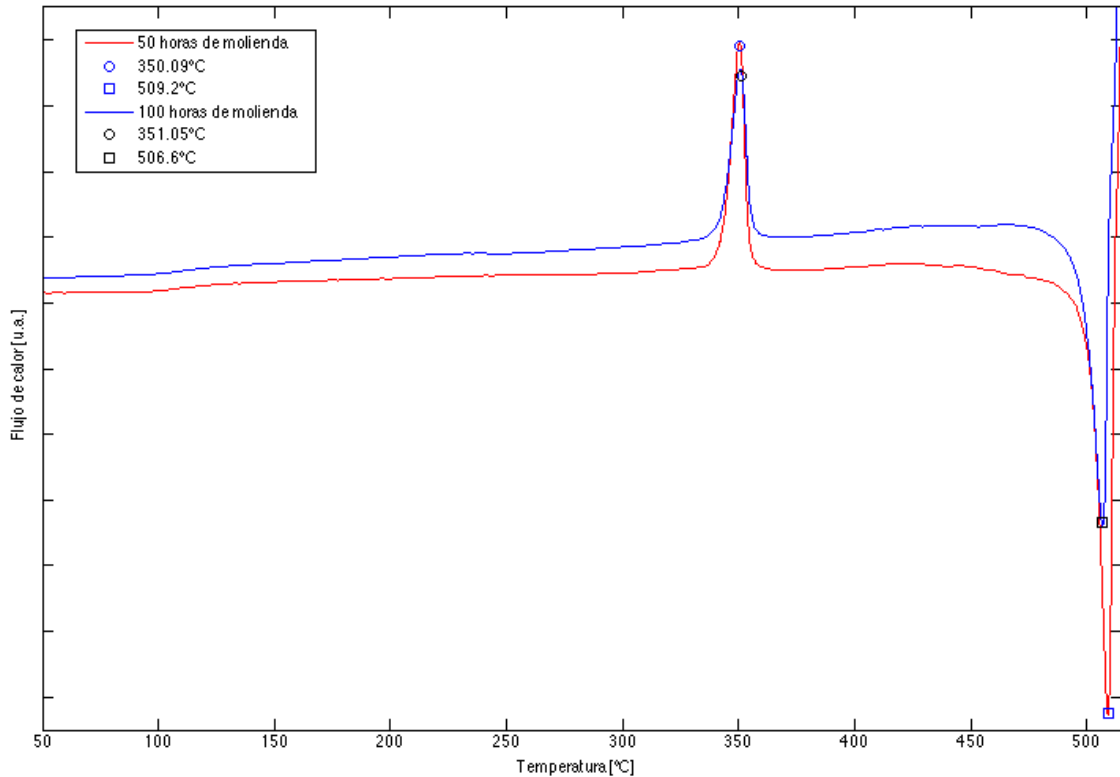


Figura 36. Curva calorimétrica del sistema 2Mg-0.5Ni-0.5Co para 50 y 100 h de molienda.

En la Figura 35, se evidencian: un punto exotérmico correspondiente a la cristalización del intermetálico Mg_2Co , en 350.09 y 351.05 °C para 50 y 100 horas de molienda respectivamente, pasado los 450°C se evidencia un evento endotérmico asociado típicamente a la reacción del magnesio que posee el compuesto con el aluminio que conforma el crisol, cuyo punto endotérmico es de 509.2 y 506.6°C para 50 y 100 horas de molienda, con una energía de activación calculada 40.91 y 49.48 J/g respectivamente. En comparación a lo presentado por C. Martínez, en su tesis doctoral [3], el mismo compuesto cuya amorfización fue realizado en SPEX, a los 500°C sólo se visualizaba un leve decrecimiento inicial, atribuido a la reacción del magnesio con el aluminio, lo cual no concuerda con lo presentado en este trabajo, pues en este caso en particular se encuentra unos 50°C debajo de lo anteriormente acotado, además de presentar una declinación mayor y más rápida. Tal fenomenología puede ser explicada por la diferencias energéticas que implica la utilización de molinos de alta y mediana energía. Por tanto no se recomienda para esta investigación, realizar análisis térmicos (DSC o TG), que sobrepasen los 450°C, con el objeto de minimizar contribuciones externas, que alteren el objetivo de análisis.