

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**OBTENCIÓN DE COMPOSITOS METAESTABLES DEL SISTEMA
Mg-Co-Cu, PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.**

Rubén Alfredo Jerez Mella

Santiago – Chile

2013

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**OBTENCIÓN DE COMPOSITOS METAESTABLES DEL SISTEMA
Mg-Co-Cu, PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.**

Rubén Alfredo Jerez Mella

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 título de Ingeniero Físico

Santiago – Chile

2013

© **Rubén Alfredo Jerez Mella.**

Se autoriza la reproducción parcial o total de esta obra, con fines académicos, por cualquier forma, medio o procedimiento, siempre y cuando se incluya la cita bibliográfica del documento.

**OBTENCIÓN DE COMPOSITOS METAESTABLES DEL SISTEMA Mg-Co-Cu,
PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

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, Dr. Ricardo Ávila, y Dr. Christian Romero.

Dr. Álvaro San Martín Ulloa.

Dr. Ricardo E. Ávila Bahamondes.

Dr. Christian P. Romero Vieyra.

Profesor Guía: Dr. Daniel O. Serafini.

Directora de Departamento: Dra. Yolanda Vargas Hernández.

Agradecimientos

“Gracias a todos los que me han acompañado en este camino a través de todos estos años, en especial a Dios, mi familia, mis amigos, mis compañeros de carrera y de laboratorio, y a los profesores que despertaron en mí el verdadero entusiasmo por esta carrera.”

El entrenamiento no es nada, la voluntad lo es TODO, la voluntad de pelear.

Nos vemos colegas

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
1.- INTRODUCCIÓN.....	2
1.1.- El Hidrógeno como fuente de energía.....	3
1.2.- Limitantes del uso de Hidrógeno como energía, en la actualidad.	4
1.3.- Posible solución de almacenamiento en compuestos intermetálicos.	4
1.4.- Formadores de hidruros en base a Magnesio.....	7
1.5.- Aleado Mecánico como método de obtención de fase metaestable.....	11
1.6.- Cobre como catalizador de la fase Mg_2Co	12
2.- OBJETIVOS.....	13
2.1.- Objetivo General.....	13
2.2.- Objetivos Específicos.	13
3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	14
3.1.- Método de obtención de las muestras.....	16
3.1.1.- Composición de la muestra.....	16
3.1.2.- Elaboración de muestras en Atmósfera de control.....	17
3.1.3.- Proceso de Aleado Mecánico.....	18
3.2.- Métodos de Análisis.	20
3.2.1.- Análisis por Difracción de Rayos X.	20
3.2.1.1.- Difracción de Rayos X por Polvos.....	21
3.2.1.2.- Equipo utilizado.....	23
3.2.1.3.- Lectura de la Muestra.	25
3.2.2.- Análisis por Tratamiento Térmico.....	26

3.2.2.1.- Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).....	27
3.2.2.2.- Equipo Utilizado y funcionamiento del DSC.....	30
3.2.2.3.- Lectura de la Muestra.	34
3.2.3.- Análisis de Estructuras.....	34
4.- Resultados y análisis.	36
4.1.- Amorfización de las Muestras para distintos tiempo de molienda.	36
4.2.- Estudio de la cristalización y obtención de fases en la muestra.	38
4.2.1.- X=1, correspondiente a Mg ₂ Co.	39
4.2.2.- X=0,95, correspondiente a Mg ₂ Co _{0,95} Cu _{0,05}	43
4.2.3.- X=0,9, correspondiente a Mg ₂ Co _{0,9} Cu _{0,1}	46
4.2.4.- X=0,8, correspondiente a Mg ₂ Co _{0,8} Cu _{0,2}	49
4.2.5.- X=0,7, correspondiente a Mg ₂ Co _{0,7} Cu _{0,3}	52
4.2.6.- X=0,6, correspondiente a Mg ₂ Co _{0,6} Cu _{0,4}	55
4.2.7.- X=0,5, correspondiente a Mg ₂ Co _{0,5} Cu _{0,5}	58
4.2.8.- X=0,2, correspondiente a Mg ₂ Co _{0,2} Cu _{0,8}	62
4.2.9.- X=0, correspondiente a Mg ₂ Cu.	66
4.3.- Evolución de la cristalización de Mg ₂ Co, según la estequiometria usada.	68
4.4.- Evolución de la estabilidad metaestable del Mg ₂ Co, según la estequiometria usada.	70
4.5.- Estudio del parámetro de red del Mg ₂ Co.....	72
4.6.- Evolución de la cristalización de Mg ₂ Cu, según la estequiometria usada.	74
4.7.- Evolución de la estabilidad del Mg ₂ Cu, según la estequiometria usada.	76

4.8.- Estudio de los parámetros de red del Mg_2Cu y su volumen de celda....	77
Conclusiones.	79
Bibliografía.....	81
Anexos.....	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Distintos tipos de almacenamiento de Hidrógeno.	6
Tabla 2: Intermetálicos formadores de hidruros.....	7
Tabla 3: Algunos intermetálicos base Mg formadores de Hidruros.....	8
Tabla 4. Composición de las muestras a razón de la variable X.	16
Tabla 5: Parámetro Reticular calculado, según composición. Parámetro indexado 11,430 [Å].	72
Tabla 6: Parámetros Reticulares calculados, según composición. Parámetros indexados a=9,07 [Å], b=18,24 [Å], y c=5,28 [Å].	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1: Diagrama de fase de equilibrio del sistema Mg-Co.....	10
Fig. 2: Cuadro de resumen del procedimiento experimental.....	15
Fig. 3: Cámara de guantes utilizada.	17
Fig. 4: Tipos de difractogramas para sólidos cristalinos, sólidos amorfos, líquidos, y gases monoatómicos (21).....	22
Fig. 5: Equipo Shimadzu LabX XRD 6000.	23
Fig. 6: Esquema de la geometría Bragg-Brentano.....	24
Fig. 7: Fenómenos posibles de observar en una curva DSC.....	28
Fig. 8: (a) DSC de Flujo de Calor. (b) DSC de Potencia Compensada.....	29
Fig. 9: DSC-2920 de TA Instruments.	30
Fig. 10: Diagrama de la celda utilizada en este trabajo, del tipo de Flujo de Calor.	32
Fig. 11: Muestra obtenida con valor X=0,95, con moliendas de 55 y 100 horas, sin tratamiento térmico.....	36

Fig. 12: Muestra obtenida con valor $X=0,9$, con moliendas de 55 y 100 horas, sin tratamiento térmico.....	37
Fig. 13: Curva DSC para composición $X=1$, con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	39
Fig. 14: Difractogramas para composición correspondiente a $X=1$, sin tratamiento térmico, y luego de análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.....	40
Fig. 15: Difractogramas para composición correspondiente a $X=1$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de evento exotérmico 483°C y 600°C	41
Fig. 16: Curva DSC para composición $X=0,95$, con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	43
Fig. 17: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,95$, sin tratamiento térmico, y luego de análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.....	44
Fig. 18: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,95$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	45
Fig. 19: Curva DSC para composición $X=0,9$, con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	46
Fig. 20: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,9$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.....	47
Fig. 21: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,9$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	48
Fig. 22: Curva DSC para composición $X=0,8$, con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	49
Fig. 23: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,8$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.....	50

Fig. 24: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,8$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	51
Fig. 25: Curva DSC para composición $X=0,7$, con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	52
Fig. 26: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,7$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.....	53
Fig. 27: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,7$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	54
Fig. 28: Curva DSC para composición $X=0,6$, con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	55
Fig. 29: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,6$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.....	56
Fig. 30: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,6$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	57
Fig. 31: Curva DSC para composición $X=0,5$, con un calentamiento lineal de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	58
Fig. 32: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,5$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.....	59
Fig. 33: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,5$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	60
Fig. 34: Curva DSC para composición $X=0,2$, con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C	62
Fig. 35: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,2$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.....	63

Fig. 36: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,2$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C .	64
Fig. 37: Curva DSC para composición $X=0$, con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C .	66
Fig. 38: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las los 600°C .	67
Fig. 39: Evolución de la temperatura de cristalización de Mg_2Co , según estequiometría usada.	69
Fig. 40: Representación de las temperaturas de cristalización, temperatura de atenuación y rango de estabilidad metaestable del Mg_2Co .	70
Fig. 41: Parámetro reticular estimado para cada composición.	73
Fig. 42: Evolución de la temperatura de cristalización de Mg_2Cu , según estequiometría usada.	74
Fig. 43: Representación de las temperaturas de cristalización, temperatura de atenuación y rango de estabilidad del Mg_2Cu .	76
Fig. 44: Volúmenes de celda estimados a partir de los parámetros reticulares calculados, para Mg_2Cu .	78

RESUMEN

En la actualidad ha surgido la búsqueda de compuestos que posean la característica de ser almacenadores de hidrógeno de alta capacidad, además de tener una gran estabilidad a las condiciones ambientales en las cuales se desea emplearlos, con la finalidad de utilizar el hidrógeno almacenado como fuente de energía.

A partir de esta búsqueda se planteó la exploración del compuesto metaestable Mg_2Co que puede absorber hidrógeno, formando el hidruro Mg_2CoH_5 reversiblemente, con una alta capacidad de almacenamiento (4,5% peso H_2) (1). Este compuesto al ser metaestable es muy difícil de obtener por los métodos convencionales de fusión y solidificación, y su rango de estabilidad es limitado.

Se logró a través de molienda mecánica obtener compósitos metaestables en el sistema Mg-Co-Cu estudiando la variación de la temperatura de obtención, y se observó el rango de estabilidad metaestable del Mg_2Co . Lo anterior fue establecido, ya que estudios indicaban que la utilización de un tercer elemento en el sistema produciría variaciones tanto en la estabilidad como en la temperatura de obtención del compuesto (2). La utilización de Cobre como tercer elemento se adoptó ya que posee características físicas similares a las del Co, tales como radio atómico ($r_{Cu}=0,128$ [nm], $r_{Co}=0,125$ [nm]), electronegatividad (1,9 para Cu y 1,88 para Co), y masa atómica ($m_{Cu}= 63,53$ [u], $m_{Co}=58,93$ [u]). Además el Cu ostenta cualidades catalíticas deseables (3).

El cometido anterior se alcanzó realizando una sustitución de cantidades estequiométricas de Co y Cu, bajo condiciones energéticas fijas con una razón de bolas-polvo de 10:1.

Las muestras fueron caracterizadas a través de difracción de rayos x y análisis DSC.

1.- INTRODUCCIÓN.

La energía ha desempeñado un rol fundamental en el desarrollo humano, económico, y de bienestar de las sociedades. Por ejemplo, la leña, el viento y petróleo se han utilizado desde siempre como combustibles, y fuente de energía.

La sociedad moderna usa cada vez más energía para la industria, los servicios, el consumo doméstico y transporte (4). Este es el caso especialmente del petróleo, que ha llegado a ser el producto primario principal del comercio mundial, y parte del crecimiento económico se relaciona con su precio [A1].

Sin embargo, ni el petróleo ni ninguno de los otros combustibles fósiles, como el carbón mineral y el gas natural, son recursos ilimitados. El efecto combinado de la demanda creciente y los recursos que se agotan exige controlar de cerca la situación energética, ya que la excesiva dependencia y sobre explotación de los mismos tiene graves implicancias medio ambientales (5).

Es precisamente en este momento cuando más energía se consume, se produce y transforma, que el aumento en las emisiones de gases con efecto invernadero es prioritario en la agenda internacional, por lo que es preciso realizar el fomento de nuevas fuentes de energía sin provocar un impacto negativo en la economía y el medio ambiente (5).

Dentro de estas nuevas fuentes de energía renovables se encuentra el Hidrógeno, que ha sido incluido en el programa Quickstart perteneciente a la Iniciativa Europea para el Crecimiento, cuyo objetivo es fomentar la competitividad de la UE e impulsar el crecimiento económico (6), ya que presenta una serie de características que lo hacen llamar la energía del futuro.

1.1.- El Hidrógeno como fuente de energía.

El Hidrógeno como fuente de energía renovable, tiene como principales características:

- Es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza, sin embargo no se encuentra en estado libre.
- Su combustión produce prácticamente nula emisión de agentes contaminantes. Del resultado de su proceso de combustión se obtiene H₂O.
- Tiene un alto poder calorífico alrededor de 120 [MJ/kg].

La combinación de hidrógeno y electricidad ofrece una posibilidad prometedora de lograr un futuro sin emisiones contaminantes basado en fuentes energéticas sostenibles. Ni el hidrógeno ni la electricidad son fuentes primarias de energía (como el carbón o el gas), pero sirven para transportar la energía. En conjunto, son capaces de ofrecer una vía para lograr la transición gradual de una economía basada en los combustibles fósiles hacia un futuro energético prácticamente sin carbono. El hidrógeno puede quemarse para proporcionar calor, hacer funcionar turbinas, o bien emplearse en motores de combustión interna para la producción de fuerza motriz o energía eléctrica. Sin embargo, las pilas de combustible ofrecen un uso más eficaz del hidrógeno, ya que la utilización de esta nueva tecnología permite la interconversión del hidrógeno y la electricidad. Todo esto facilitaría el uso creciente de fuentes de energía renovable, como la energía eólica o la solar, y de otras tecnologías eficaces de energía de combustibles fósiles con captura del dióxido de carbono (6).

1.2.- Limitantes del uso de Hidrógeno como energía, en la actualidad.

En la actualidad se están realizando estudios sobre los costes y los beneficios de las posibles formas de producción y distribución, ya sea por producción local o a través de una planta central de producción a gran escala (6). La mayor parte del hidrógeno se produce a gran escala a través de la conversión de combustible de hidrocarburos utilizando calor y vapor, así como también a través de otras técnicas como: la gasificación de hidrocarburos pesados o biomasa; electrólisis del agua utilizando electricidad en horas de baja demanda; separación del agua a través de ciclos termoquímicos empleando calor a altas temperaturas procedente de energía nuclear o solar; y producción biológica con algas o bacterias en condiciones controladas (6).

Durante muchos años, el hidrógeno se ha almacenado sin peligro en grandes unidades industriales, como los cilindros de gas comprimido y los tanques de gas licuado, pero la densificación de la molécula de hidrogeno es un proceso que requiere mucha energía y por ende encarece los costos de producción, por lo que es urgente el desarrollo de nuevas tecnologías para su almacenamiento eficiente, de entre ellas destacan los hidruros metálicos y sistemas de carbono (7).

1.3.- Posible solución de almacenamiento en compuestos intermetálicos.

Gran parte de los elementos en la naturaleza tienen la capacidad de formar hidruros de tipo molecular, salinos, e intersticiales en metales de transición, debido a la alta reactividad del Hidrógeno. Pero por otro lado, muchos de estos hidruros exhiben propiedades termodinámicas y/o cinéticas, que van en perjuicio de aplicaciones prácticas. Por Ejemplo la temperatura a la cual se alcanza una presión de equilibrio de 1 atm de hidrógeno es de 900 °C para el ZrH_2 , y para MgH_2 es alrededor de 300 °C (8).

Sin embargo, los hidruros metálicos intersticiales, presentan la ventaja de que el hidrogeno al posicionarse en los intersticios de la red metálica, al ser sometidos a determinadas temperaturas a presión atmosférica pueden liberar el hidrogeno sin deteriorar la estructura de la subred metálica, dando lugar a un proceso de secuencias cíclicas de hidruración y deshidruración (9).

Una ventaja importante que presentan estos materiales es su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno, que en comparación con otras alternativas de almacenamiento ostenta la más alta cantidad de volumen de hidrogeno almacenado por celda. Esta característica es significativa, ya que la capacidad de almacenamiento gravimétrica es alrededor de 2% en masa, respecto de la masa original de la celda. Estas características son apreciables en la Tabla 1.

Entre de los hidruros intersticiales destacan los intermetálicos, ya que presentan un orden de largo alcance lo que genera una menor autodifusión, lo cual permite en ciertos casos que la estabilidad estructural se mantenga hasta la temperatura de fusión. Estos intermetálicos son fases sólidas que contienen dos o más elementos metálicos o elementos no metálicos opcionales, cuya fase difiere de la de sus constituyentes. Algunas de las fases de materiales intermetálicos más estudiados se encuentran resumidos en la Tabla 2.

Tabla 1: Distintos tipos de almacenamiento de Hidrógeno.

Método de almacenamiento	ρ_m [H% masa]	ρ_v [kg H/m ³]	T [°C]	P [bar]	Fenómeno y observaciones
Cilindros de gas a alta presión	<2 a 10	10 a <40	25	130 a 800	Gas comprimido (H ₂ molecular) en cilindros de acero o material compuesto (de resistencia a tracción 2000 Mpa)
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	depende del tamaño	70,8	-252	1	Hidrógeno líquido (H ₂ molecular), pérdida continua de pocos % de hidrógeno por día a T _{amb.}
Hidrógeno Adsorbido	≈ 2	20	-80	100	Fisorción (H ₂ molecular) sobre materiales de gran área específica (p. ej. carbón), totalmente reversible
Absorbido en sitios intersticiales de un metal (Hidruro metálico)	≈ 2	150	25	1	Hidrógeno (H atómico) intercalado en metal anfitrión, los hidruros metálicos trabajando a Temperatura ambiente son totalmente reversibles
Compuestos complejos	<18	150	>100	1	Compuestos complejos ([AlH ₄] o [BH ₄]), desorción a temperatura elevada, absorción a altas presiones.
Metales y complejos junto con agua	<40	150	25	1	Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno, no directamente reversible

Tabla 2: Intermetálicos formadores de hidruros.

Familia	Metal	Hidruro	[H% masa]	[kg H/m ³]	P _{eq} , T
Elemental	Mg	MgH ₂	7,6	110	1 bar, 573 K
AB₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H _{6.5}	1,37	115	2 bar, 298 K
AB₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	3.01	-	10-8 bar, 323 K
AB	FeTi	FeTiH ₂	1,89	112	5 bar, 303 K
A₂B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	97	1 bar, 555 K
AB₂ (bcc)	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	2,6	-	10 bar, 313K

1.4.- Formadores de hidruros en base a Magnesio.

Dentro de la familia de hidruros metálicos intersticiales, uno de los más prometedores es el hidruro de magnesio, MgH₂, ya que posee una alta capacidad de almacenamiento de Hidrógeno en peso, (7,6 [H% masa]) (7). Además el Magnesio que es un elemento abundante, ligero con 1,4 [g/cm³] y de bajo costo, por lo que lo convierte en un candidato ideal para ser un almacenador de hidrogeno para aplicaciones tecnológicas eficientes.

El MgH₂ es un compuesto muy estable termodinámicamente con un $\Delta H = 74$ [kJ/mol], su temperatura de descomposición rodea los 580 K, muestra alta oxidación superficial, y presenta cinéticas de absorción y desorción de Hidrógeno bastante lentas, lo que obliga a elevar la temperatura para que la reacción ocurra más pronto a presiones ambientales (Ejemplo: bajo P_{atm} a 300°C, el tiempo de desorción de 4% de H₂ es de 15 min) (10). La reacción está representada por la siguiente ecuación:



1

Estudios señalan que la reducción del tamaño de grano del Mg, produce efectos de aceleración tanto en la absorción de Hidrógeno como en la desorción, ya que existe una mayor superficie libre disponible para el ingreso del Hidrogeno y además disminuye la distancia de difusión dentro del Mg, para formar MgH₂. Por otro lado las modificaciones microestructurales producidas, junto con la introducción de defectos de red, afectan la reactividad del material frente al H₂, y como consecuencia se logra una reducción en la temperatura a la cual se introduce o extrae el Hidrógeno (11).

Otro método para disminuir tanto la temperatura de desorción así como también acelerar los procesos cinéticos de absorción y desorción del MgH₂ es inestabilizando la fase mediante la adición de un metal de transición, como por ejemplo Ni, Co, y Fe (12). Formando Intermetálicos de la familia A₂B con una gran estabilidad al combinarse con el Hidrogeno, ya que cumplen con la regla de los 18 electrones, en la cual completan los 9 orbitales, alcanzando la configuración electrónica de un gas noble. La adición de un tercer elemento disminuye la capacidad de almacenamiento del MgH₂, tal como se indica en la Tabla 3, pero mejora eficientemente sus procesos cinéticos.

Tabla 3: Algunos intermetálicos base Mg formadores de Hidruros.

Hidruro	[H% masa]	P _{eq} , T
MgH ₂	7,6	1 bar, 573K
Mg ₂ FeH ₆	5,5	-
Mg ₂ CoH ₅	4,5	-
Mg ₂ NiH ₄	3,6	1 bar, 555K

Dentro de los metales de transición utilizados para desestabilizar el MgH_2 está el Cobalto, en 1989 Konstanchuk reportó la fase metaestable Mg_2Co tipo cúbica, a través de la formación del hidruro Mg_2CoH_5 y la posterior extracción de Hidrogeno de la celda (13). El Mg_2Co posee propiedades interesantes ya que absorbe Hidrógeno y forma un hidruro, Mg_2CoH_5 , el cual presenta una capacidad de almacenamiento de 4.5% en peso de hidrógeno, pero la gran dificultad es que este compuesto intermetálico no existe en la naturaleza como un compuesto de equilibrio.

En el diagrama de fase del sistema Mg-Co, Fig. 1, se aprecia una única fase de equilibrio, el MgCo_2 la cual no es formadora de hidruro, por lo que se han realizados numerosos estudios para obtener el Mg_2Co por métodos no convencionales de síntesis como el aleado mecánico. Trabajos como el de Bobet y colaboradores, hablan sobre la obtención de Mg_2Co puro (alrededor del 80% peso) por el método de aleado mecánico, con un tiempo de molienda de 50 horas y un posterior recocido durante 8 días (14).

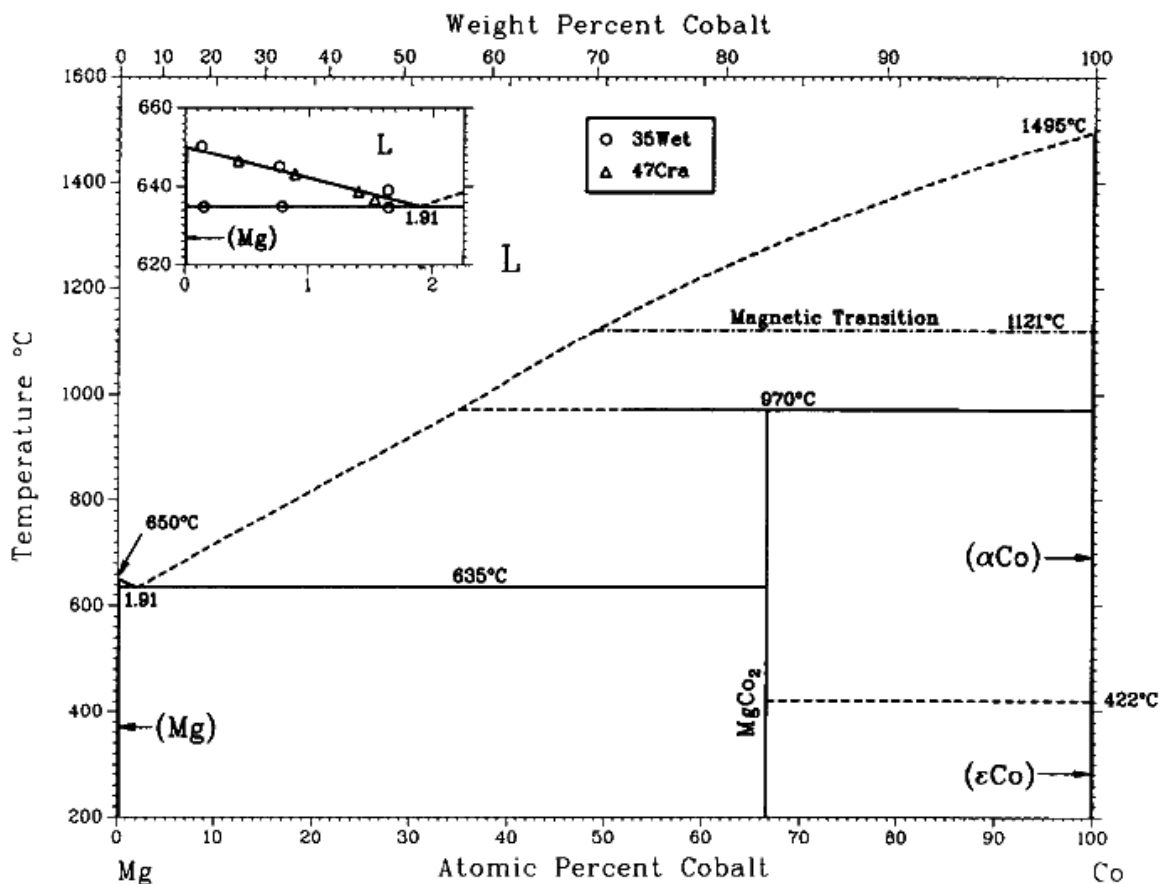
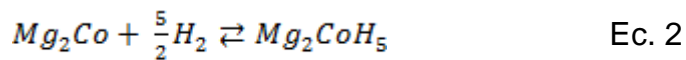


Fig. 1: Diagrama de fase de equilibrio del sistema Mg-Co.

En 2008 en el trabajo de tesis de Geraldine Estay (15), indica la obtención de la fase metaestable Mg₂Co, a través de una combinación de molienda mecánica y un posterior tratamiento térmico. La reacción se expresa en la siguiente ecuación:



Aunque la aleación mecánica ha mostrado ser un método de síntesis efectivo en la obtención del Mg_2Co , aún existen problemas con el rango de estabilidad de la fase ya que es muy limitado.

1.5.- Aleado Mecánico como método de obtención de fase metaestable.

El aleado mecánico (AM) es una técnica de obtención de polvos, que involucra la deformación, fractura, y soldadura de partículas de polvos precursores, sin la aplicación directa de calor, por la acción mecánica dentro de un molino de bolas de alta energía. Con la técnica de AM se logra sintetizar una alta variedad de fases metaestables, siendo comparable en capacidades a otras técnicas de procesamiento de no-equilibrio, como por ejemplo, la solidificación rápida (SR) (16). Sin embargo el AM presenta variadas ventajas en la síntesis de novedosas aleaciones, ya que logra la aleación de elementos normalmente inmiscibles, que por cualquier otra técnica incluyendo SR. Lo anterior se debe a que la AM es un proceso completamente en estado sólido y por lo tanto, las limitaciones impuestas por los diagramas de fase no son aplicables.

El proceso de AM comienza con la mezcla de los polvos en la proporción requerida y para sintetizar el material de interés y su posterior carga en los contenedores, junto con los medios de molienda (por lo general, bolas de acero) que son los encargados de suministrar a los polvos la energía mecánica proveniente de la agitación del molino. Esta mezcla es agitada durante el tiempo necesario para que cada partícula de polvo alcance la misma proporción de los elementos de la mezcla de polvo de partida.

Los polvos molidos luego se pueden consolidar con tratamiento térmico para obtener la microestructura y las propiedades deseadas. Así, los componentes importantes del proceso de la AM son la materia prima, tipo de molino y las

variables de proceso (relación de carga, tiempo de molienda, atmosfera de molienda, etc.) (17).

1.6.- Cobre como catalizador de la fase Mg_2Co .

El Cobre es conocido por sus características catalizadoras en muchas reacciones. Por lo que es un buen candidato para aumentar el rango de estabilidad de la fase Mg_2Co al añadirlo como tercer elemento en el proceso de AM, ya que la red cristalina de Mg_2Co es FCC al igual que la estructura cristalina del Cu, lo cual favorece la formación de un compuesto.

Aunque la difusión del Co o Cu en Mg está limitada por la gran diferencia entre los radios atómicos de Mg (0.160 [nm]), Cu y Co (0.128 [nm] y 0.125 [nm], respectivamente) (18), el aleado mecánico, al generar partículas con una microestructura muy fina, con superficies e interfaces muy reactivas y con una gran acumulación de defectos, mejoran la movilidad atómica. Lo anterior permite la difusión del soluto a lo largo de estos defectos cristalinos, posibilitando la formación de intermetálicos, esto se da incluso para mezclas elementales que tiene una entalpía de mezcla positiva, como sucede en el caso del Mg_2Co (19).

2.- OBJETIVOS.

2.1.- Objetivo General.

- Sintetizar a través de aleación mecánica compuestos o compósitos metaestables en el sistema Mg-Co-Cu con el fin de estudiar la variación de la temperatura de cristalización, así como también observar el rango de estabilidad metaestable del Mg_2Co . Para ello se sustituirá cantidades estequiométricas de Co y Cu, bajo condiciones energéticas fijas con una razón de bolas-polvo de 10:1.

2.2.- Objetivos Específicos.

- Empleando el método de Aleación Mecánica se indagará la formación de un amorfo en el sistema estequiométrico $Mg_2Co_xCu_{1-x}$, para distintos tiempos de molienda bajo condiciones energéticas fijas.
- Estudiar la obtención de la fase metaestable Mg_2Co , a través del reemplazo estequiométrico de Co por Cu.
- Estudiar la cristalización del sistema mediante un análisis térmico realizado con DSC, y su verificación de las fases presentes a través de DRX.
- Estudiar la evolución de la temperatura de obtención del Mg_2Co , para las distintas estequiometrias.
- Estudiar la variación de los parámetros de celda de la red cristalina del Mg_2Co .

3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

Para llevar a cabo la síntesis de muestras y su posterior caracterización, se siguió el siguiente procedimiento experimental:

Como primer paso se escogió la cantidad en masa de los precursores, de acuerdo a la proporción de cada elemento y la razón de carga. Las muestras se prepararon bajo una atmosfera controlada de Argón, almacenándolas en los correspondientes recipientes de acero, junto con las bolas de carga. Luego se continuó a la molienda con condiciones energéticas, de tiempo y relación de carga fijas.

La caracterización de los polvos sintetizados por AM se realizara mediante su análisis estructural, a través de DRX y tratamientos térmicos.

En el organigrama de la Fig. 2 se representa la metodología a seguir en este trabajo.

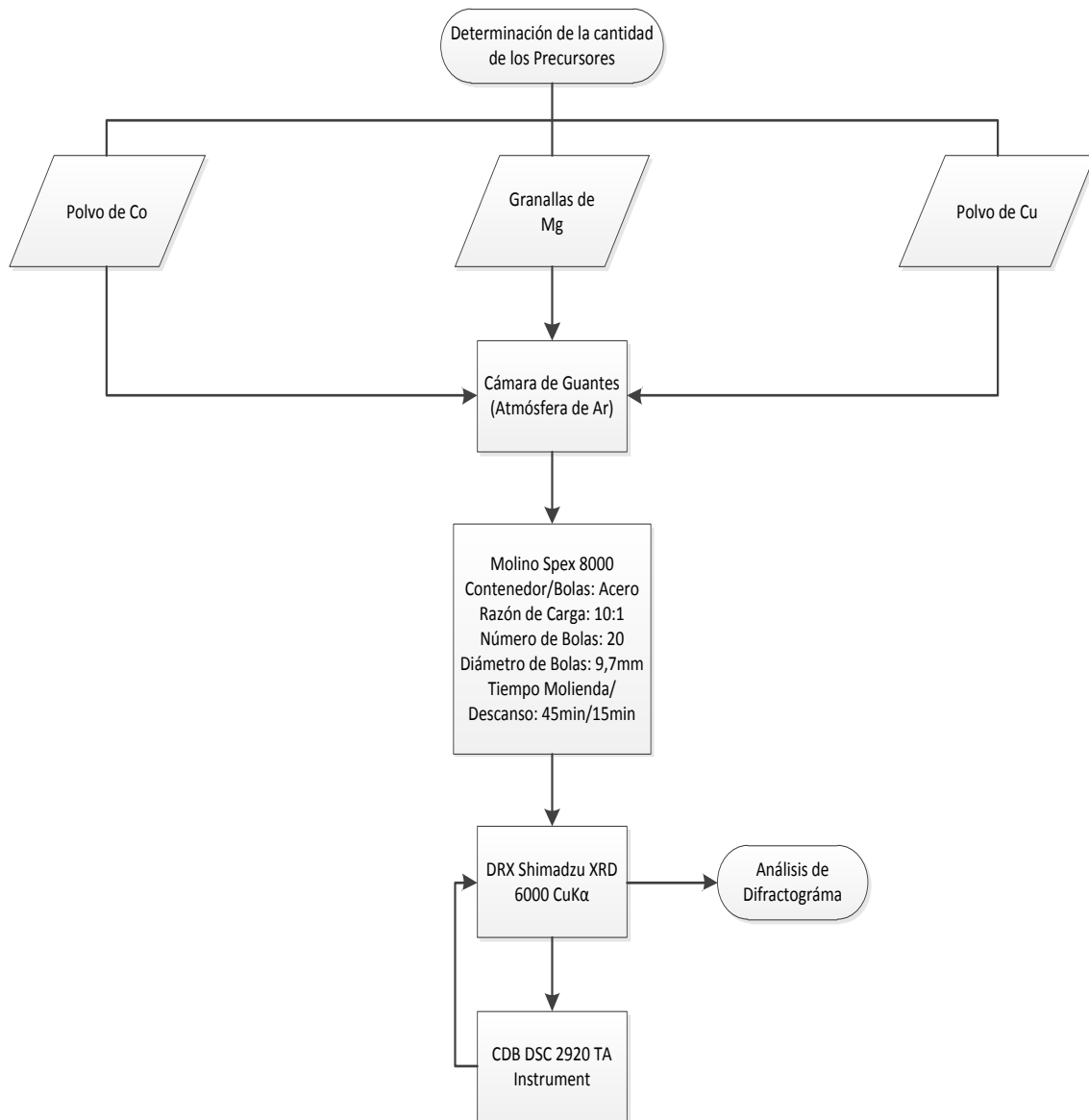


Fig. 2: Cuadro de resumen del procedimiento experimental.

3.1.- Método de obtención de las muestras.

3.1.1.- Composición de la muestra.

Las muestras fueron preparadas manteniendo una proporción 2:1 para el Mg y con una variación estequiométrica de las cantidades de Co y Cu, para dar paso a la formación de un compuesto del tipo $Mg_2(Co_xCu_{1-x})$, los valores que toma la variable X se encuentran tabulados en la Tabla 4, en donde se aprecia que inicialmente parte de un valor $X=1$, hasta un valor $X=0$, variando gradualmente a intervalos no necesariamente constantes.

Tabla 4. Composición de las muestras a razón de la variable X.

Valor de X	Co [moles]	Cu [moles]	Mg [moles]	Composición
1	1	0	2	Mg₂Co
0,95	0,95	0,05	2	Mg₂Co_{0,95}Cu_{0,05}
0,9	0,9	0,1	2	Mg₂Co_{0,9}Cu_{0,1}
0,8	0,8	0,2	2	Mg₂Co_{0,8}Cu_{0,2}
0,7	0,7	0,3	2	Mg₂Co_{0,7}Cu_{0,3}
0,6	0,6	0,4	2	Mg₂Co_{0,6}Cu_{0,4}
0,5	0,5	0,5	2	Mg₂Co_{0,5}Cu_{0,5}
0,2	0,2	0,8	2	Mg₂Co_{0,2}Cu_{0,8}
0	0	1	2	Mg₂Cu

Una vez establecidas las composiciones a estudiar y realizando los cálculos respectivos para el total de masa de cada uno de los precursores, para una razón de carga fija, es decir, una proporción entre la masa de la muestra y el número total de las bolas, se dispuso a dar inicio a la elaboración de las muestras. Esto para cada caso de composición diferente.

3.1.2.- Elaboración de muestras en Atmósfera de control.

La preparación de las muestras se realizó en una cámara de guantes con gas Argón (Fig. 3), para ello se debe disponer en la pre-cámara los recipientes e implementos necesarios para la carga de muestras, cerrar la pre-cámara y comenzar el proceso de purgado en ciclos de vacío y llenado con argón.

Para la determinación de la masa se utilizó una balanza digital (de sensibilidad 0,001 [g]) con ella se estableció la cantidad necesaria de Mg en granallas, Co y Cu en polvo (de 100-60 [μm]), para luego depositarlos en un contenedor de acero junto con las bolas que permiten la molienda mecánica. El recipiente es sellado a través de un o'ring y una tapa, lo que permite mantener la atmosfera de control de gas inerte, durante el proceso de molienda, con lo cual se evita oxidación por contaminación de aire.

El procedimiento descrito anteriormente se llevó a cabo para cada composición de muestras requeridas dentro del proceso experimental



Fig. 3: Cámara de guantes utilizada.

3.1.3.- Proceso de Aleado Mecánico.

El contenedor con las bolas y los polvos se disponen en el molino Spex 8000. Como ya se ha justificado, la utilización de este molino de alta energía se debe a que es posible obtener una amorfización de los sistemas base Mg en tiempos de molienda menores que en otros molinos de menor energía (19).

El proceso de molienda se lleva a cabo por el movimiento de las bolas de acero dentro del recipiente, el cual está adosado a un brazo que posee un movimiento de precesión que permite el choque entre las bolas y los precursores, además del choque de estos con las paredes del contenedor. El número total de bolas utilizadas fue 20, con una masa total de $70,26 \pm 0,01$ [g] (aproximado 3,51 [g] por bola), cada una con un diámetro de $9,70 \pm 0,05$ [mm].

El tiempo de molienda/descanso empleado fue de 45 minutos de molienda y luego un descanso de 15 minutos, repitiéndose sucesivamente, hasta completar el total de horas de molienda, con un tiempo bruto que suma el tiempo neto de molienda más tiempo neto de descanso. El tiempo de descanso es considerado para evitar posibles efectos de soldaduras o cambios de fase, producto del aumento de temperatura que sufre la muestra. Esto debido a la transformación de energía cinética a calor, producto de los constantes choques entre los entes involucrados.

Como se ha descrito anteriormente en este trabajo no se modificarán las variables de molienda, como tiempo de molienda/descanso, razón de carga, material del contenedor y de las bolas, pero si se emplearán 2 tiempos netos de molienda distintos para 2 composiciones, para observar la amorfización de la muestra. Estos 2 tiempos netos de molienda serán de 55 horas y 100 horas, y el tiempo que demuestre tener mejores resultados para los requerimientos de

este trabajo, será el que se utilice para todas las distintas composiciones estequiométricas.

El único procedimiento que se realiza durante el proceso de molienda es la remoción de la carga a la mitad del proceso total de molienda, es decir, cuando el sistema ya lleva la mitad de las horas de molienda neta, descontando el tiempo de descanso. Luego de la remoción, realizada en una atmósfera de control dentro de la cámara de guantes, se vuelve a colocar la muestra en el molino para continuar la molienda.

Finalmente luego de haber finalizado todas las horas de molienda neta, se prosiguió a retirar definitivamente la muestra del recipiente contenedor de acero, procedimiento también realizado en atmósfera de gas inerte (Argón).

En el caso de cada una de las estequiometrias que fueron proceso de estudio (Tabla 4), se realizó el mismo procedimiento, consiguiendo obtener una muestra de características amorfas.

3.2.- Métodos de Análisis.

3.2.1.- Análisis por Difracción de Rayos X.

El fenómeno de la difracción de rayos x se basa en la dispersión elástica que sufren los fotones al incidir sobre la materia. Este mecanismo de atenuación de la radiación x, viene dado por la interacción de los fotones del haz incidente con los electrones del material al cual van dirigidos. Si el fotón es desviado de su dirección de propagación original con igual energía a la incidente se produce dispersión elástica, y en el caso en que la energía sea menor la dispersión es inelástica.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada (20) Cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller hkl distanciados en d_{hkl} , y son difractados en un ángulo θ , las ondas difractadas producirán intensidad máxima si llegan en fase a un detector, es decir, si la diferencia entre las trayectorias de los rayos difractados es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ec. 3}$$

La Ec. 3 se la llama ecuación de Bragg, y es la que se debe cumplir para obtener un máximo de intensidad. Dicho máximo es representado como un peak de intensidad en un difractograma, el cual es la representación de la

difracción obtenida a partir del barrido de la muestra con variación en el ángulo de incidencia. Esta gráfica es única para cada sustancia cristalina.

De la información que se obtiene de la difracción de rayos X existen dos aspectos que son claramente diferenciados y complementarios entre sí: la geometría de las direcciones de difracción, y las intensidades de los rayos difractados. El primer aspecto está establecido por el tamaño y la forma de la celda unitaria del cristal, y el segundo tiene relación con la naturaleza de los átomos y las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina.

3.2.1.1.- Difracción de Rayos X por Polvos.

Debido a que las muestras que se utilizaron en este trabajo eran polvos sintetizados por aleación mecánica, el método a emplear para la difracción de rayos x será el de los polvos cristalinos.

El método consiste en hacer incidir sobre la muestra rayos x de una sola longitud de onda (haz monocromático). La muestra constituida por un polvo policristalino, está formada por un alto número de fragmentos cristalinos orientados al azar entre sí, de manera que no existe una orientación preferencial entre ellos. Realizando un barrido sobre la muestra en función del ángulo de incidencia del haz de rayos x, se detecta la radiación difractada, la cual dependerá exclusivamente si para el ángulo de barrido existe un plano de la red cristalográfica que satisfaga la ecuación de Bragg, de modo que exista un máximo de intensidad difractada. A medida que la muestra va rotando, algunos grupos de planos eventualmente llegan a estar alineados, esto hace posible la reflexión por todos los planos, y entrega la información de un cristal completo, obteniéndose así los picos del difractograma.

El difractograma correspondiente a la muestra dependerá del polvo analizado, el cual puede ir desde picos definidos para el caso de un material cristalino, hasta la obtención de un halo no definido en el caso de un amorfo (Fig. 4).

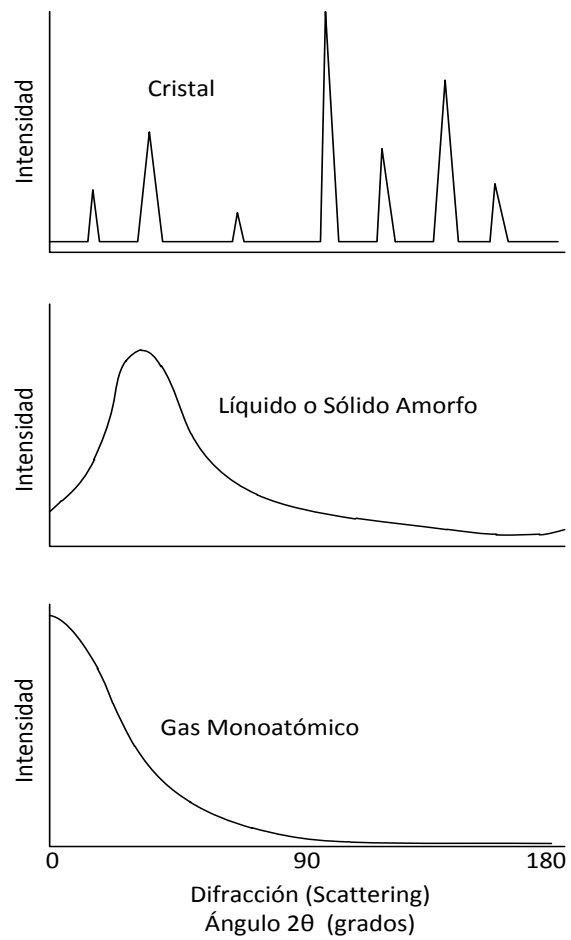


Fig. 4: Tipos de difractogramas para sólidos cristalinos, sólidos amorfos, líquidos, y gases monoatómicos (21).

3.2.1.2.- Equipo utilizado.

Para poder realizar los análisis por difracción de rayos x, se utilizó un equipo marca Shimadzu LabX, modelo XRD 6000 (Fig. 5).



Fig. 5: Equipo Shimadzu LabX XRD 6000.

Algunas de las características principales de este equipo son las siguientes:

- Posee una geometría Bragg-Brentano construida en torno a un goniómetro de radio fijo (Fig. 6).

El haz de rayos x procedente del foco lineal del tubo incide sobre la muestra, plana, situada en el eje del goniómetro. El patrón de haz difractado es re-enfocado por una rendija situada sobre el círculo del goniómetro, el cual dirige el haz hacia el detector (centellador NaI). La intensidad recibida se registra en el detector frente al doble del ángulo de Bragg (2θ).

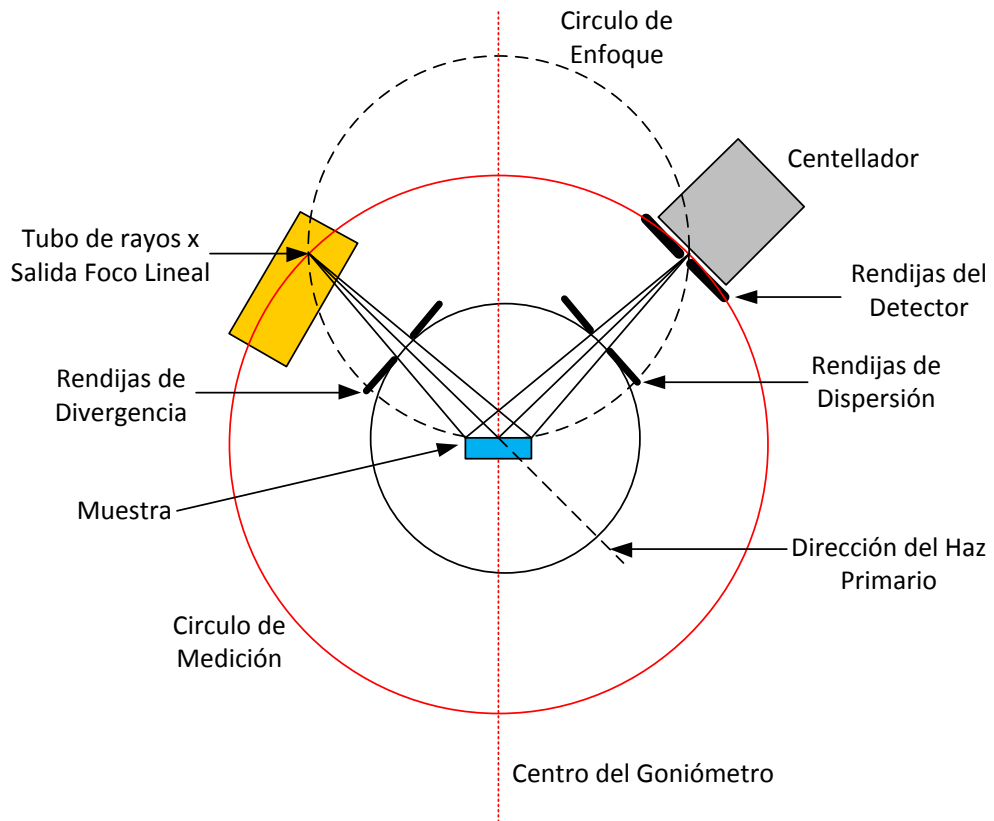


Fig. 6: Esquema de la geometría Bragg-Brentano.

- El Tubo del XRD 6000 está equipado con un ánodo de cobre, el cual genera Rayos X de longitud de onda $\lambda = 1.54056 \text{ [Å]}$.
- El rango del ángulo de barrido va desde $-6^\circ < 2\theta < 163^\circ$. Para este trabajo solo se empleó un intervalo de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, ya que los picos principales se encuentran dentro de este rango.
- Posee la modalidad de escaneo continuo y escaneo por pasos, con una rapidez de barrido de 0.1° a $50^\circ / \text{min}$ en 2θ , y con pasos que van cada $0,002^\circ$. Se ocupó para esta investigación la modalidad de escaneo por pasos con un avance de $0,02^\circ$ por paso, a una velocidad de $2^\circ / \text{min}$

3.2.1.3.- Lectura de la Muestra.

La Muestra a medir se pone sobre una cinta adhesiva de doble faz dispuesta sobre un porta-muestra, con el fin de que el polvo no se desprenda durante la medición. Se procura que la muestra quede lo más distribuida posible, sin aglomeraciones, para evitar posibles errores en la difracción de rayos x producto del exceso de muestra.

Se incorpora el porta-muestras al equipo para dar inicio a la lectura, colocando las condiciones de rango de medida, avance de pasos, y velocidad de muestreo, como ya se mencionó anteriormente, obteniendo el difractograma deseado.

Como primer paso de estudio de AM es observar el grado de reacción de los polvos iniciales entre sí, sin la aplicación de un tratamiento térmico, lo que se pretende estimar es el estado de la muestra, si ha ocurrido una amorfización y/o cristalización a través del proceso mecánico, además de verificar si existen elementos precursores que se encuentren libres.

Como segundo paso se analizaron los patrones de difracción de rayos X para los polvos sintetizados por AM luego de tratamientos térmicos, ya que de esta forma es posible observar fenómenos de cristalización y las fases presentes.

3.2.2.- Análisis por Tratamiento Térmico.

El Análisis Térmico abarca una serie de técnicas en las cuales algún parámetro físico del sistema es medido de manera continua en función de la temperatura, mientras es sometido a una variación controlada de la temperatura.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades (21).

Las dos técnicas más importantes son la Termogravimetría (TG) y el Análisis Térmico Diferencial (DTA) donde son los cambios en masa los que configuran su base y la Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), donde son los cambios de energía los indicadores fundamentales. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia, existiendo una serie de fenómenos que pueden ser estudiados por estos métodos:

- Determinación de datos térmicos, entre los que se incluyen, calor específico, conductividad térmica, calor de fusión, puntos de fusión y ebullición, etc.
- Cambios estructurales, que tienen lugar en las transiciones sólido-sólido, y que pueden ser endotérmicos o exotérmicos. Los picos correspondientes en las curvas DTA o DSC son generalmente reproducibles, considerándose como la huella dactilar del elemento que se trate.
- Caracterización de materiales, a través de la temperatura de transición vítrea, que es un dato muy importante en polímeros, materiales cerámicos y vidrios, produciéndose también un cambio en el calor específico.

- Análisis cualitativo, identificación, ya que los termogramas son muy característicos de un material.
- Análisis cuantitativo, donde los escalones correspondientes a las pérdidas de peso pueden ser utilizados para determinar la cantidad de cada componente en el material.
- Control de calidad, o ensayos de pureza, donde la forma del pico endotérmico de la fusión puede ser indicativa de la pureza del material; cuanto más agudo es el pico, mayor es la pureza de la muestra.

Para este trabajo se empleó el Análisis Térmico del tipo DSC para poder observar los posibles puntos de cristalización y cambios de fase de las muestras de polvo, lo anterior mediante la visualización de eventos exotérmicos.

3.2.2.1.- Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).

El método de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimeter) es conocido desde mediados del siglo XX, y consiste primordialmente en aplicar distintos programas de temperatura, que por lo general suelen ser lineales en el tiempo, a una muestra y a una referencia dentro de una cámara de control. De esta forma se mide la diferencia de temperatura entre muestra y referencia, y mediante el análogo térmico de la ley de Ohm, es posible traducir esta diferencia en una diferencia de calor. A partir de este método es posible estudiar diferentes fenómenos dependientes de la temperatura, tales como: transiciones vítreas, cristalizaciones, fusión, oxidación y descomposición. La Fig. 7 muestra un diagrama con los posibles fenómenos observables en una curva DSC.

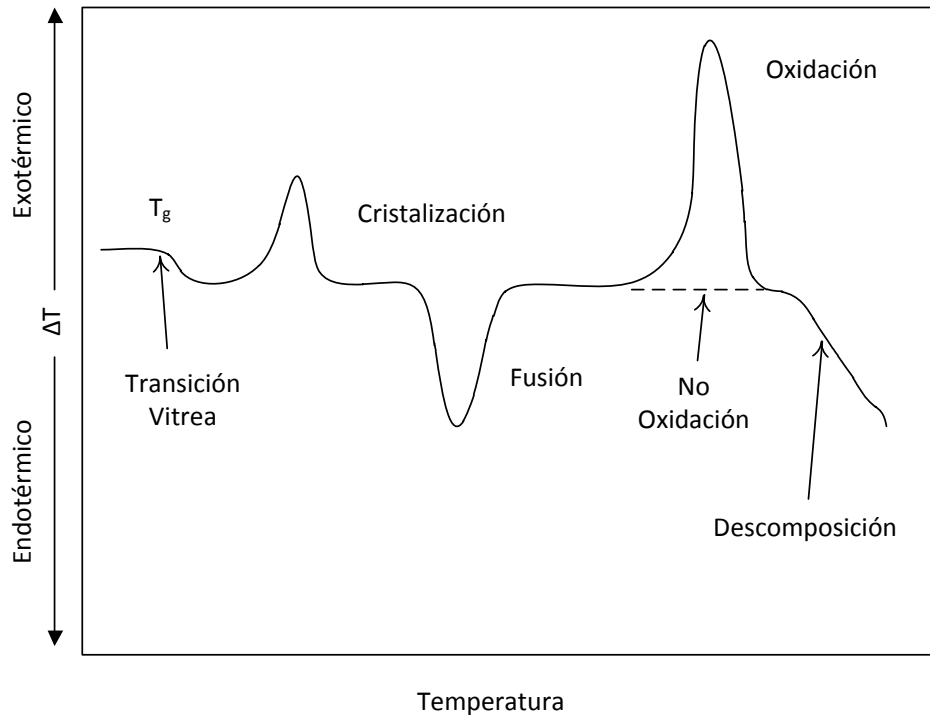


Fig. 7: Fenómenos posibles de observar en una curva DSC.

La técnica DSC implica la medida del cambio de la diferencia que se produce en la tasa de flujo de calor entre una muestra y una referencia mientras ambas son sometidas al mismo programa de temperatura.

Se conocen dos tipos de DSC, uno denominado de Potencia Compensada y el otro de Flujo de Calor. En el primero de ellos la temperatura de la muestra y de la referencia es controlada de forma independiente, utilizando calefactores separados, pudiéndose encontrar dentro de la misma celda o en hornos separados. La diferencia entre la potencia suministrada a la muestra y referencia, para mantener el equilibrio térmico, se traduce en cambios de entalpía o calor específico. La Fig. 8 (b) muestra un esquema de un DSC del tipo de Potencia Compensada.

El DSC de Flujo de Calor, muestra y referencia son colocadas en un mismo horno y son calentadas del mismo modo, a través de una atmósfera y conectadas por un camino de flujo de calor de baja resistencia (un disco metálico), es decir se utiliza una cámara y calefactor único.

La mayoría de las celdas DSC utilizan gases inertes que mantengan el interior de la celda con una atmósfera de control. Suelen utilizarse Argón, Nitrógeno y Helio como gases inertes.

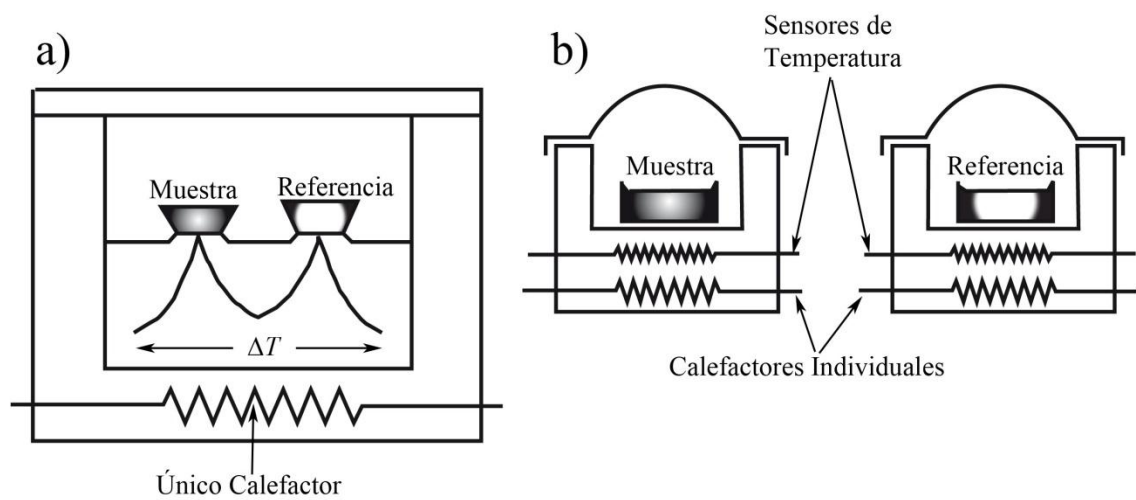


Fig. 8: (a) DSC de Flujo de Calor. (b) DSC de Potencia Compensada.

En este trabajo se utilizó un DSC de Flujo de Calor para la realización de los distintos análisis térmicos, bajo una atmósfera de Nitrógeno.

3.2.2.2.- Equipo Utilizado y funcionamiento del DSC.

El equipo utilizado es el TA Instruments Differential Scanning Calorimetry DSC-2920 que corresponde a los del tipo de Flujo de Calor.



Fig. 9: DSC-2920 de TA Instruments.

Un equipo DSC consiste en un horno o cámara cerrada, aislada térmicamente del medio ambiente, por lo general de forma cilíndrica, en la cual se posicionan de manera simétrica la muestra y la referencia con respecto al centro de la cámara. Muestra y referencia se colocan sobre una pequeña plataforma formada por el disco termoelectrónico que actúa como amplificador de temperatura. Bajo cada una de las plataformas se encuentra un par de termocuplas que permiten registrar la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.

Para poder registrar la diferencia de temperatura que sufre la muestra en relación a la referencia por los procesos ya sean endotérmicos (absorción de calor) o exotérmicos (liberación de calor), se suele utilizar un crisol vacío como referencia, ya que este no sufre transformaciones durante el proceso de medición. Una diferencia de temperatura positiva, es decir un aumento de temperatura de la muestra en relación a la referencia, provocará un peak

exotérmico, como ocurre en la cristalización de una fase en un sólido. Mientras que un cambio negativo, una disminución de la temperatura en la muestra respecto de la referencia, provoca un peak endotérmico, como por ejemplo en la fusión de un sólido. Estos peaks son fácilmente identificables en una gráfica de diferencia de temperatura en función del aumento de la temperatura del proceso total, como se muestra en la Fig. 7.

Cualquier desviación infinitesimal de la temperatura de la muestra con respecto a la temperatura de la referencia, el equipo debe ser capaz de detectarla, y reducir o aumentar la cantidad de energía que le suministra a la celda, con el objetivo de mantener un equilibrio entre ambas. La cantidad de energía eléctrica por unidad de tiempo que se suministra a los elementos calefactores (por sobre o por debajo del programa de temperatura aplicado) para mantener el equilibrio de temperaturas entre muestra y referencia, es proporcional al calor liberado por unidad de tiempo por la muestra. En un termograma esta diferencia de energía proporcional al calor queda representada en el eje y como energía por unidad de tiempo (potencia) en mW.

El tipo de celda utilizada en el equipo DSC-2920 está conformada por distintos componentes los cuales pueden verse detallados en la Fig. 10.

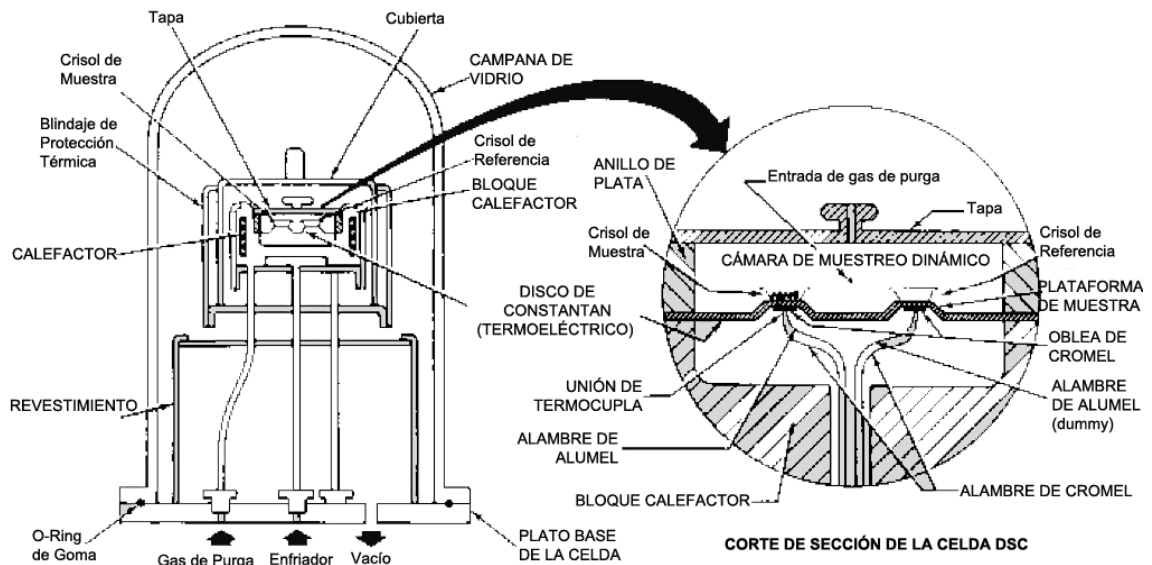


Fig. 10: Diagrama de la celda utilizada en este trabajo, del tipo de Flujo de Calor.

Algunos de los elementos primarios de la cámara del DSC los componen un anillo calefactor de plata, y un disco termoelectrico (disco de constantán), este último sirve de soporte para los crisoles, también permite la transmisión de calor a la muestra y referencia, y además se utiliza como mecanismo de registro de temperatura, ya que bajo éste está soldada una oblea de cromel con la que se forma una unión termopar. Otros elementos fundamentales son un par de alambres de cromel y de alumel, los que cuales van conectados inversamente, de esta manera forman una termocupla en oposición a la termopolar formada por el disco termoelectrico y la oblea de cromel. Con las termocuplas se logra realizar el registro de voltajes, asociados a temperaturas, las cuales son transcritas a calor mediante el equivalente térmico de la ley de Ohm Ec. 4:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_d} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde dQ/dt es el flujo de calor, ΔT es la diferencia de temperatura entre muestra y la referencia, y R_D es la resistencia térmica del disco termoelectrico.

Algunas de las características principales del equipo DSC-2920 son las siguientes:

- Rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta 725 [°C] (con atmosfera inerte por encima 600 [°C]). Para este trabajo se utilizó una rampa de calentamiento de 10 [°C/min] hasta 600 °C bajo una atmosfera nitrógeno gaseoso, ya que sobre esta temperatura la muestra se descompone.
- Tamaño de muestras de a 0,5 a 100 [mg] (nominal). Para todas las mediciones se utilizó un tamaño de muestra de ~35 [mg].
- Volumen de muestras 10 [mm³] en contenedores herméticos de varios tipos (aluminio, cobre, plata, oro, grafito, otros). Los contenedores usados fueron de cobre los cuales tiene un rango de uso de entre -180 a 725 [°C], además su temperatura de reacción con el Mg, Co, y Cu está sobre la temperatura de trabajo.
- Atmosfera de control desde presión atmosférica a 266 [Pa]; purga de gas dinámico precalentado (200 [ml/min] máximo).
- Gases de purga recomendados: Aire, Argón, Helio, Nitrógeno u Oxígeno. En este trabajo se empleó una purga de 20 minutos con un flujo de Nitrógeno gaseoso de 80[ml/min] a temperatura ambiente, para evitar oxidación de la muestra por presencia de oxígeno.
- Volumen de la Celda de 2 [cm³].

- Temperatura repetibilidad $\pm 0,1$ [°C].
- Termocuplas: Diferencial (Cromel-Constantán tipo E), Muestra (Cromel-Alumel tipo K), Control (Platenel II).
- Sensibilidad del calorímetro de $0,2$ [μ W] (rms).
- Sensibilidad Calorimétrica Constantán $\pm 2.5\%$ entre -100 [°C] a 500 [°C].

3.2.2.3.- Lectura de la Muestra.

Se coloca una cantidad de aproximadamente 35 [mg] en un recipiente de cobre, mizado en una balanza electrónica de sensibilidad $\pm 0,01$ [mg]. La muestra y referencia se colocan en la cámara DSC, se ajustan los parámetros requeridos en el software de control, y se da inicio a la medición. Una vez finalizada la rampa se retiran inmediatamente las muestras, de manera que se enfríen rápidamente.

De esta manera se adquieren los termogramas (curva DSC) que permiten visualizar posibles eventos térmicos, de modo que si existe algún evento se realizara una curva de calentamiento hasta el punto en donde este ocurre, y posteriormente será analizado a través de DRX.

3.2.3.- Análisis de Estructuras.

A través de la información suministrada por la difracción de rayos X, es posible determinar los parámetros estructurales de las fases encontradas. Para este caso es de interés conocer los parámetros reticulares de cada una de las fases en estudio, y poder determinar si estos cambian con respecto a los indicados en la literatura. La obtención de los parámetros reticulares se realiza a través del método de mínimos cuadrados, propuesto por Cohen, con la idea de minimizar

errores aleatorios. Este procedimiento aplica el método de los mínimos cuadrados directamente a los valores observados de $\sin^2\theta$ en vez de usar el método de los 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.

Utilizando 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 el $\sin^2\theta$ observado, y la distancia interplanar que entrega el patron de difracción.

Así para una celda cubica es posible usar la expresión de la ecuación 5 y para una red ortorrómbica la expresión de la ecuación 6, recordando de que

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \sin^2(\theta).$$

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Ec. 5}$$

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. 6}$$

4.- RESULTADOS Y ANÁLISIS.

4.1.- Amorfización de las Muestras para distintos tiempo de molienda.

Para determinar el tiempo de molienda necesario para obtener una muestra de características amorfas donde no existan trazas de materiales de partida sin reaccionar, se realizó el estudio de dos estequiometrias distintas, cada una con dos tiempos diferentes de molienda netos, los cuales fueron de 55 y 100 horas.

En las Fig. 11 y Fig. 12 se presentan los difractogramas obtenidos para las estequiometrias $Mg_2Co_xCu_{x-1}$ con valores de X, 0,95 y 0,9, respectivamente, las cuales fueron preparadas con tiempos de 55 y 100 horas de molienda, ambas sin la aplicación de tratamientos térmicos.

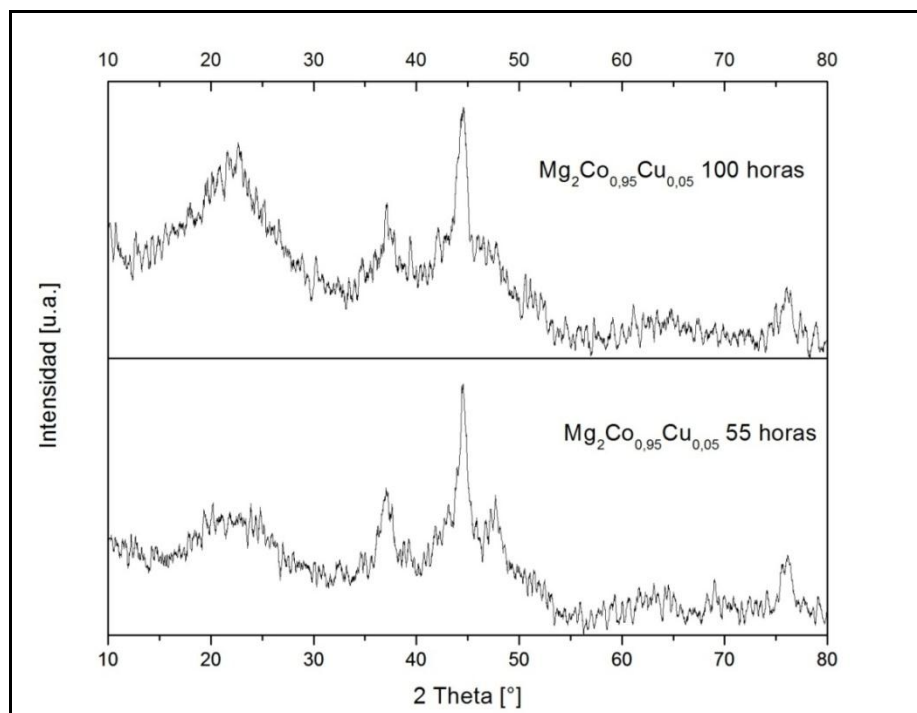


Fig. 11: Muestra obtenida con valor $X=0,95$, con moliendas de 55 y 100 horas, sin tratamiento térmico.

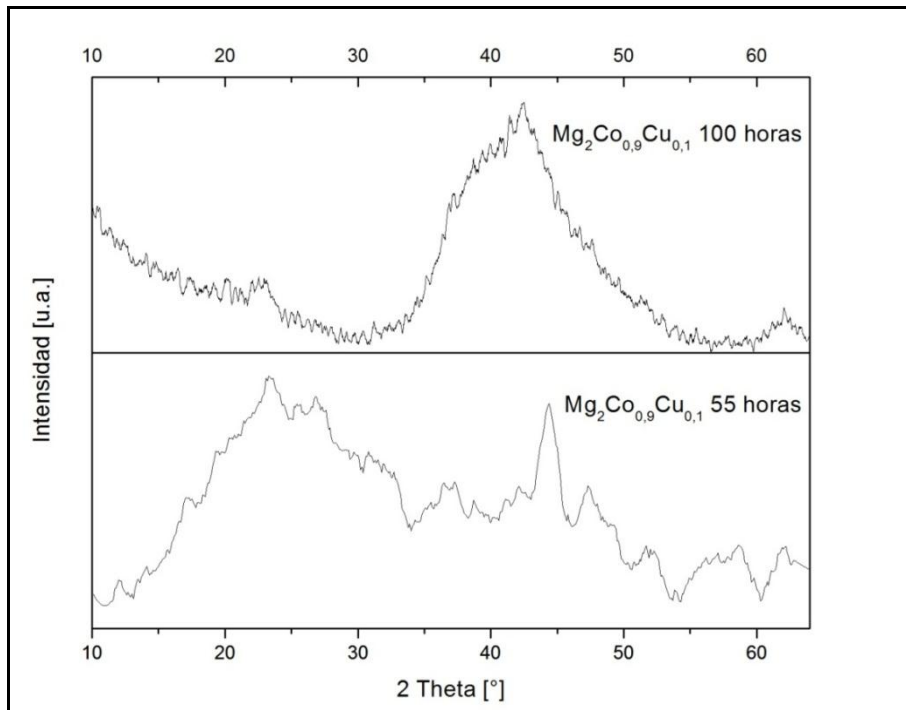


Fig. 12: Muestra obtenida con valor $X=0,9$, con moliendas de 55 y 100 horas, sin tratamiento térmico.

De los difractogramas anteriores es apreciable que a mayor tiempo de molienda la amorfización del sistema es mayor, sobre todo en el segundo caso para la estequiometría $\text{Mg}_2\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ en donde a las 100 horas de molienda se obtiene un halo de características completamente amorfas, sin la presencia de algún peak totalmente definido, en comparación con las 55 horas de molienda, en donde son apreciables a lo menos 2 peaks bien definidos, que corresponden a parte de los polvos de partida que aún no han reaccionado completamente.

Debido a la apreciación anterior se pudo concluir que existe una mayor amorfización a las 100 horas de molienda por lo que se adopta este tiempo como el tiempo de molienda neto para todas las demás estequiometrías propuestas para su estudio. Esta decisión es tomada ya que se le da mayor importancia a la posibilidad de formar las fases metaestables a partir de polvos

semiamorfizados, y un estudio completo de síntesis para 2 tiempos de molienda neta distintos requiere un alto costo en tiempo.

4.2.- Estudio de la cristalización y obtención de fases en la muestra.

Luego de haber obtenido desde los precursores de Mg, Co, y Cu, en sus distintas estequiometrias, por aleado mecánico un polvo de características desconocidas, fue imperioso el realizar un análisis por DRX a las muestras, para así poder observar si se obtenían peaks de difracción pertenecientes a los precursores aun intactos, o si estos habían logrado formar compuestos o un amorfo por la vía mecánica.

Luego empleando un análisis térmico a través de DSC con atmósfera de control de nitrógeno, se estudiaron los efectos térmicos que ocurren en la muestra cuando se aplica un calentamiento lineal de 10°C/min, teniendo un énfasis en el análisis de eventos exotérmicos que generalmente corresponden a un proceso de cristalización. Una vez realizado un tratamiento térmico estándar se procedió a estudiar cada uno de los peak exotérmicos observados. Para ellos se tomaron aproximadamente 35 mg de muestra y se realizó un calentamiento a 10°C/min a temperaturas que sobrepasaban en 10°C la temperatura de interés, posteriormente a estas muestras tratadas se les realizaba difracción de rayos X, con el fin de determinar a qué tipo de fenómeno físico se trataba, si una cristalización, una segregación de fases o un crecimiento de grano.

Los análisis son llevados a cabo a partir de los resultados obtenidos para la estequiometría $Mg_2Co_xCu_{1-x}$, para los diversos valores de X, en un barrido de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ en DRX, en todos los casos la molienda efectuada fue de un tiempo de 100 horas de molienda neta.

4.2.1.- X=1, correspondiente a Mg₂Co.

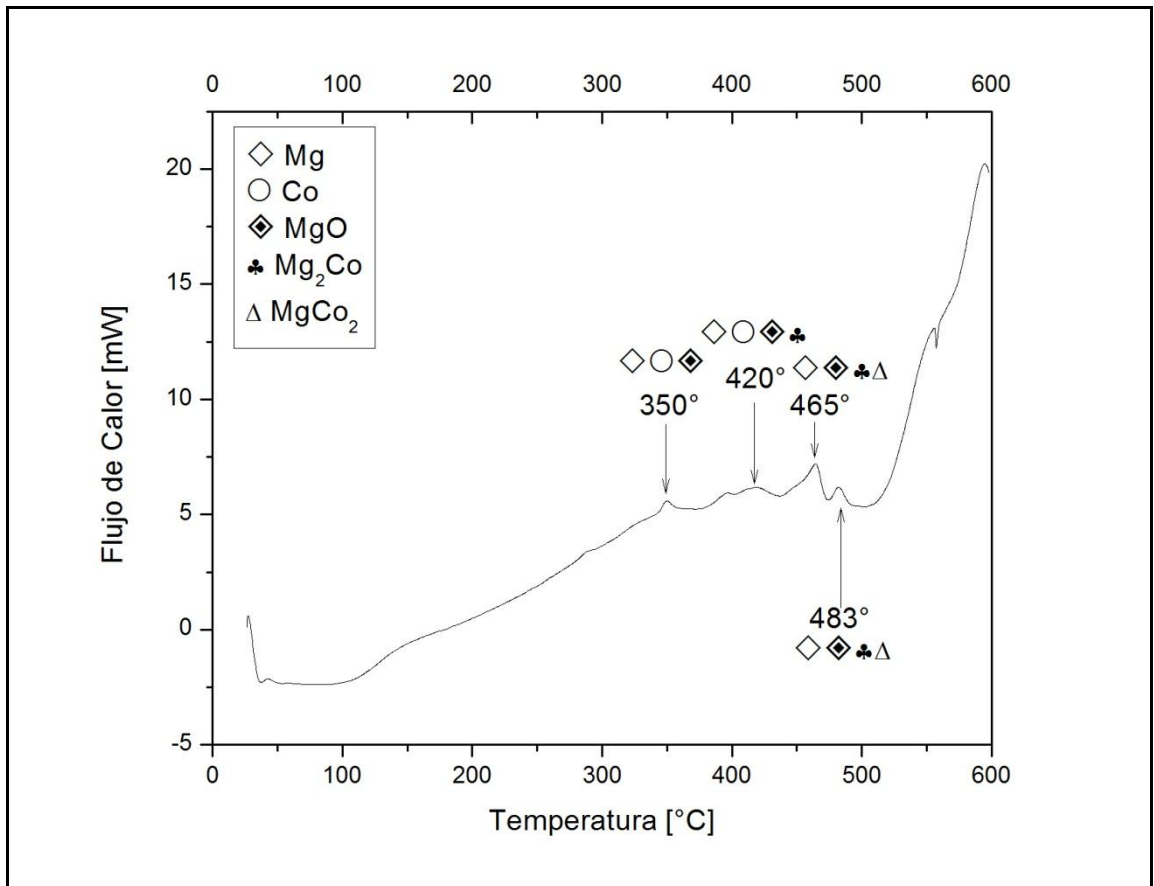


Fig. 13: Curva DSC para composición X=1, con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

Se aprecian claramente 4 eventos exotérmicos a temperaturas de entre 350°C y 483°C, para determinar a que corresponde cada uno de ellos se realizó DRX. Los difractogramas obtenidos para las diversas temperaturas de los eventos exotérmicos se muestran a continuación, en la Fig. 14.

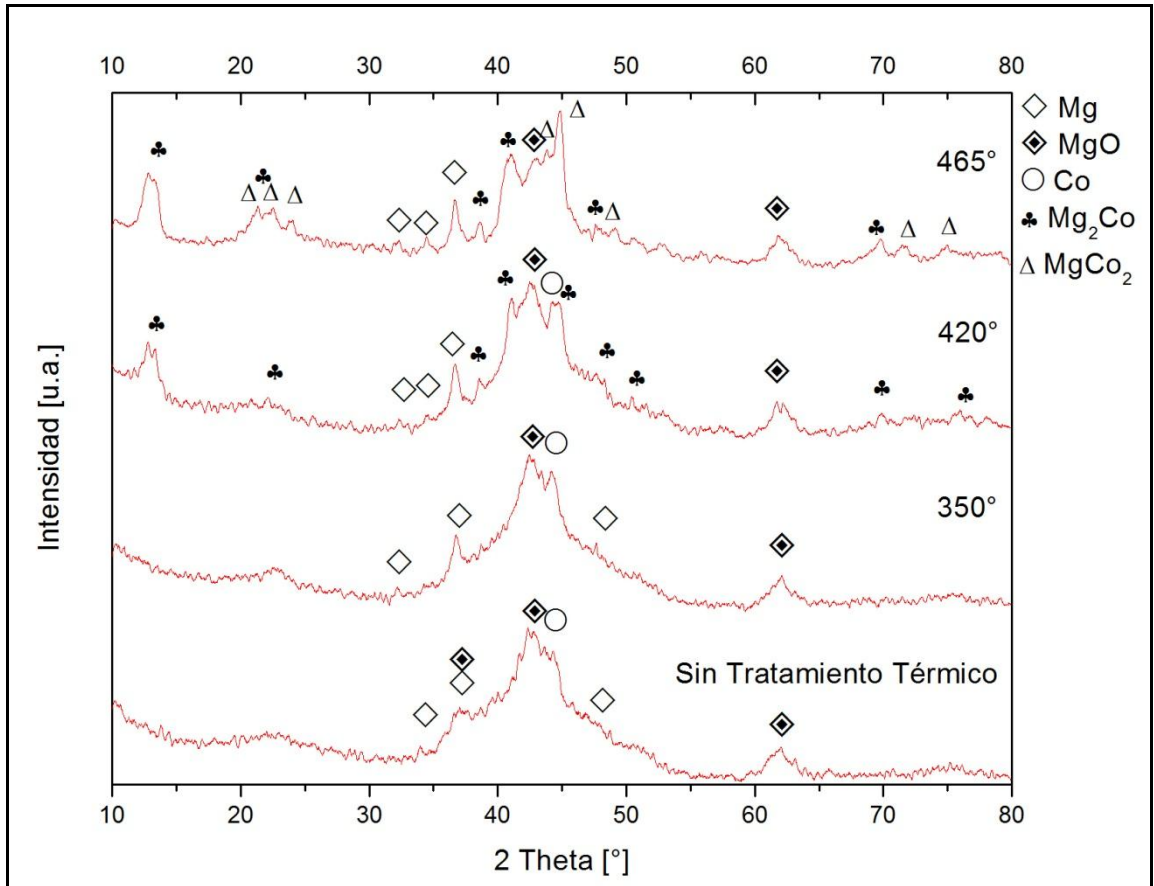


Fig. 14: Difractogramas para composición correspondiente a X=1, sin tratamiento térmico, y luego de análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.

Para el caso del difractograma obtenido directamente de la muestra, es decir, sin tratamiento térmico previo, se observa un halo de características amorfas, con leves peak que indican la presencia de un precursor no involucrado en el proceso de molienda, posiblemente producto de la contaminación por Fe que generalmente involucra el proceso de AM, además de algunos peaks de Magnesio y Cobalto remanente se ven pequeños peaks que indican la presencia de Oxido de Magnesio.

En la misma Fig. 14 pero para la muestra tratada a 350°C, se observa que siguen presentándose los mismos peaks, de cierta manera más definidos.

Luego a los 420°C en el DRX se aprecia la aparición de ciertos peaks característicos de la fase Mg_2Co , como lo es el peak que se presenta a los 13°, además de otros entre los 35° y 55°.

Al llevar la muestra hasta el siguiente evento exotérmico dado a los 465°C, el peak perteneciente a Co desaparece completamente, apareciendo a esta temperatura la fase de mayor estabilidad $MgCo_2$.

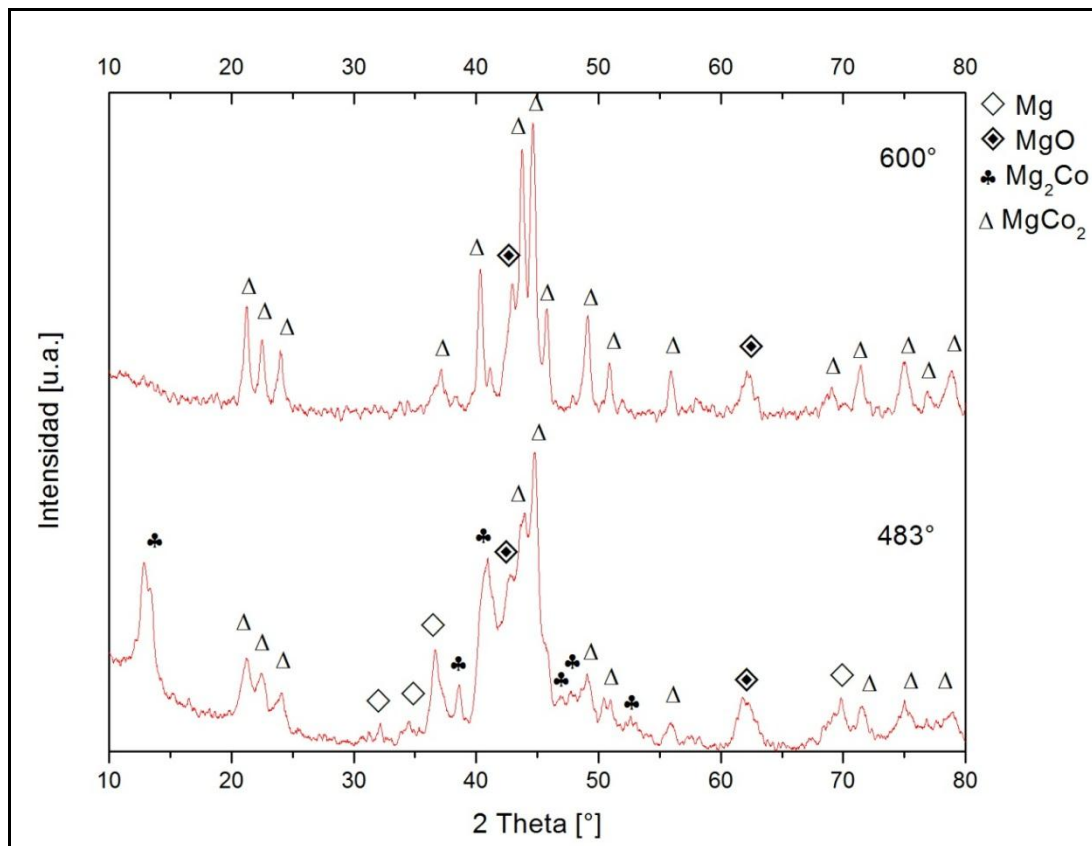


Fig. 15: Difractogramas para composición correspondiente a $X=1$, análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta las temperaturas de evento exotérmico 483°C y 600°C.

Para el caso de 483°C se observa que sigue estando presente la fase Mg_2Co , pero algunos peaks comienzan a desaparecer. Por otro lado los peaks correspondientes a $MgCo_2$ se acentúan.

Cuando la muestra es llevada hasta los 600°C desaparece completamente el Mg_2Co y el Mg metálico. Los peaks de la fase estable $MgCo_2$ predominan el difractograma, y también existe la presencia de Óxido de Magnesio, tal como se indica en la Fig. 15.

4.2.2.- X=0,95, correspondiente a $Mg_2Co_{0,95}Cu_{0,05}$.

El tratamiento térmico estándar aplicado fue llevado hasta 600°C, partiendo de la temperatura ambiente con una rapidez de calentamiento lineal de 10°C/min.

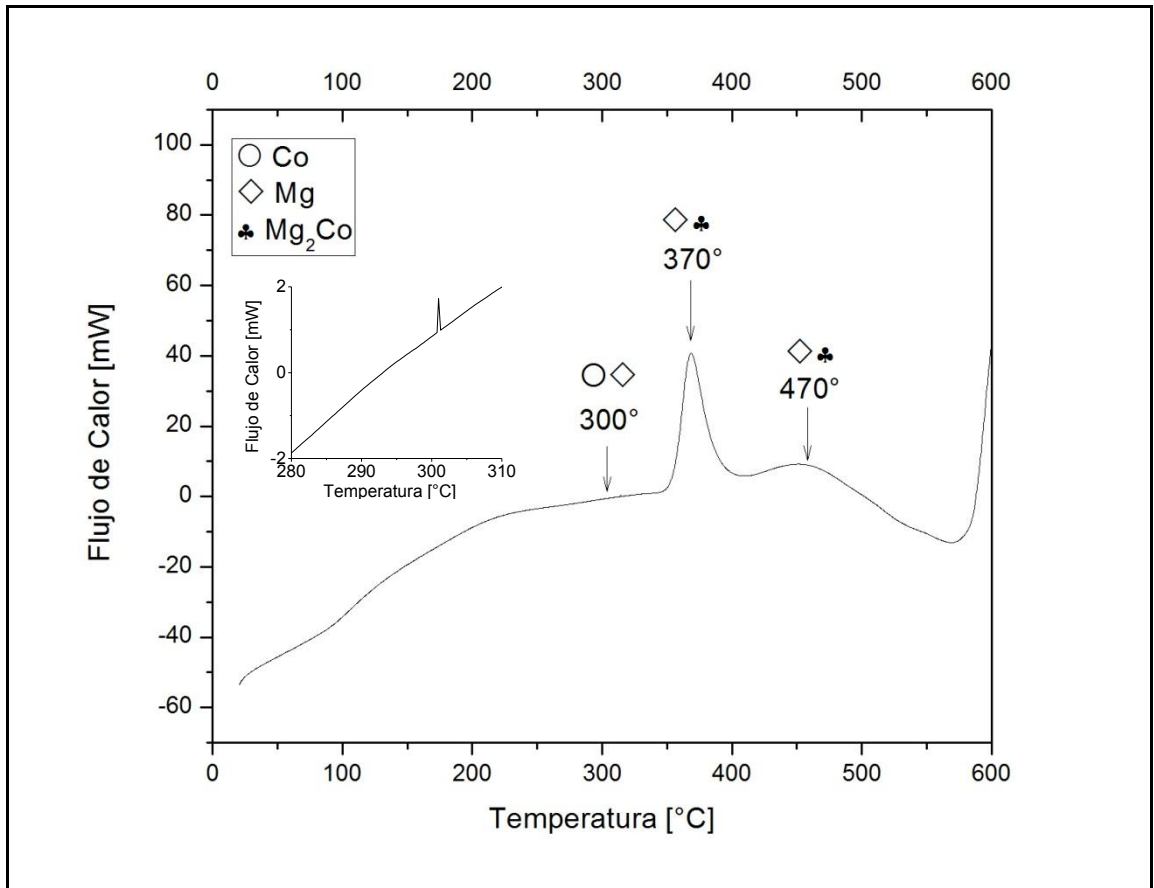


Fig. 16: Curva DSC para composición X=0,95, con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

Del termograma indicado en la Fig. 16, se observa 3 eventos exotérmicos, 2 de ellos muy tenues, que igualmente serán analizados, más un evento bien definido que ocurre a los 370°C. El análisis por DRX de estos eventos, y el

difractograma de la muestra sin tratamiento térmico se muestran a continuación en la Fig. 17.

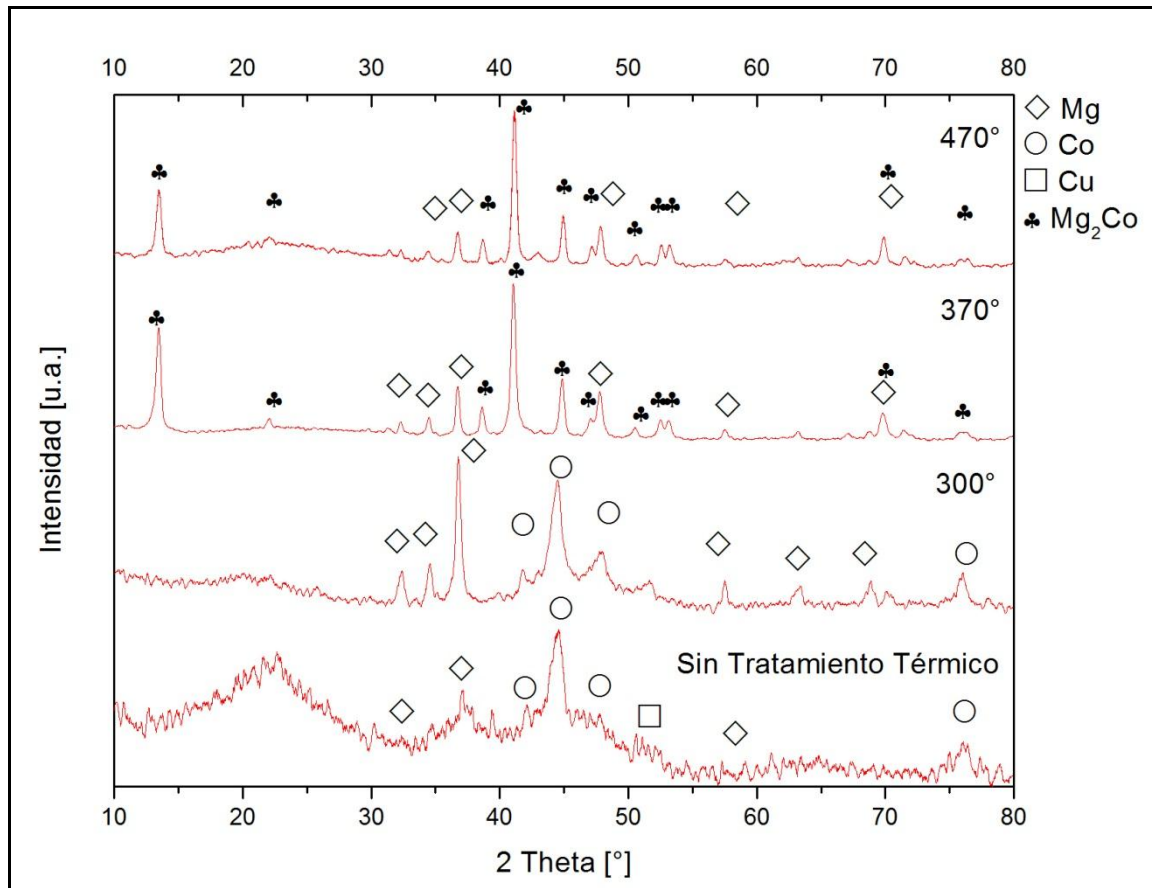


Fig. 17: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,95$, sin tratamiento térmico, y luego de análisis DSC con rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.

En la Fig. 17 se puede notar claramente que el difractograma correspondiente al análisis sin tratamiento térmico, y el llevado hasta 300°C , tienen como principal diferencia que en el segundo se presencian peaks más definidos para Magnesio y Cobalto metálicos, sin embargo desaparece el rastro del peak correspondiente a Cobre metálico que se alcanza a observar en el primer difractograma.

A los 370°C se aprecia la cristalización de Mg_2Co , con peaks totalmente definidos, con lo cual también desaparecen los peaks de Cobalto ya que este reacciona formando la fase metaestable nombrada anteriormente y aún existe la presencia de Magnesio sin reaccionar. A los 470°C se siguen manteniendo los mismos peaks que en el caso de 370°C, pero con una leve disminución en los correspondientes a Magnesio metálico.

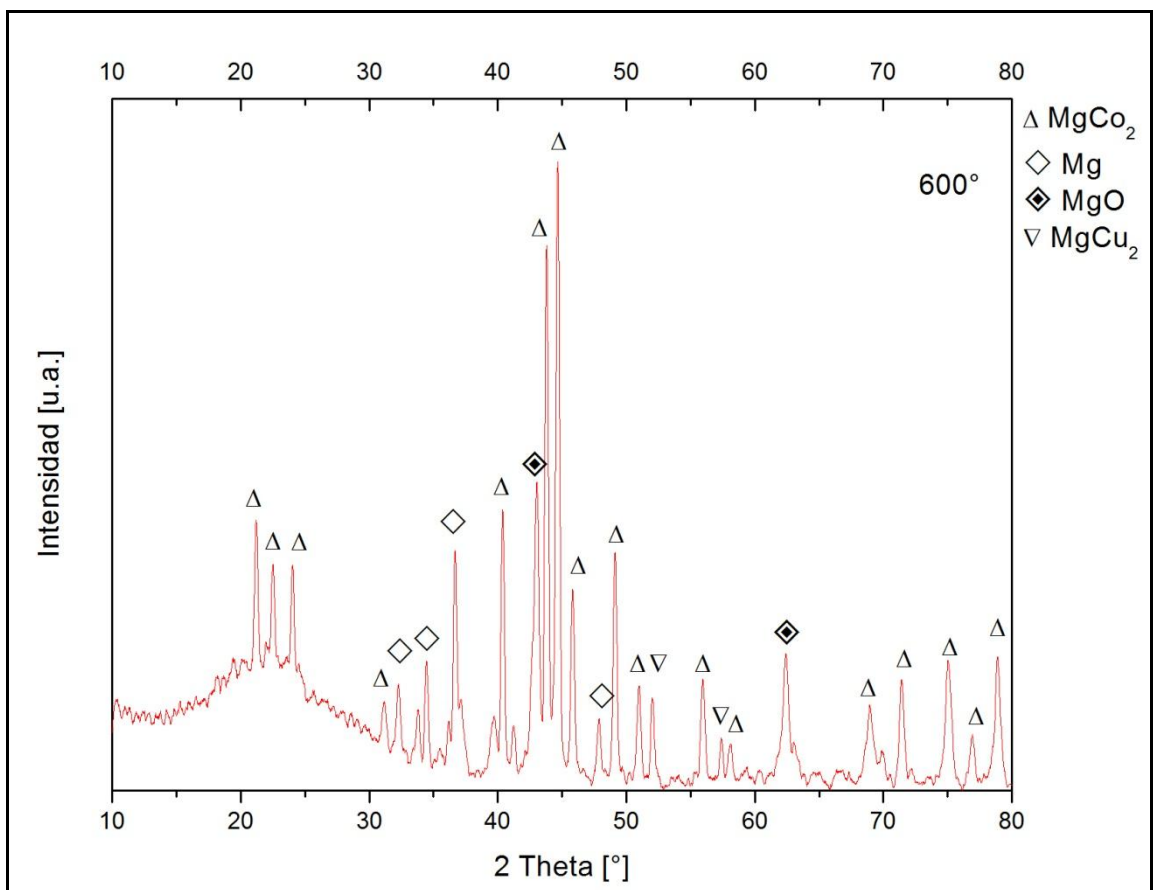


Fig. 18: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,95$, análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

El análisis muestra que al llevar la muestra a 600°C desaparece cualquier indicio de Mg_2Co , observándose la presencia de la fase de mayor equilibrio $MgCo_2$, además de $MgCu_2$, Óxido de Magnesio y Magnesio.

4.2.3.- X=0,9, correspondiente a $Mg_2Co_{0,9}Cu_{0,1}$.

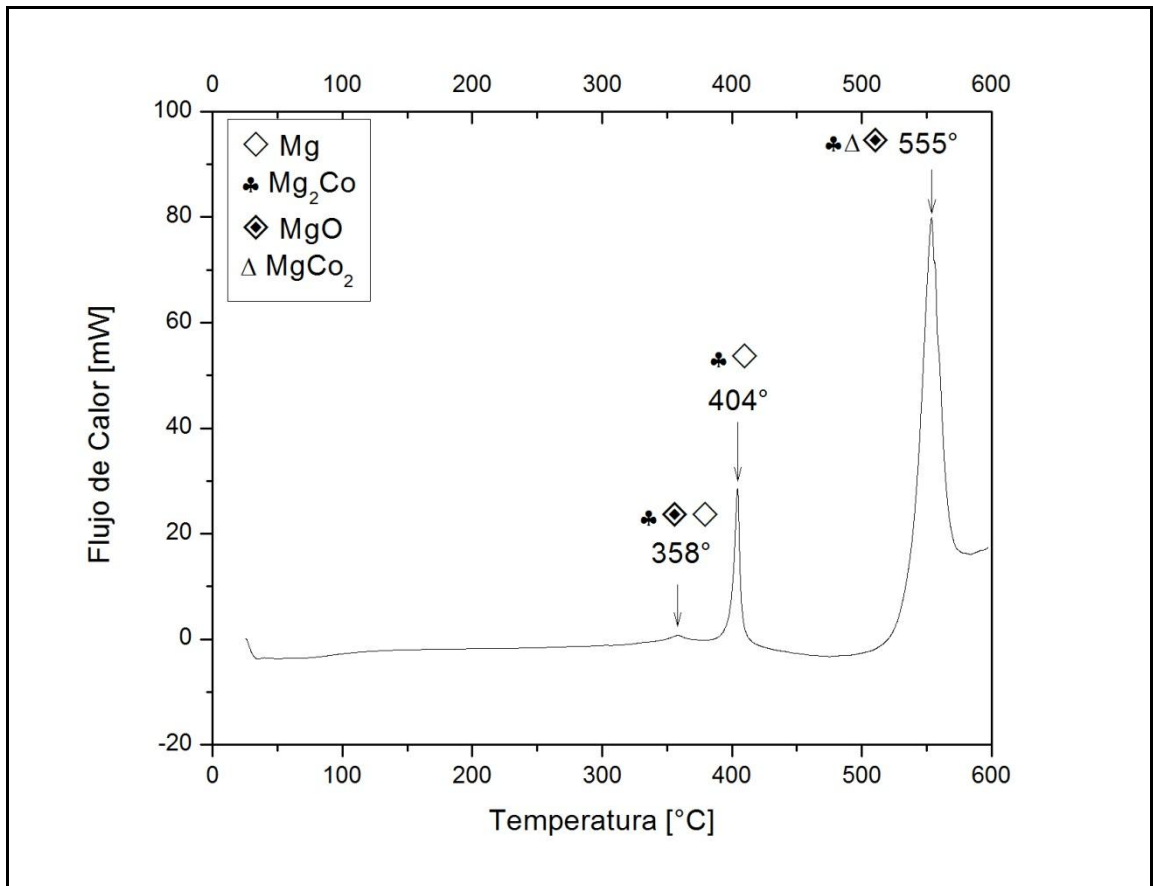


Fig. 19: Curva DSC para composición X=0,9, con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

La curva de DSC representada en la Fig. 19 del tratamiento térmico aplicado, muestra la presencia de 3 eventos exotérmicos, el primero a los 358°C, el segundo a los 404°C muy bien demarcado, y un tercero a los 550°C.

El análisis de difracción de rayos X indica que la muestra original, sin un tratamiento térmico previo, presenta un claro halo de características amorfas, con pequeños peaks identificables, los cuales corresponden a Magnesio y Óxido de Magnesio.

Luego al llevar la muestra a temperaturas de hasta los 358°C aparecen peaks que son insinuaciones del comienzo de la cristalización de la fase cúbica del Mg_2Co , además existen los mismos peaks de Magnesio y Óxido de Magnesio que en el caso anterior.

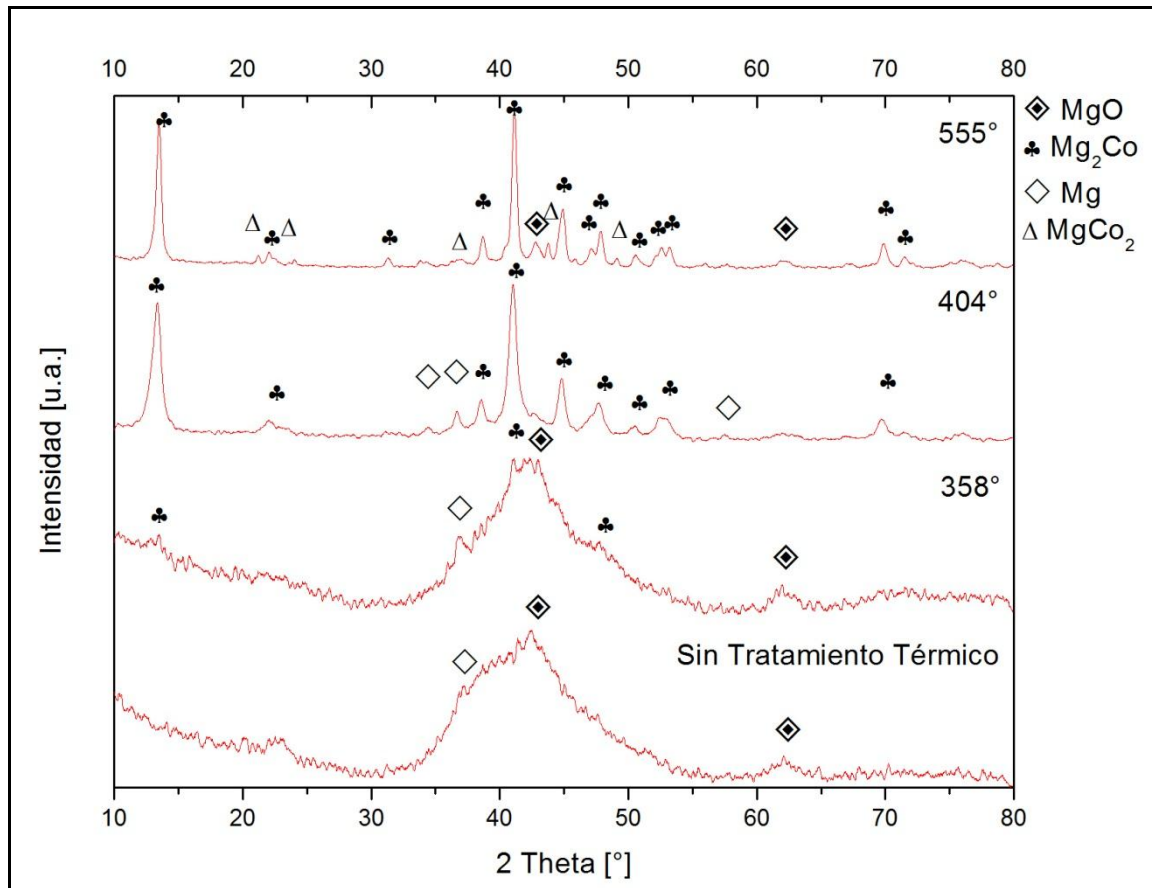


Fig. 20: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,9$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.

A los 404°C se observa claramente los peaks que definen la fase metaestable Mg_2Co con intensidades bastante altas. Otro aspecto importante a destacar es la ausencia de MgO, y que aún persiste Mg que no ha entrado en reacción con los demás elementos.

Llegando al evento presente a los 555°C se observa que aún existe Mg_2Co , con peaks de alta intensidad, también empieza a coexistir la fase $MgCo_2$, además de Magnesio, y reaparecen los peaks de MgO .

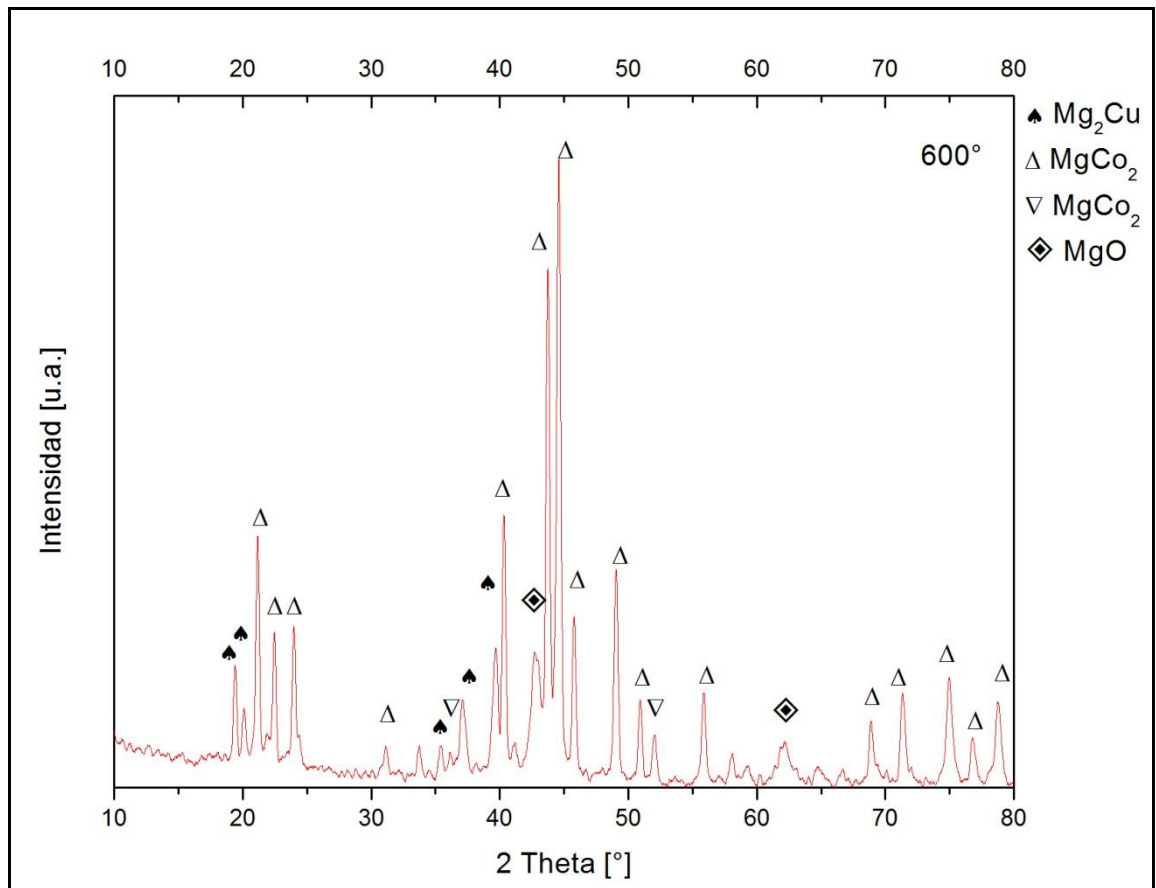


Fig. 21: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,9$, análisis DSC con rampa de $10^{\circ}C/min$ hasta $600^{\circ}C$.

Cuando se alcanzan los $600^{\circ}C$ se observa la presencia de $MgCo_2$, Mg_2Cu , MgO , y la aparición de un par de peaks leves de $MgCu_2$. Ausencia absoluta del metaestable Mg_2Co , como se muestra en la Fig. 21.

4.2.4.- X=0,8, correspondiente a $Mg_2Co_{0,8}Cu_{0,2}$.

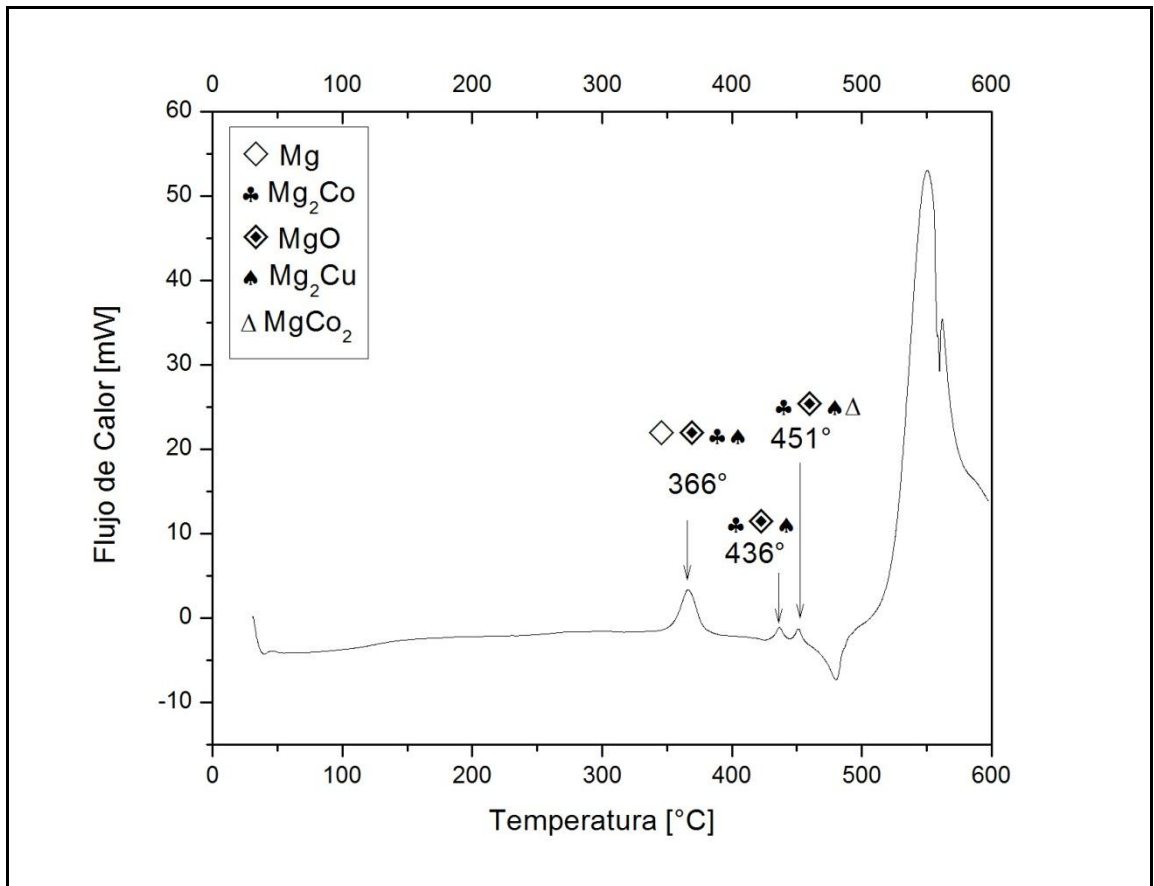


Fig. 22: Curva DSC para composición X=0,8, con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

La curva DSC de la Fig. 22 muestra la existencia de 4 eventos exotérmicos, y uno endotérmico cerca de los 500°C. En este trabajo solo serán analizados los 3 primeros eventos exotérmicos, a 366°C, 436°C y 451°C.

De los patrones de difracción realizados para el estudio de esta composición, podemos ver en la Fig. 23, que en el caso de la muestra sin tratamiento térmico, se trata de un amorfo con algunos peaks correspondientes a Mg y MgO.

Para los 366°C se observa el comienzo de la cristalización del metaestable Mg_2Co , además aparecen peaks de Mg_2Cu , y al igual que en el caso anterior siguen existiendo peaks correspondientes a Mg y MgO.

A los 436°C ocurre la desaparición de los peaks correspondiente a Mg metálico y se produce una disminución de los peaks pertenecientes a MgO. Otro aspecto a destacar es que existe una mayor cristalización de la fase Mg_2Co , lo que es evidenciado por agudización y crecimiento de los peaks de difracción de esta fase.

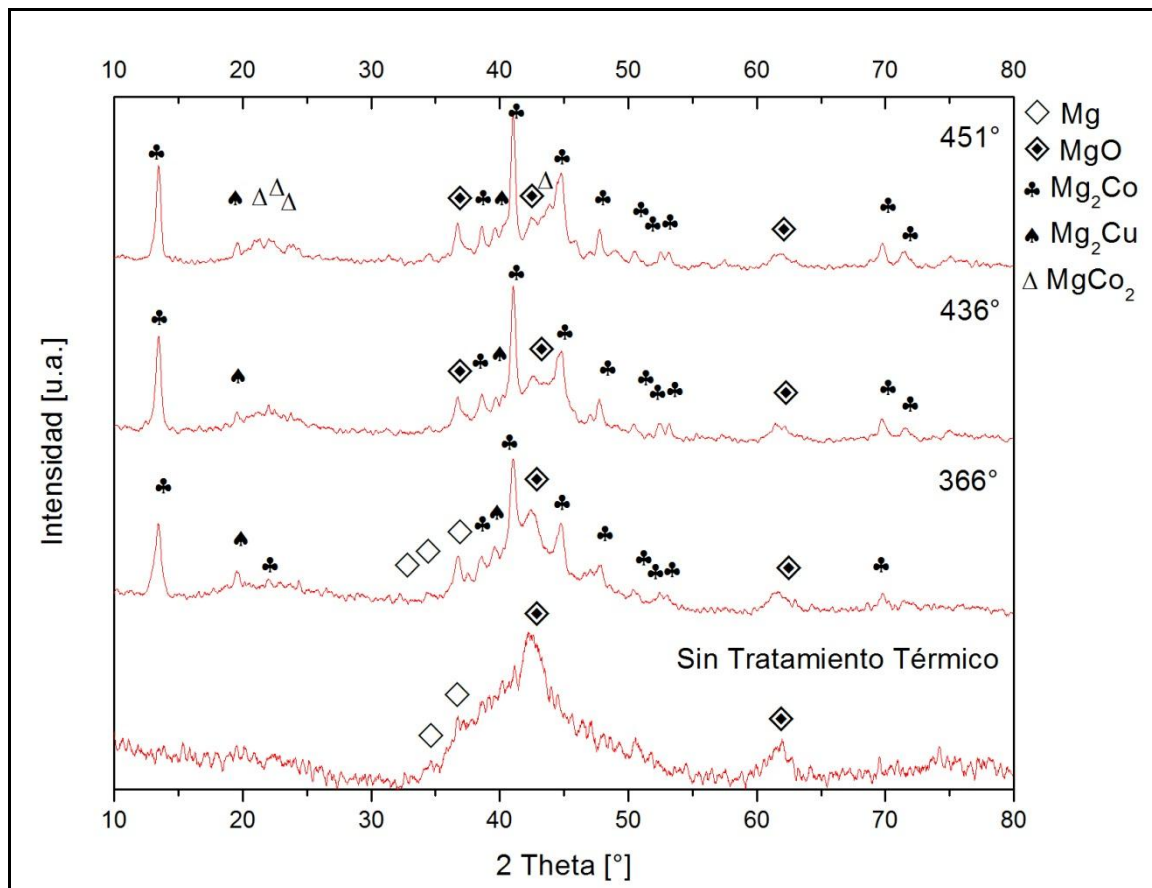


Fig. 23: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,8$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^{\circ}C/min$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.

Al llegar al tercer evento térmico presente a los 451°C se continúa apreciando la mayoría de los peaks de difracción presentes para las fases que existen a los 436°C, con la diferencia que también comienza a prosperar la fase de equilibrio del sistema Mg-Co, MgCo_2 .

A los 600°C ya no existe la presencia de Mg_2Co , tal como se puede apreciar en la figura 24, la fase metaestable se descompone y desaparece totalmente, el Mg y el Co eyectados son utilizados para fortalecer el crecimiento de las otras fases cristalinas presentes, obteniéndose con mayor claridad peaks de difracción de la fase MgCo_2 , así como también de MgO , Mg_2Cu , MgCu_2 .

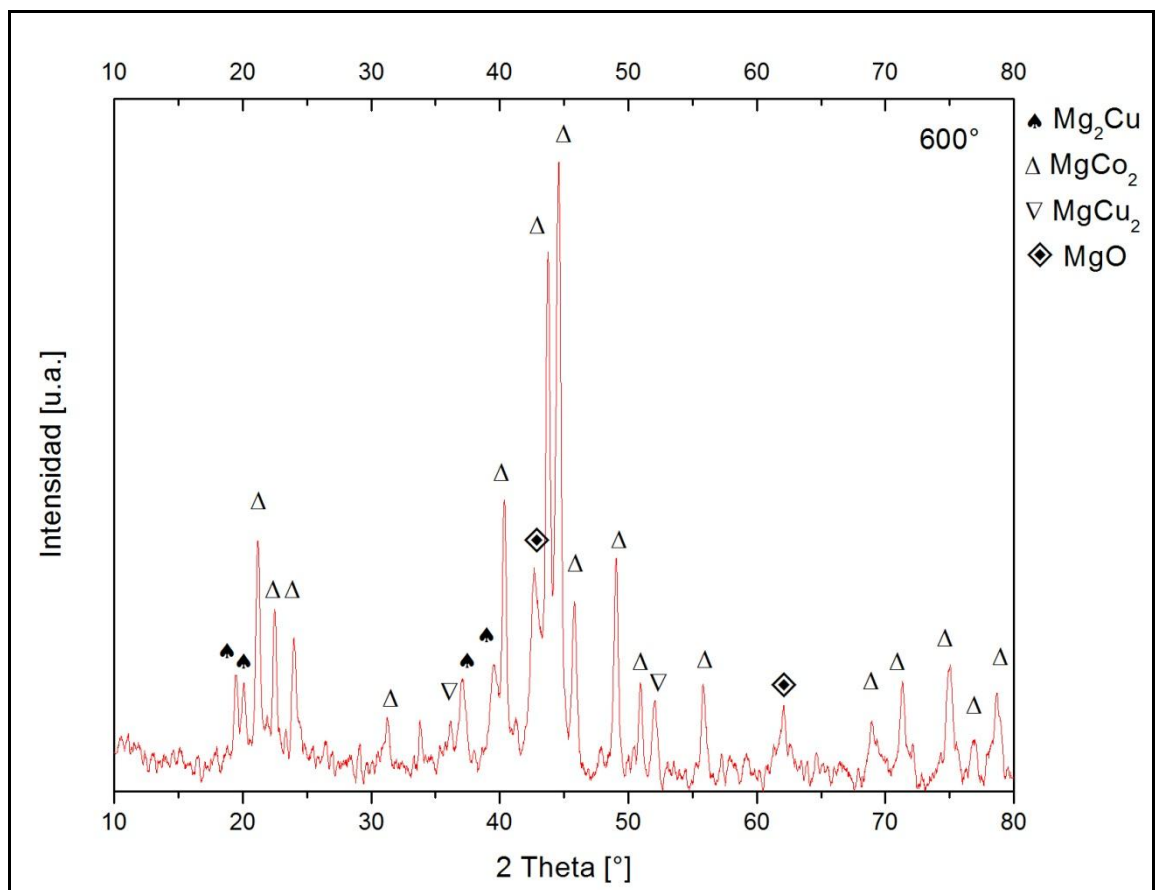


Fig. 24: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,8$, análisis DSC con rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C .

4.2.5.- X=0,7, correspondiente a $Mg_2Co_{0,7}Cu_{0,3}$.

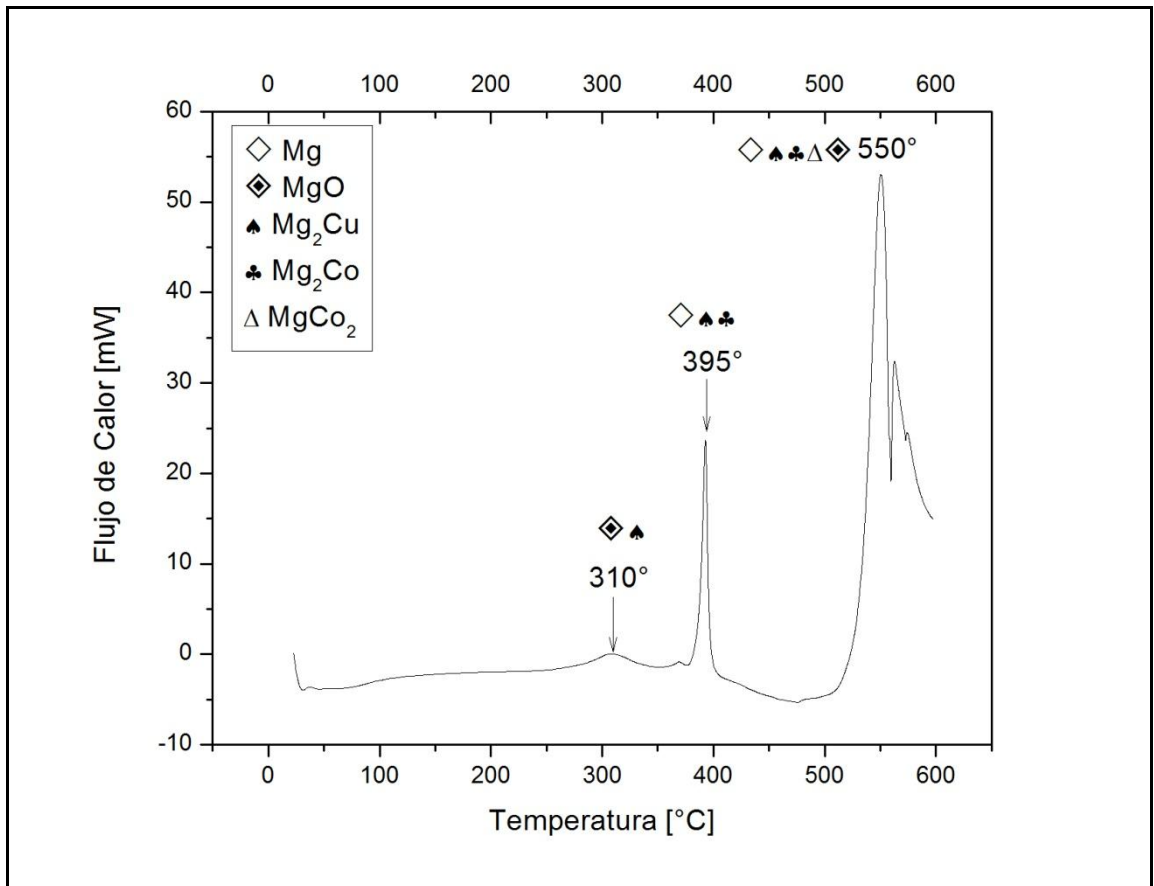


Fig. 25: Curva DSC para composición X=0,7, con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

Del termograma DSC de la Fig. 25, es apreciable la existencia de 3 eventos exotérmicos, entre los 310 y 550°C, los cuales serán analizados con mayor detenimiento a través del método de DRX.

De la muestra obtenida directamente de la molienda a 100 horas, se tiene un halo de características amorfas (Fig. 26), con peaks que denotan la presencia de Óxido de Magnesio.

Al llevar la muestra a 310°C se observan los mismos peaks de Óxido de Magnesio, como en el caso anterior, pero además pequeñas trazas de la cristalización de Mg_2Cu , fase ortorrómbica.

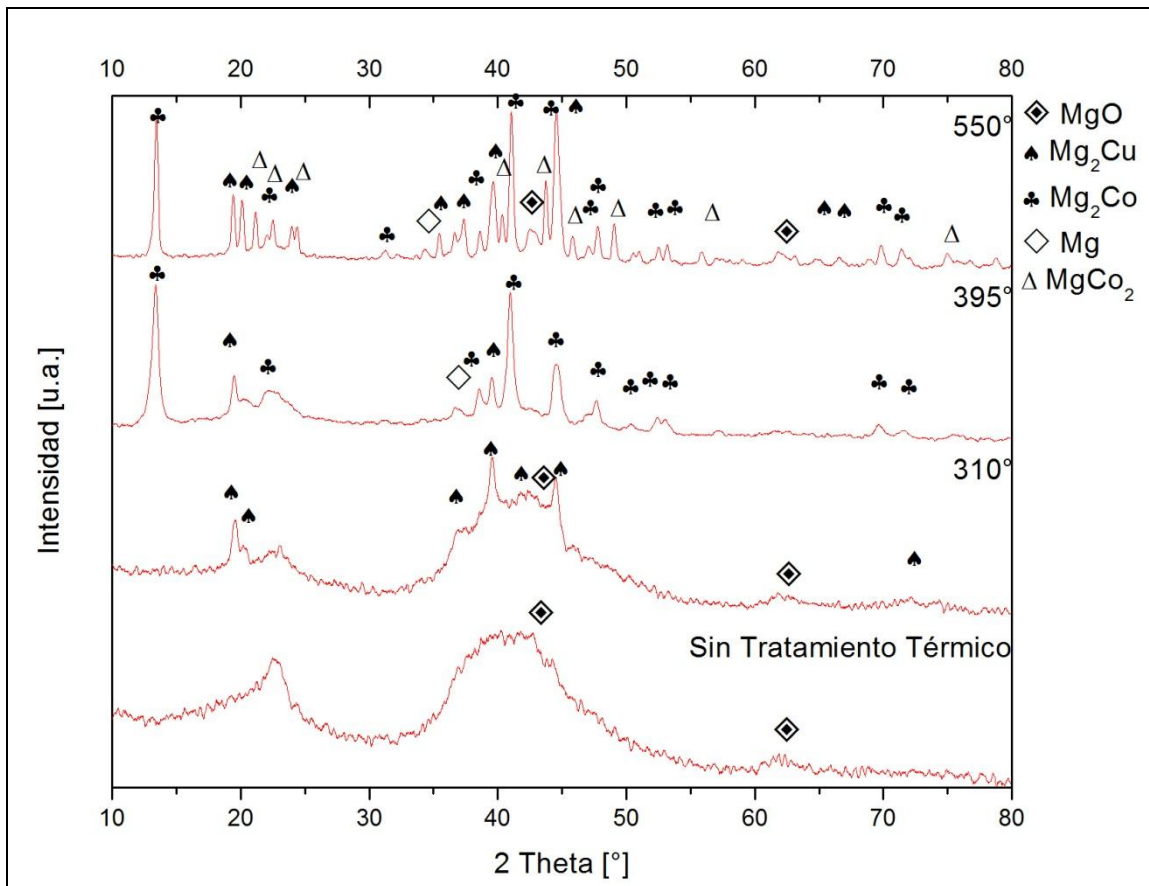


Fig. 26: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,7$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.

La muestra a los 395°C presenta claros peaks Mg_2Co , lo cual evidencia la cristalización de esta fase. También se aprecia la existencia de pequeñas cantidades de Mg_2Cu y Mg .

Llegando al evento exotermico presente a los 550°C se observa que aún existe Mg_2Co a estas temperaturas, con peaks de alta intensidad y coexistiendo con la fase $MgCo_2$, que existe en pequeñas cantidades pero con peaks claramente definidos, por otro lado los peaks correspondientes al Magnesio, y Mg_2Cu se definen completamente.

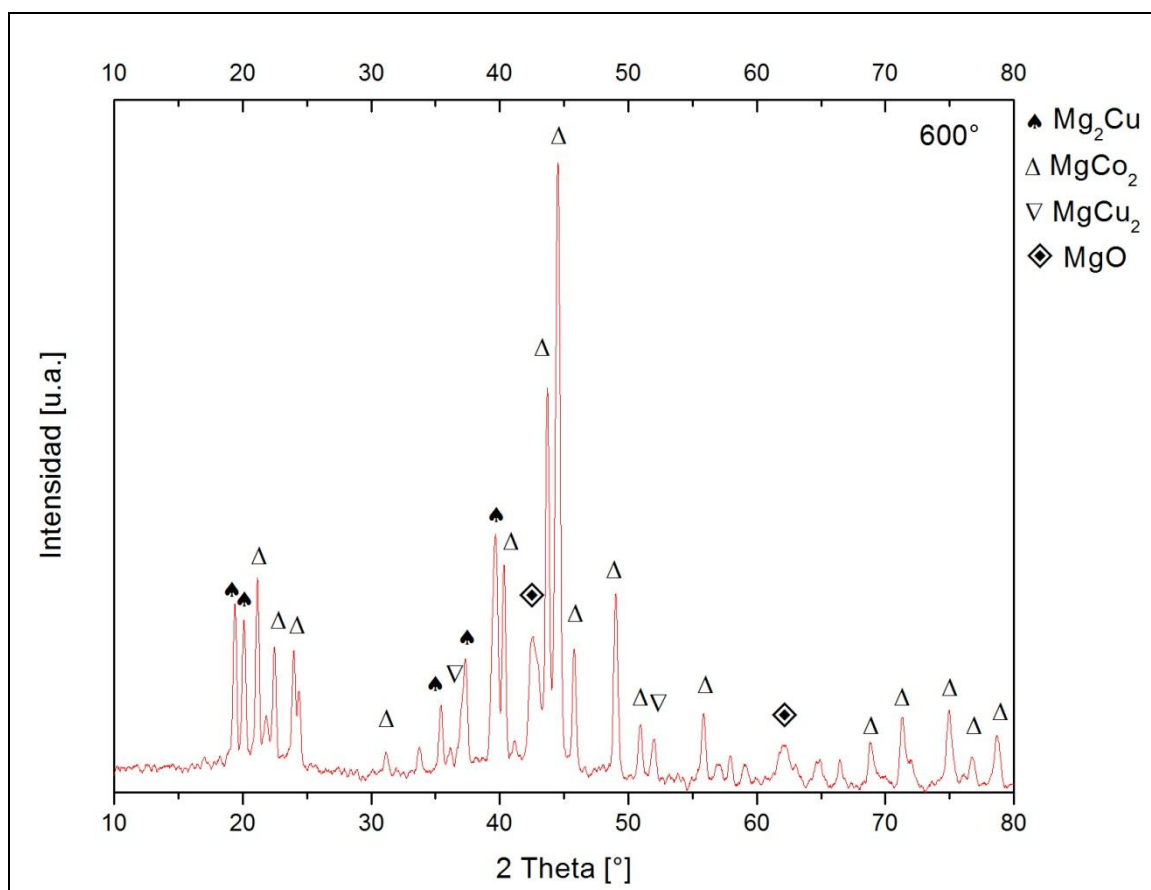


Fig. 27: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,7$, análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

La Fig. 27 muestra el difractograma de la muestra tratada hasta los 600°C, se destaca la presencia clara las fases: $MgCo_2$, Mg_2Cu , MgO , y la aparición de

tenues peaks de difraccion pertenecientes a $MgCu_2$. A esta temperatura desaparece absolutamente la fase metaestable Mg_2Co .

4.2.6.- $X=0,6$, correspondiente a $Mg_2Co_{0,6}Cu_{0,4}$.

El tratamiento térmico para su estudio preliminar fue el estándar, es decir, la muestra fue sometida a un calentamiento lineal a $10^\circ C/min$ partiendo de la temperatura ambiente hasta los $600^\circ C$ en atmosfera de N_2 .

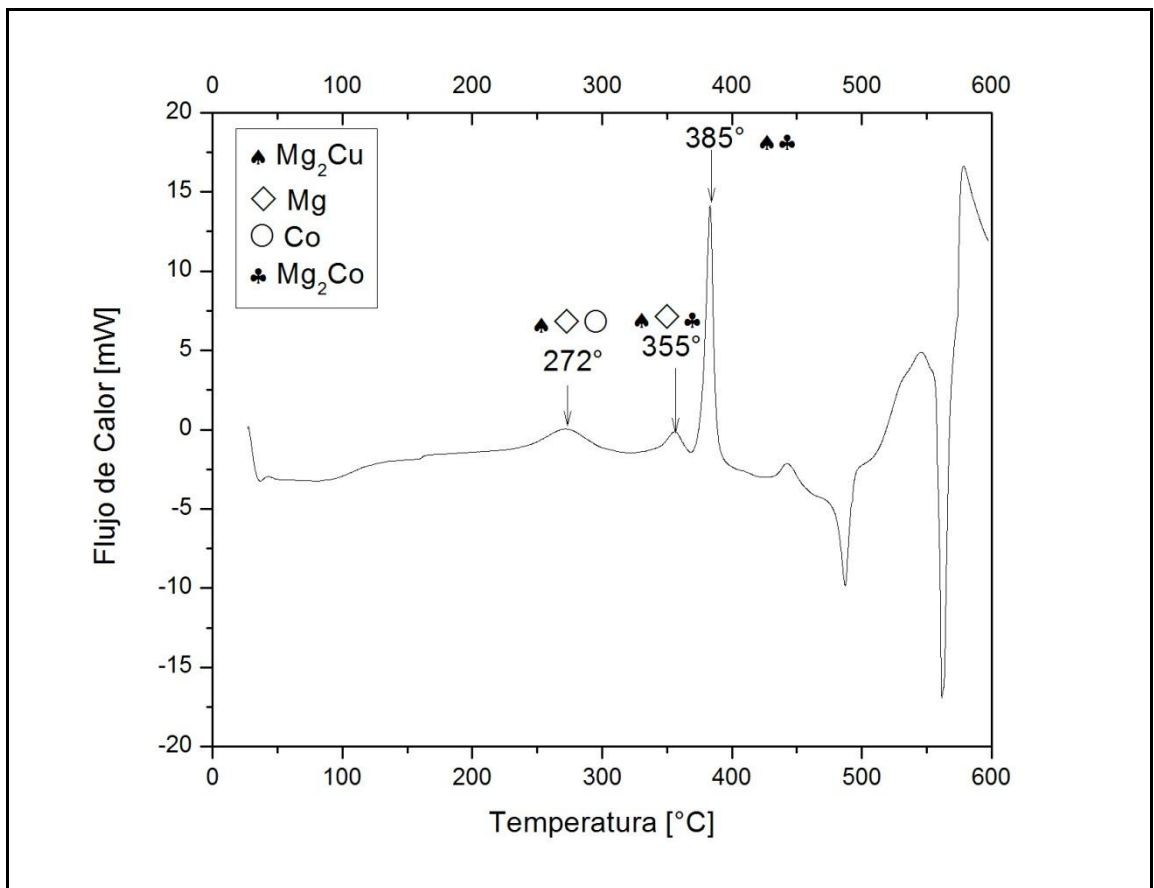


Fig. 28: Curva DSC para composición $X=0,6$, con rampa de $10^\circ C/min$ hasta $600^\circ C$.

En la curva DSC de la Fig. 28, está a la vista la presencia de a lo menos 3 eventos exotérmicos, siendo los 3 primeros los que serán analizados con mayor profundidad.

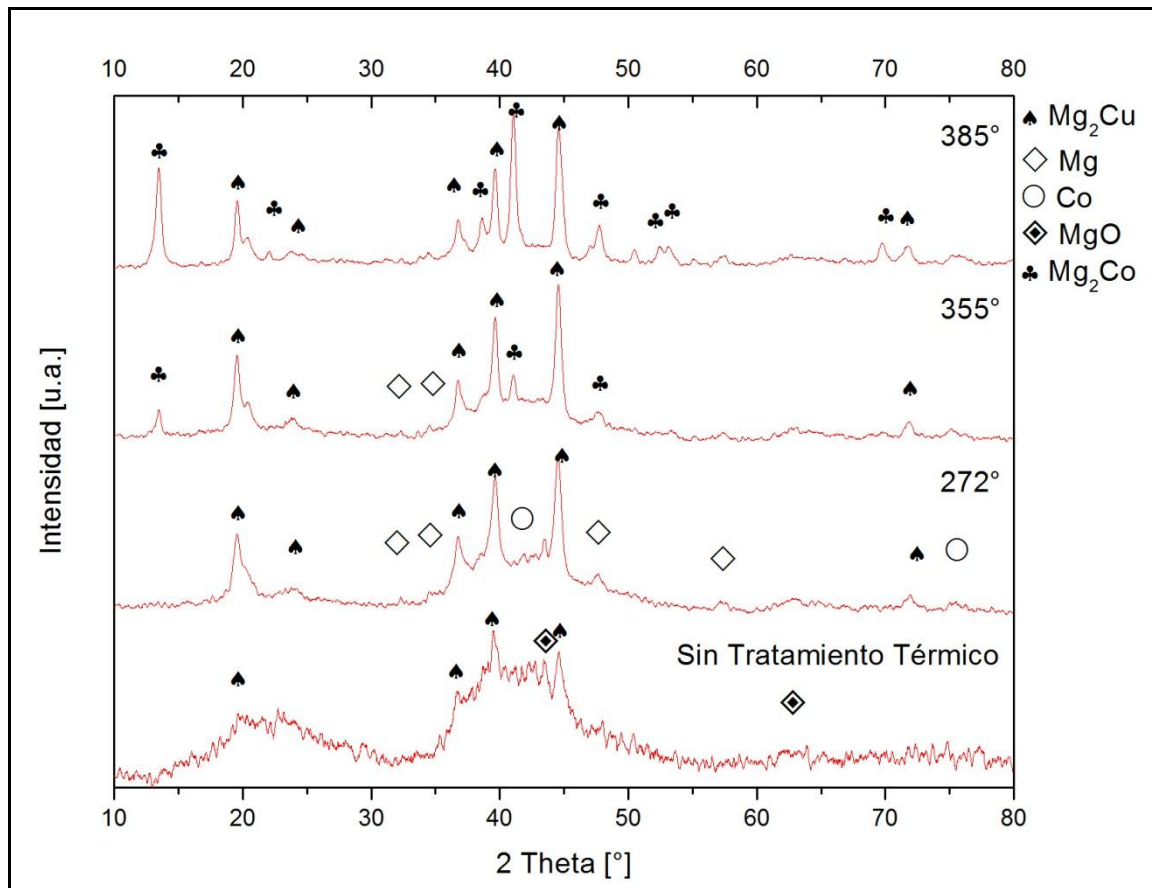


Fig. 29: Difractogramas para composición correspondiente a X=0,6, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.

Del difractograma obtenido del análisis DRX para la muestra sin tratamiento térmico además del característico halo amorfo se divisan la presencia de peaks que indican la presencia de Óxido de Magnesio, y la fase Mg₂Cu, como se indica en la Fig. 29.

Luego al llevar la muestra a una temperatura de 272°C se aprecia en el sistema la existencia de Mg_2Cu , y la particularidad de que aparecen peaks correspondientes a dos de los elementos de partida para la formación de la muestra como lo son el magnesio y cobalto metálicos.

A los 355°C desaparecen los peaks de Cobalto, y aparecen levemente los peaks característicos del Mg_2Co .

Ya para los 385°C se puede observar claramente los peaks de difracción del Mg_2Co , lo que indica una mayor cristalización, y también se destaca la desaparición de los peaks de Mg.

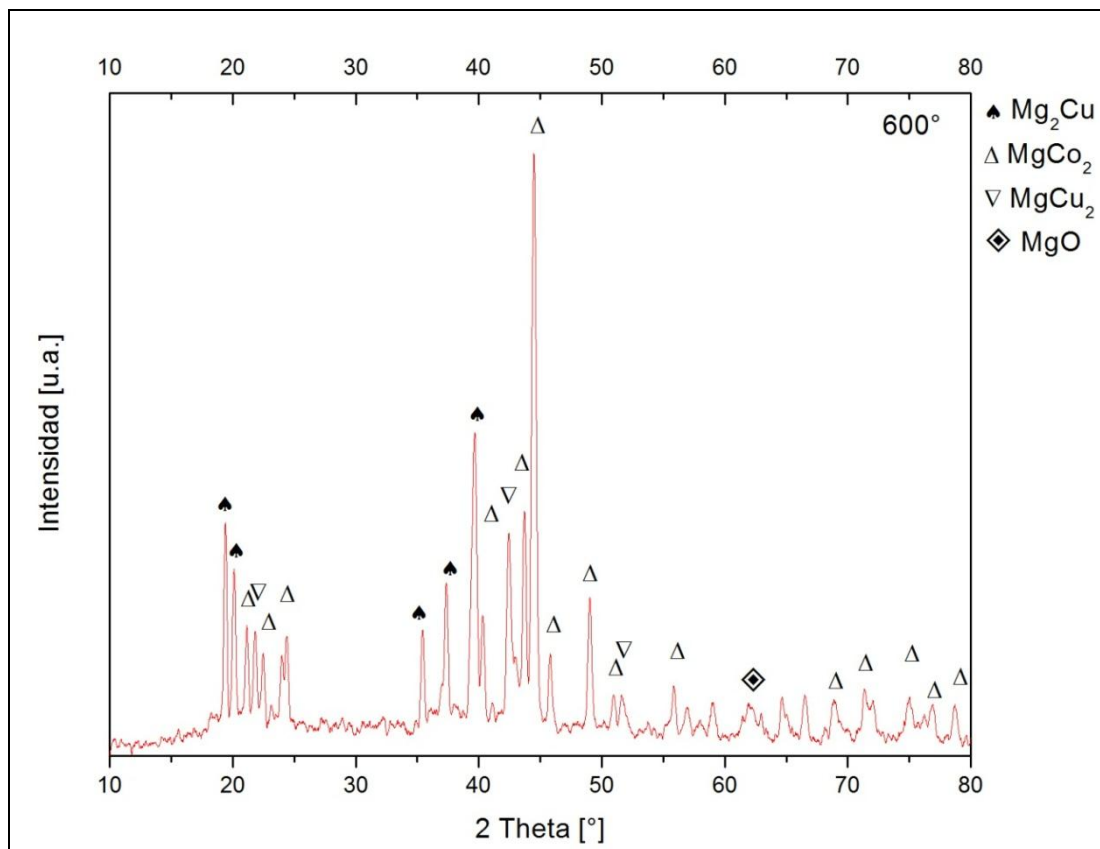


Fig. 30: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,6$, análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

En la Fig. 30 se encuentra el patrón de difracción de la muestra tratada hasta 600°C, en ella se puede observar la presencia de peaks característicos de Mg_2Cu , $MgCo_2$, $MgCu_2$, y MgO . Se descarta presencia de Mg_2Co .

4.2.7.- X=0,5, correspondiente a $Mg_2Co_{0,5}Cu_{0,5}$.

Del tratamiento térmico con método DSC hasta 600°C se obtuvo el termograma mostrado en la Fig. 31. En ella se aprecian 3 eventos exotérmicos entre los 360°C y 450°C, los cuales corresponden a posibles cristalizaciones.

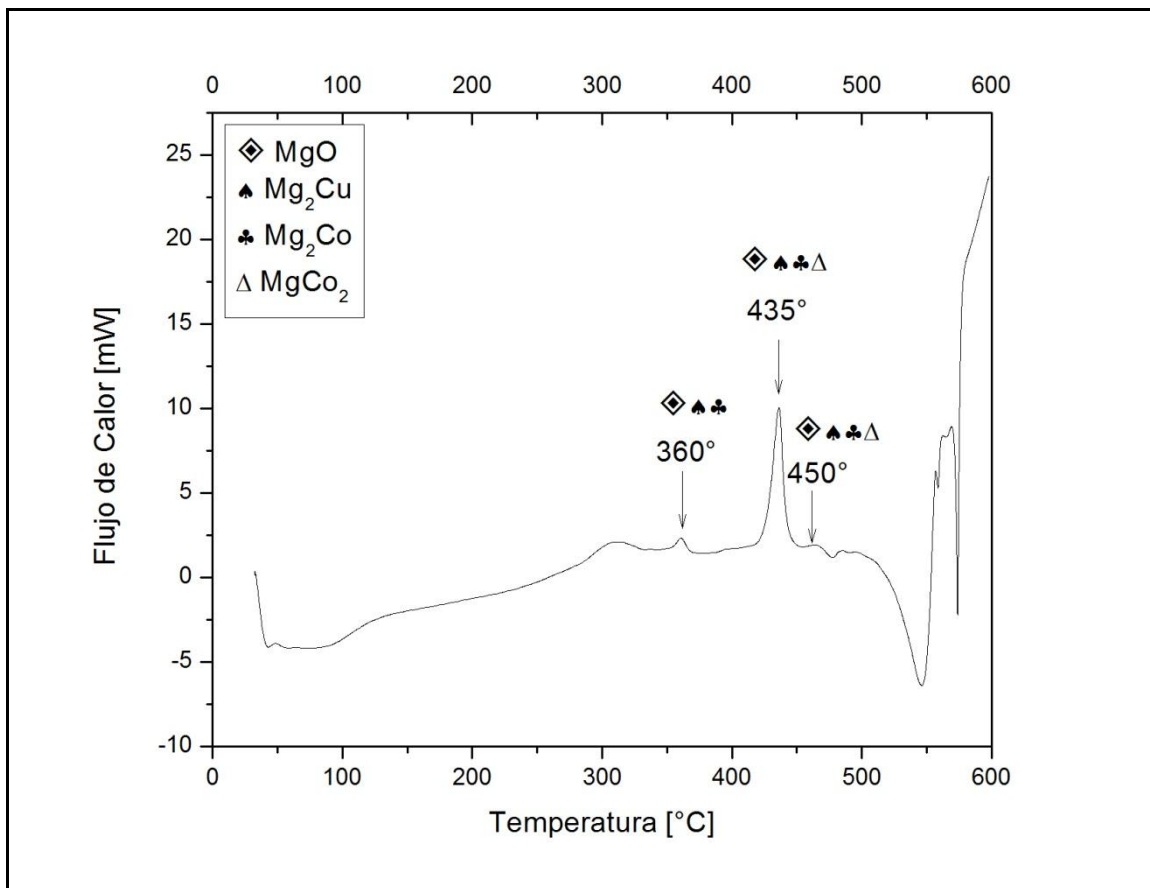


Fig. 31: Curva DSC para composición X=0,5, con un calentamiento lineal de 10°C/min hasta 600°C.

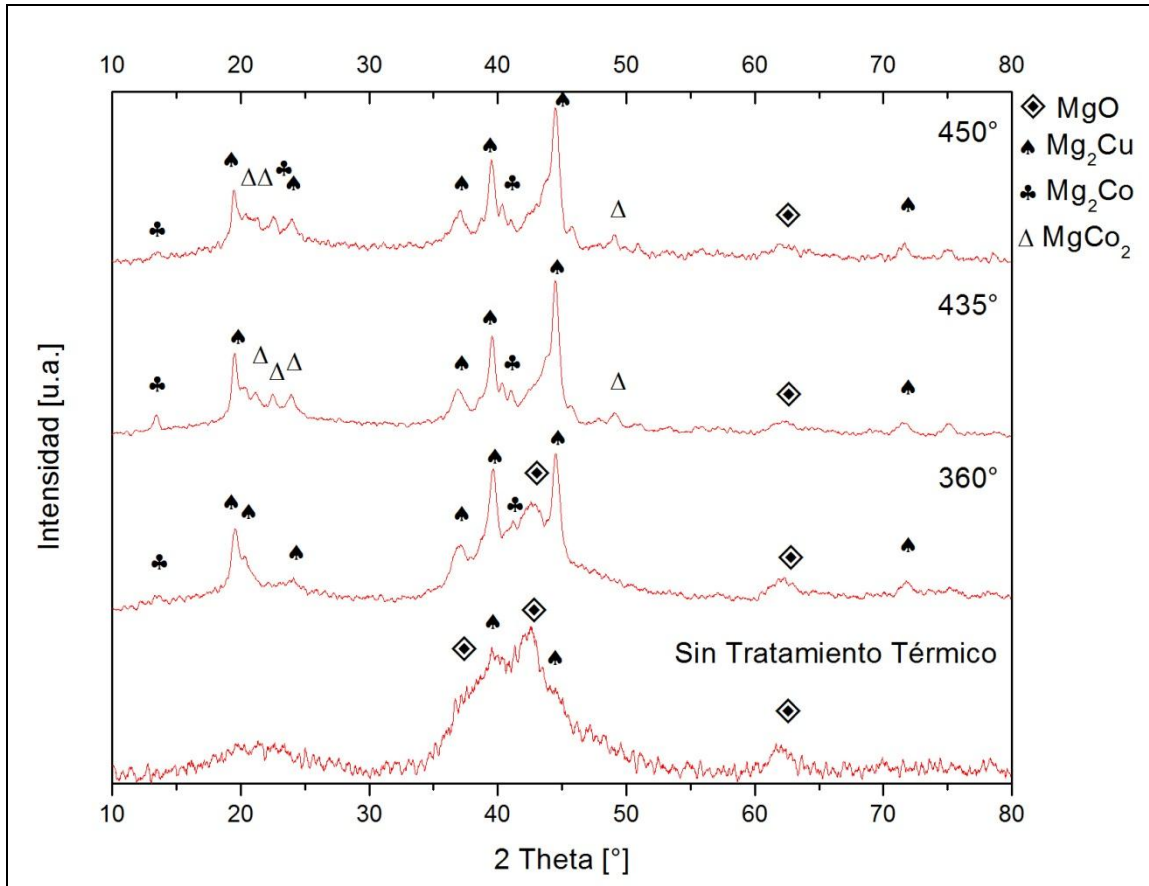


Fig. 32: Difractogramas para composición correspondiente a X=0,5, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.

El difractograma de la Fig. 32, indica que en primera instancia es evidente que la muestra al no ser expuesta a tratamiento térmico posee características amorfas, sin embargo presenta ciertos peaks característicos de MgO.

Llegando a 360°C los peaks de Mg₂Cu se notan claramente. A esta temperatura comienzan a aparecer peaks característicos de Mg₂Co, como los que se presentan a los 13° y 41°, sin embargo son de baja intensidad.

A los 435°C aparece la cristalización de $MgCo_2$, coexistiendo con Mg_2Co cuyos peaks aumentan levemente en intensidad, siguen presentándose Óxido de Magnesio y Mg_2Cu es altamente favorecida por el incremento de la temperatura.

Al someter a la muestra a un tratamiento de 450°C, los peaks de intensidad correspondientes a Mg_2Co decaen, y se mantienen los pertenecientes a Mg_2Cu , $MgCo_2$ y MgO .

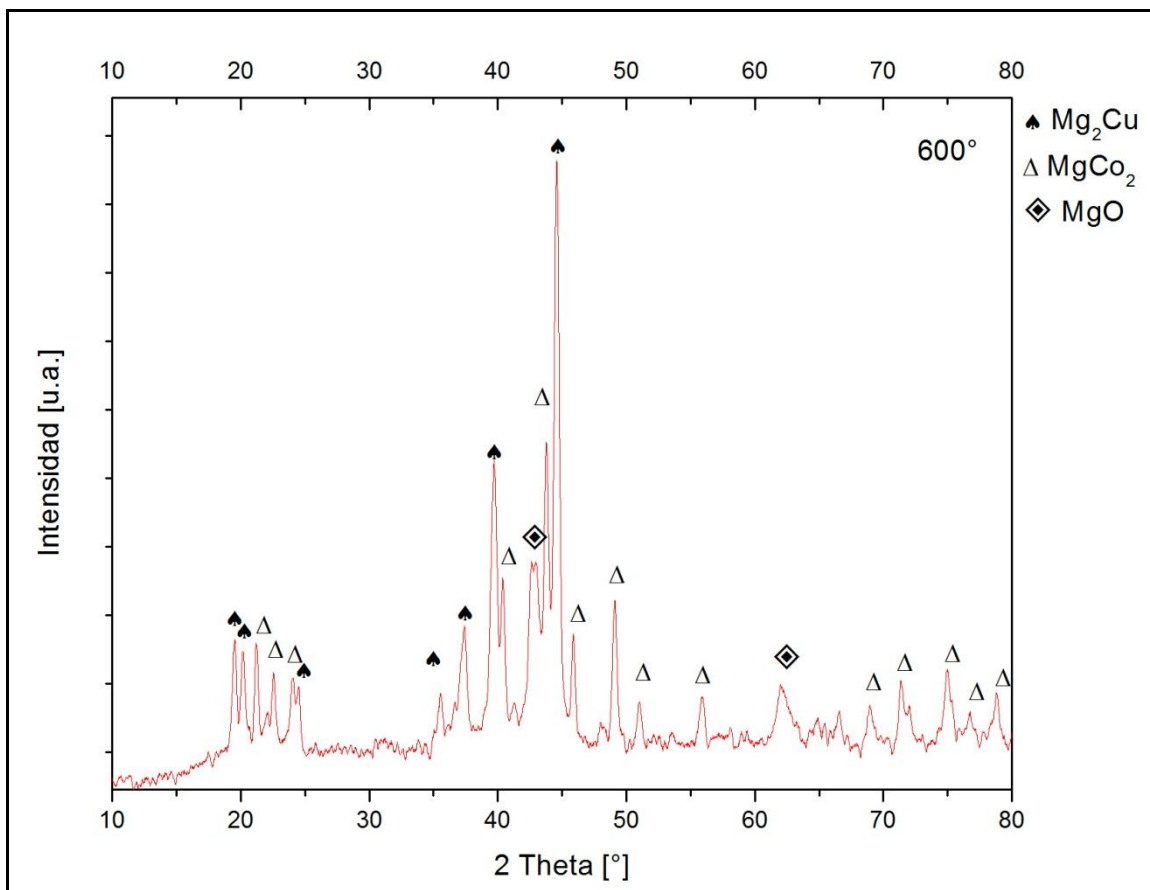


Fig. 33: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,5$, análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

A los 600°C desaparece completamente el Mg_2Co , tal como se muestra en la figura 33, y se observan solo 3 fases bien definidas, Mg_2Cu , MgCu_2 y MgO .

Por los análisis realizados y observando la tendencia que existe entre el contenido de Cu y Co en la muestra, se vislumbra que a menor cantidad de Cobalto la probabilidad de encontrar Mg_2Co decrece y como es la fase de interés del estudio de este trabajo se procedió a realizar una molienda intermedia más entre el valor de $X=0,5$ y $X=0$.

4.2.8.- X=0,2, correspondiente a $Mg_2Co_{0,2}Cu_{0,8}$.

En la Fig. 34, se muestra el termograma DSC donde se puede distinguir tres peaks exotérmicos, uno a los 356°C, otro a los 390°C y seguido de un evento endotérmico el tercer peak exotérmico a los 560°C.

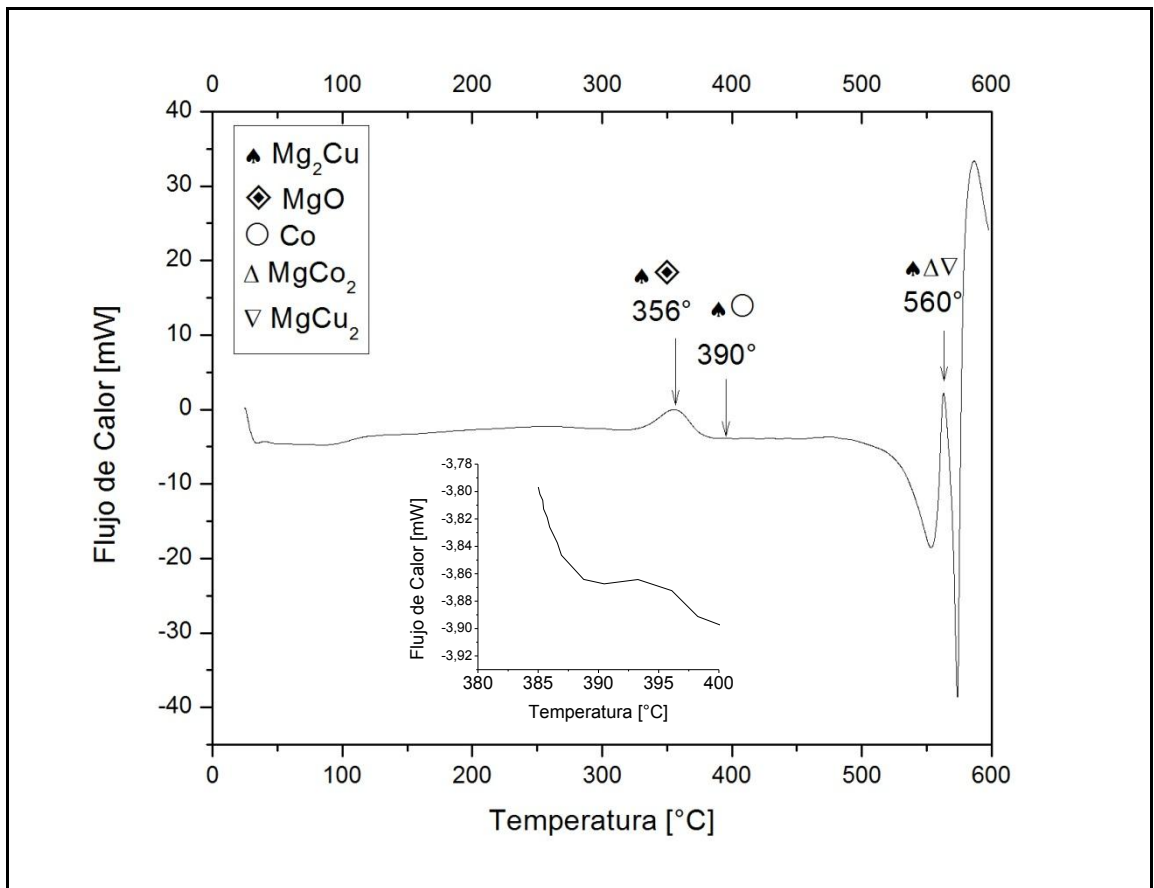


Fig. 34: Curva DSC para composición X=0,2, con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

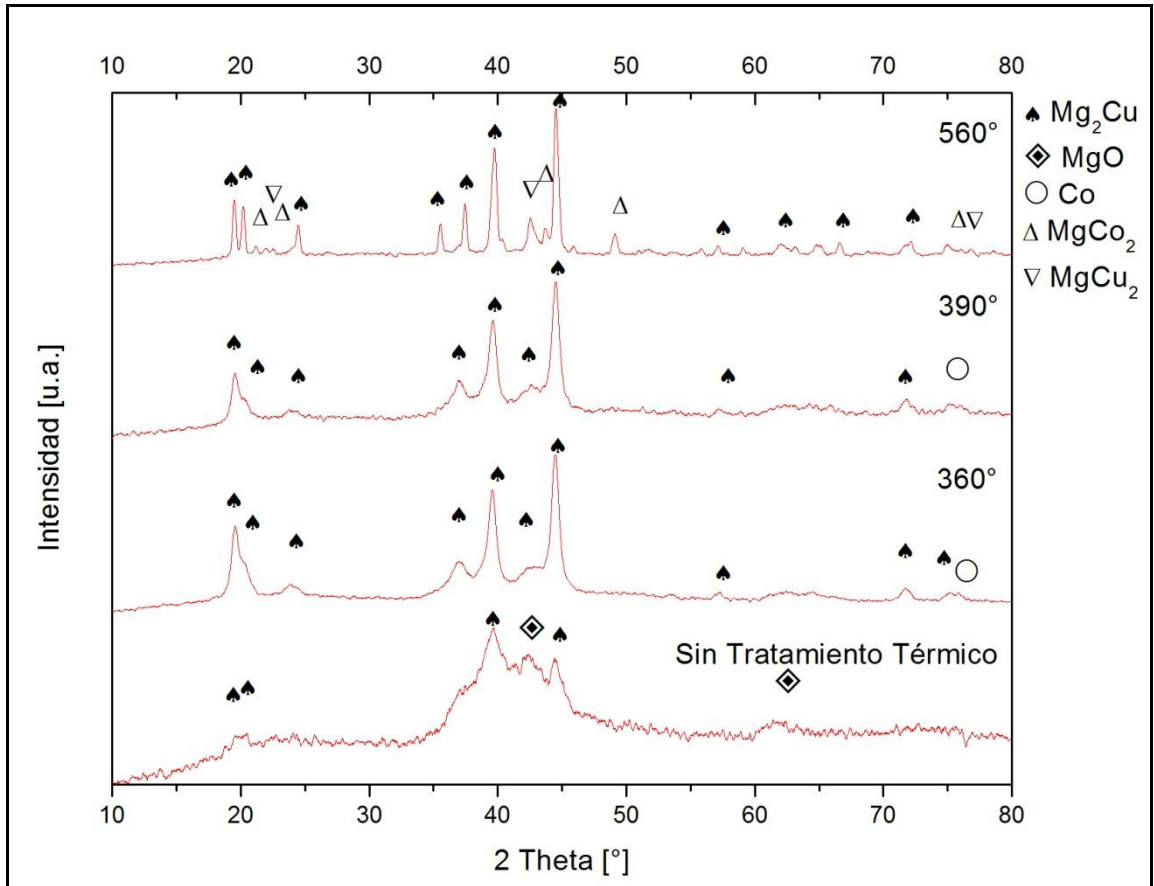


Fig. 35: Difractogramas para composición correspondiente a $X=0,2$, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de ocurrencia de los eventos exotérmicos.

En la Fig. 35, del difractograma obtenido de la muestra sin un proceso térmico se detectan algunos peaks que denotan la presencia de Mg_2Cu , y MgO .

Al calentar la muestra hasta 360°C , se observa una alta cristalización de Mg_2Cu , y un pequeño peak de Co metálico.

Al llevar la muestra a temperaturas de 390°C se observan los mismos peaks que en el evento anterior sin un evidente agudizamiento de los peak de intensidad.

Llegando a 560°C para el estudio del tercer peak exotérmico el difractograma indica que desaparece el rastro de Cobalto, se sigue presentando Mg₂Cu con peaks más definidos, y surgen las fases MgCo₂ y MgCu₂.

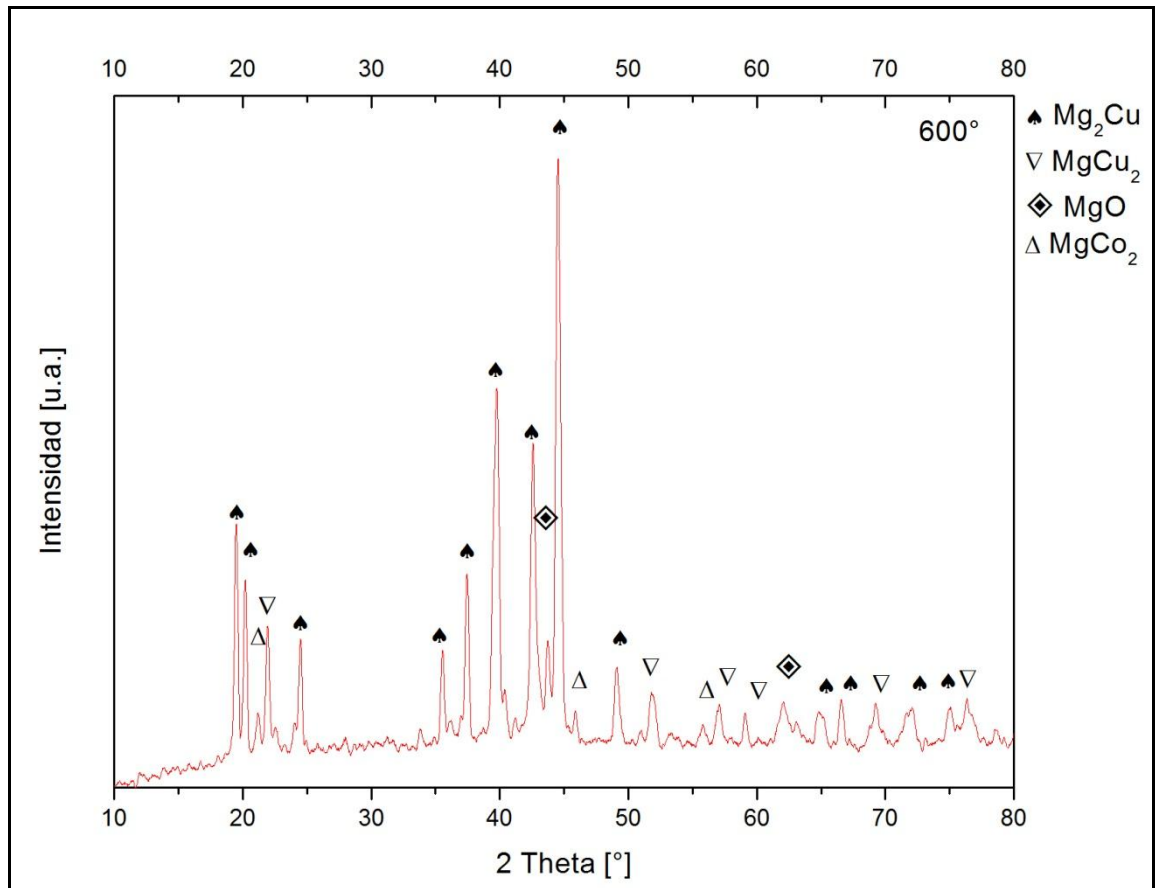


Fig. 36: Difractogramas para composición correspondiente a X=0,2, análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

La Fig. 36 muestra el difractograma para la composición en estudio, tratada hasta los 600°C, donde se aprecia la presencia de cuatro fases: la de Mg₂Cu, que ha estado presente en todas las temperaturas analizadas y las fases de MgCu₂, MgCo₂ y MgO.

Para esta composición estequiométrica no se detectó la presencia de la fase cúbica Mg_2Co , para ninguna de las temperaturas de tratamiento. Lo cual confirma la premisa de que a menor cantidad de cobalto en la muestra la probabilidad de encontrar la fase de interés es mínima o esta se puede presentar en tan bajas cantidades que es casi imperceptible.

4.2.9.- X=0, correspondiente a Mg₂Cu.

En el termograma de la Fig. 37, no se evidencia la ocurrencia de algún evento exotérmico sobre los 200°C y bajo los 500°C. En esta composición no hay presencia de Cobalto, por este motivo y dado que no se aprecian peaks térmicos, no se realizaran tratamientos térmicos intermedios, por lo que solo se analizará con difracción de rayos X la muestra original sin tratamiento térmico y una muestra después de haber sido tratada hasta los 600°C.

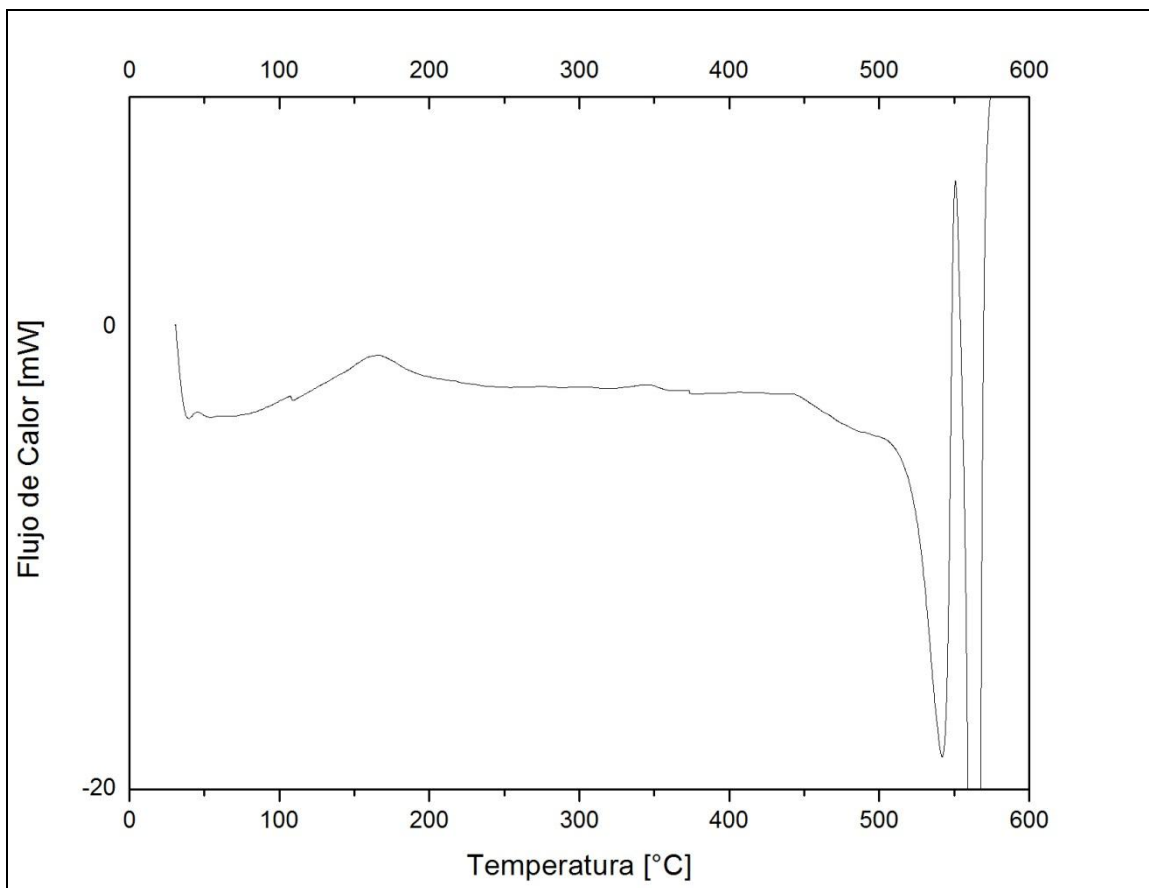


Fig. 37: Curva DSC para composición X=0, con rampa de 10°C/min hasta 600°C.

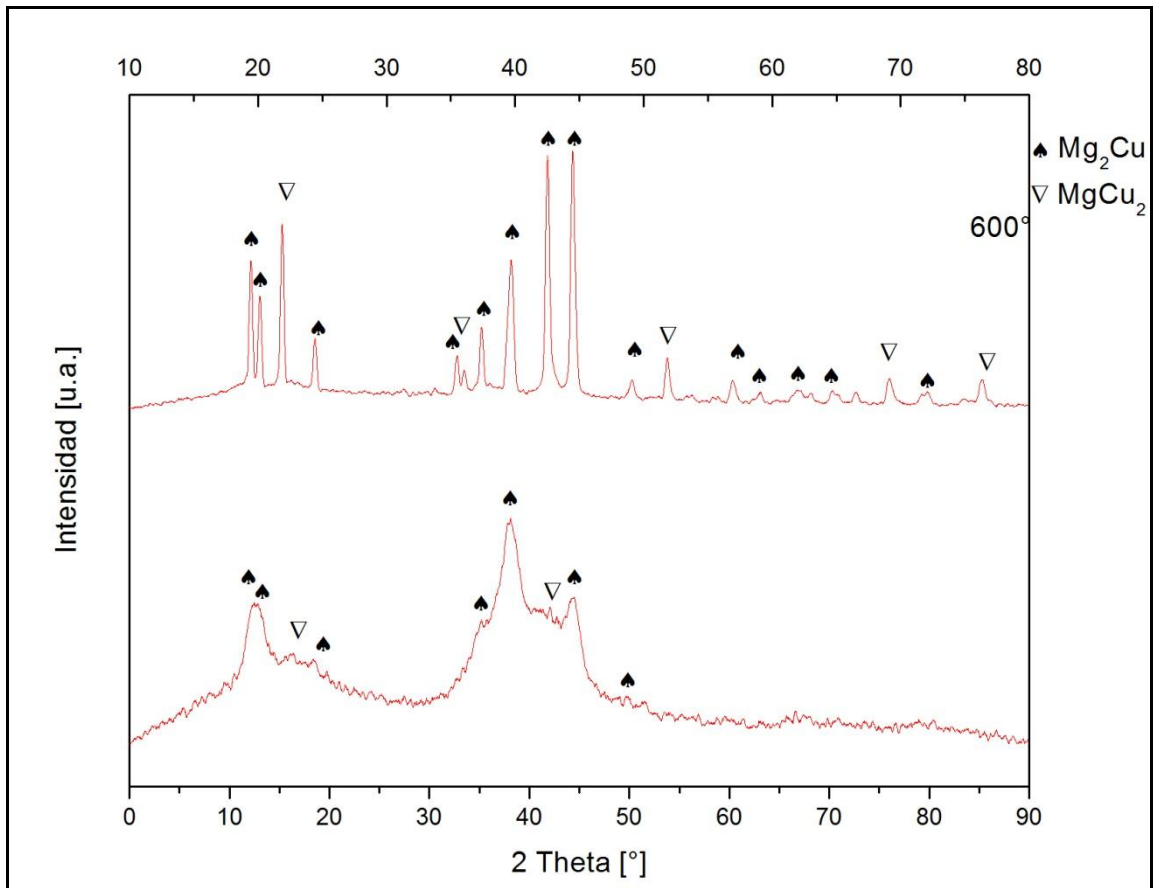


Fig. 38: Difractogramas para composición correspondiente a X=0, sin tratamiento térmico, y análisis DSC con rampa de 10°C/min hasta los 600°C.

Los difractogramas de la Fig. 38, muestran que los patrones de difracción sin tratamiento térmico, presentan características semi-amorfas, ya que exhibe peaks claramente identificables, que corresponden a las fases de Mg₂Cu y MgCu₂.

A los 600°C el patrón de difracción confirma la existencia de las fases Mg₂Cu y MgCu₂, ya presentes en el difractograma anterior, pero en este caso los peaks detectados son de mayor intensidad y agudeza, indicando gran porcentaje de cristalinidad.

4.3.- Evolución de la cristalización de Mg₂Co, según la estequiometría usada.

Para poder apreciar la evolución de la obtención de la fase cúbica Mg₂Co, para las diferentes estequiometrías empleadas en este trabajo, se realizaron los análisis térmicos y de difracción de rayos x, para poder observar los posibles peaks exotérmicos que evidenciaran la cristalización del compuesto, y su posterior verificación indagando la correspondencia entre peaks característicos que presenta ese compuesto con los patrones de difracción establecidos. Para poder apreciar la evolución de la obtención de la fase cúbica Mg₂Co, en cada una de las diferentes estequiometrías empleadas en este trabajo, se utilizaron los métodos de análisis térmico y de difracción de rayos x, para poder realizar el seguimiento del posible peak exotérmico que evidenciaran la cristalización del compuesto, y su posterior correlación con el patrón de difracción para dicha muestra según el procedimiento de estudio establecido.

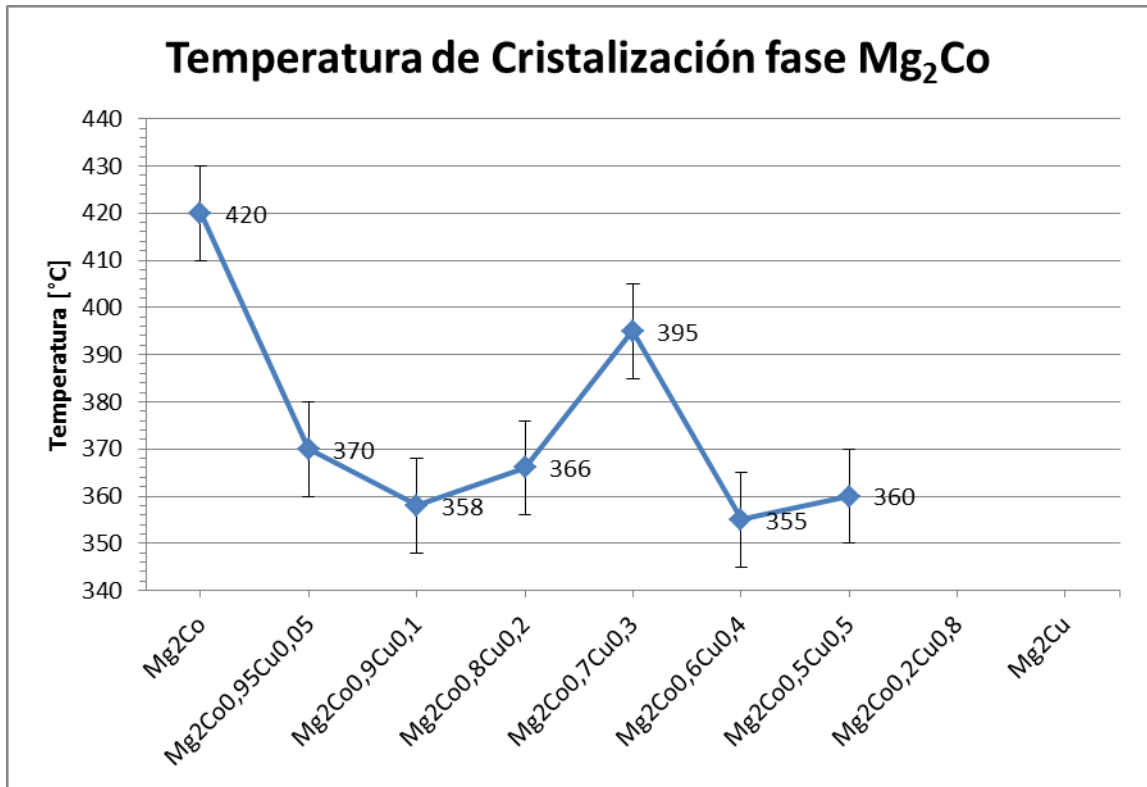


Fig. 39: Evolución de la temperatura de cristalización de Mg₂Co, según estequiometría usada.

Es perceptible en la Fig. 39, que la temperatura de obtención de la fase cúbica de Mg₂Co baja considerablemente al agregar Cobre como un tercer elemento al sistema. La variación en la temperatura de obtención del compuesto Mg₂Co va desde 420°C ± 10°C en el caso de la estequiometría Mg₂Co, hasta llega a un mínimo de 355°C ± 10°C para la estequiometría Mg₂Co_{0,6}Cu_{0,4}, dándose una diferencia en la obtención del compuesto de 65°C, lo cual permite manifestar que el cobre como tercer elemento es un buen catalizador, ya que permite disminuir ampliamente la obtención de la fase metaestable requerida.

4.4.- Evolución de la estabilidad metaestable del Mg_2Co , según la estequiometría usada.

La grafica expuesta en la Fig. 40, permite visualizar las distintas temperaturas que determinan el rango de estabilidad térmico Mg_2Co , para las distintas estequiometrías.

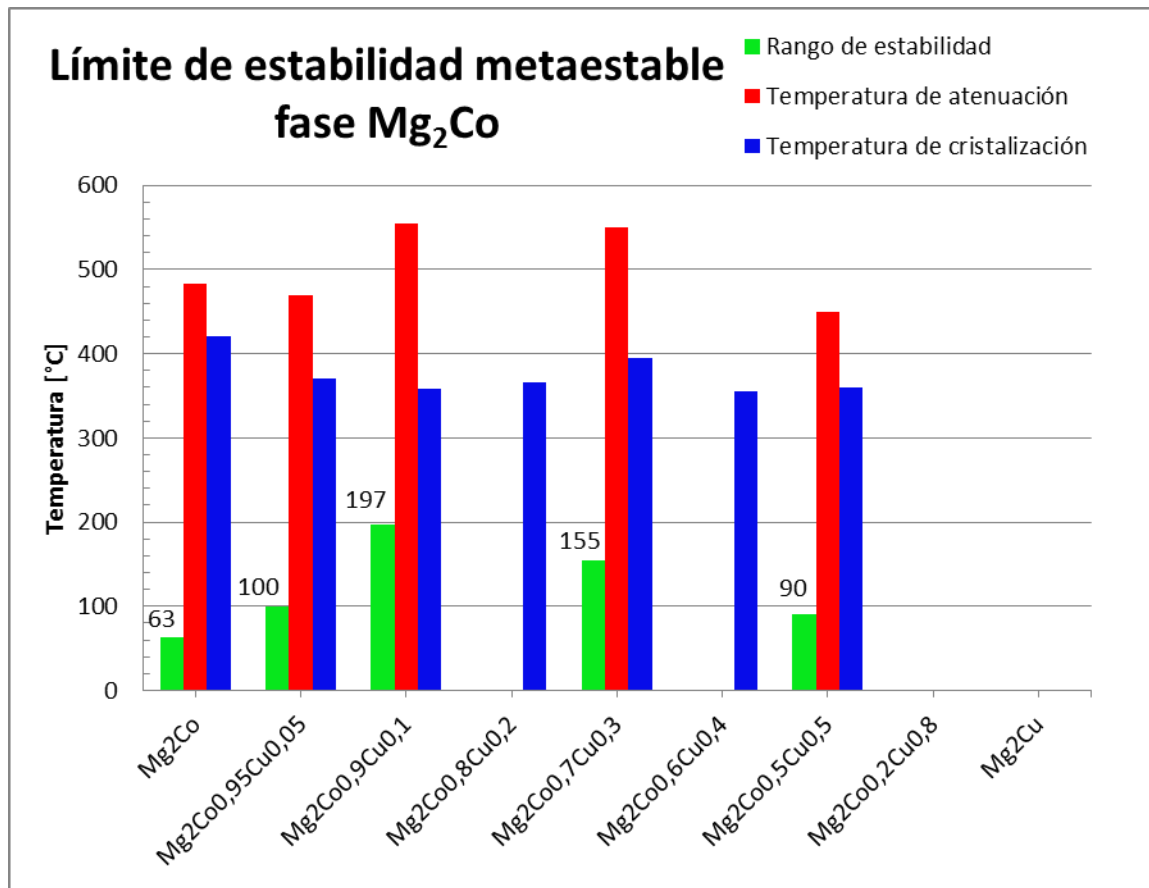


Fig. 40: Representación de las temperaturas de cristalización, temperatura de atenuación y rango de estabilidad metaestable del Mg_2Co .

En la Fig. 40 se indica en color azul la temperatura a la cual comienzan a aparecer los primeros indicios de la fase Mg_2Co , es decir, la temperatura de inicio de cristalización. En color rojo se muestran las temperaturas a las cuales

los peaks de Mg_2Co comienzan a disminuir, es decir, se atenúa la obtención de este compuesto, debido a la aparición y cristalización de una fase de mayor estabilidad como lo es el $MgCo_2$. Finalmente en verde se encuentra la diferencia entre la temperatura de cristalización y temperatura de atenuación, la cual se traduce en los límites de presencia de la fase Mg_2Co , lo que se denomina rango de estabilidad metaestable.

Observando con atención los datos de rango de estabilidad es fácilmente apreciable que al aumentar la proporción de cobre este rango comienza a aumentar, llegando a ostentar $193^\circ C$ en los cuales la presencia de Mg_2Co es totalmente apreciable en el caso de la estequiometría $Mg_2Co_{0,9}Cu_{0,1}$, teniendo en cuenta que la muestra sin cobre tiene solo $63^\circ C$ en los cuales el Mg_2Co se presenta de forma inequívoca. Con la consideración anterior es posible evidenciar que se aumenta en $130^\circ C$ el rango de estabilidad. Luego al seguir aumentando la concentración de Cobre este rango comienza a disminuir, pero aun así el rango de estabilidad sigue siendo mayor, que en el caso en el cual no existe cobre en el sistema.

Todo lo anterior permite aseverar la premisa de que el cobre como tercer elemento en el sistema Mg-Co, permite mejorar ciertas características de la obtención y estabilidad de la fase cúbica Mg_2Co .

4.5.- Estudio del parámetro de red del Mg₂Co.

Como se ha mencionado en reiteradas ocasiones la fase que presenta el Mg₂Co es del tipo cúbica, por lo tanto, posee un único parámetro reticular que puede variar por la inserción de cobre en el sistema. A continuación se exponen en la Tabla 5, los parámetros reticulares obtenidos para el Mg₂Co en cada una de las composiciones realizadas, los cuales se calculan a partir de las reflexiones correspondientes a la fase Mg₂Co que entrega el difractograma en las distintas estequiometrias.

Tabla 5: Parámetro Reticular calculado, según composición. Parámetro indexado 11,430 [Å].

Composición	Parámetro calculado [Å]
Mg₂Co	11,472
Mg₂Co_{0,95}Cu_{0,05}	11,437
Mg₂Co_{0,9}Cu_{0,1}	11,450
Mg₂Co_{0,8}Cu_{0,2}	11,435
Mg₂Co_{0,7}Cu_{0,3}	11,434
Mg₂Co_{0,6}Cu_{0,4}	11,428
Mg₂Co_{0,5}Cu_{0,5}	11,423
Mg₂Co_{0,2}Cu_{0,8}	-
Mg₂Cu	-

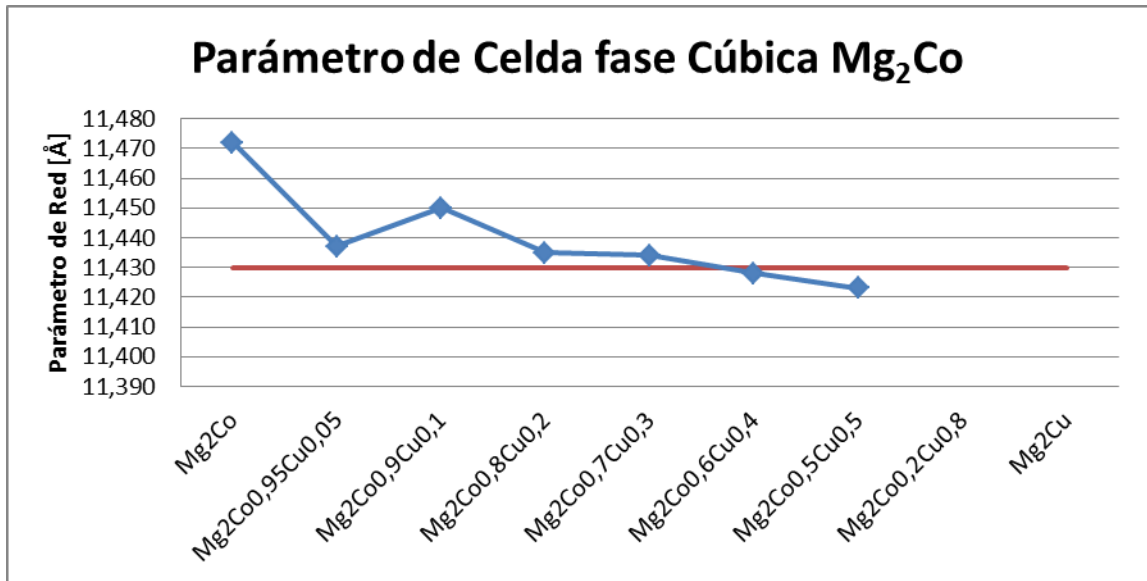


Fig. 41: Parámetro reticular estimado para cada composición.

En la Fig. 41 se aprecia la gráfica de lo expuesto anteriormente, es decir, la variación del parámetro reticular de la fase cúbica Mg₂Co, la cual es mínima y con una leve tendencia a disminuir, pero no se puede corroborar ya que el error que se puede cometer por el ajuste gráfico, y posterior análisis de mínimos cuadrados, para la obtención de dichos parámetros es alto. Considerando esta última acotación se puede concluir que el parámetro permanece invariable ante la adición de cobre en el sistema Mg-Co.

4.6.- Evolución de la cristalización de Mg_2Cu , según la estequiometría usada.

Además de poder apreciar la evolución de la obtención de la fase cúbica Mg_2Co , también es posible determinar la evolución de la fase ortorrómbica Mg_2Cu , a medida que van cambiando las estequiometrías. Al igual que en el caso anterior, se realizaron los análisis térmicos y de difracción de rayos x, para poder observar los posibles peaks exotérmicos que evidenciaran la cristalización del compuesto, y su posterior verificación con los patrones de difracción establecidos, tal como está expuesto en la Fig. 42.

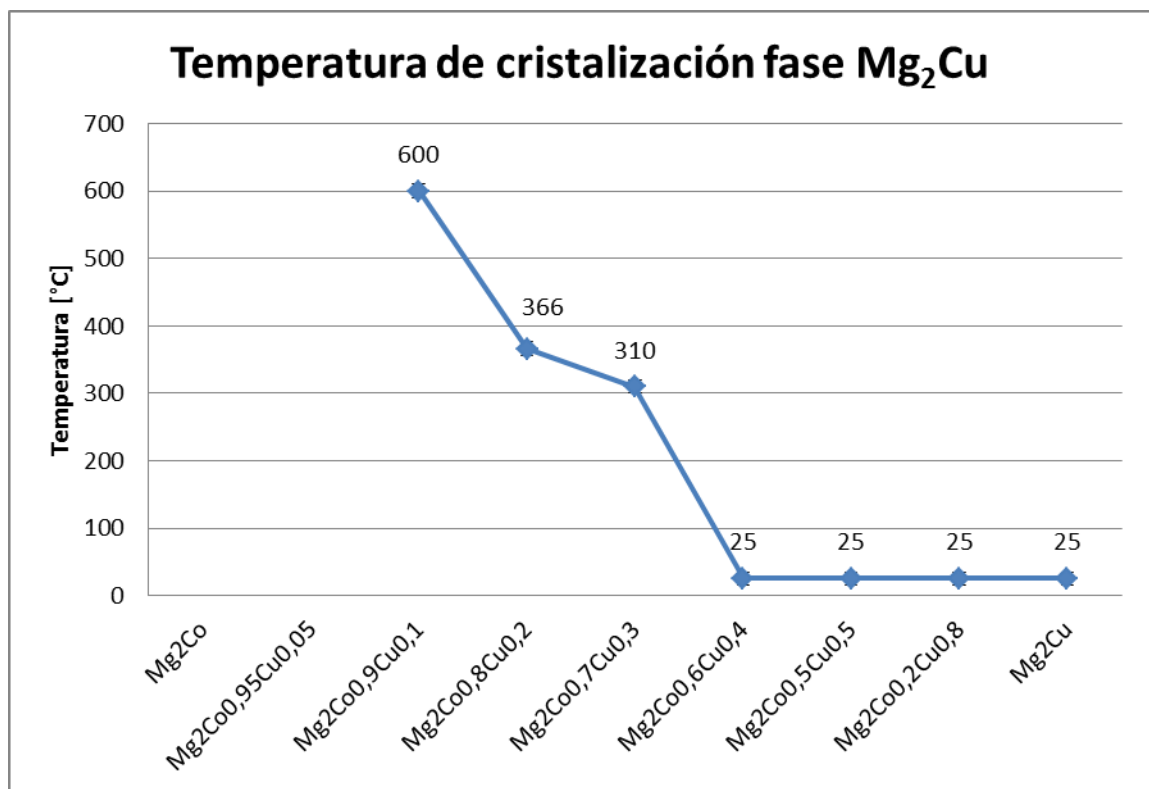


Fig. 42: Evolución de la temperatura de cristalización de Mg_2Cu , según estequiometría usada.

Es claro que a medida que aumenta la cantidad de cobre en el sistema, la temperatura de obtención de la fase Mg_2Cu baja ostensiblemente. Solo en tres casos en los que se presenta la fase la temperatura de obtención es alta, luego simplemente aparece en forma espontánea después de finalizado el proceso de molienda mecánica, sin utilizar tratamiento térmico alguno. En la gráfica se considera que por no ser sometida a tratamiento térmico la muestra parte de temperatura ambiente, es decir, $25^{\circ}C$.

4.7.- Evolución de la estabilidad del Mg₂Cu, según la estequiometría usada.

La grafica presentada en la Fig. 43 contiene las distintas temperaturas que permiten determinar el rango de la estabilidad térmico del Mg₂Cu, para las distintas estequiometrías estudiadas.

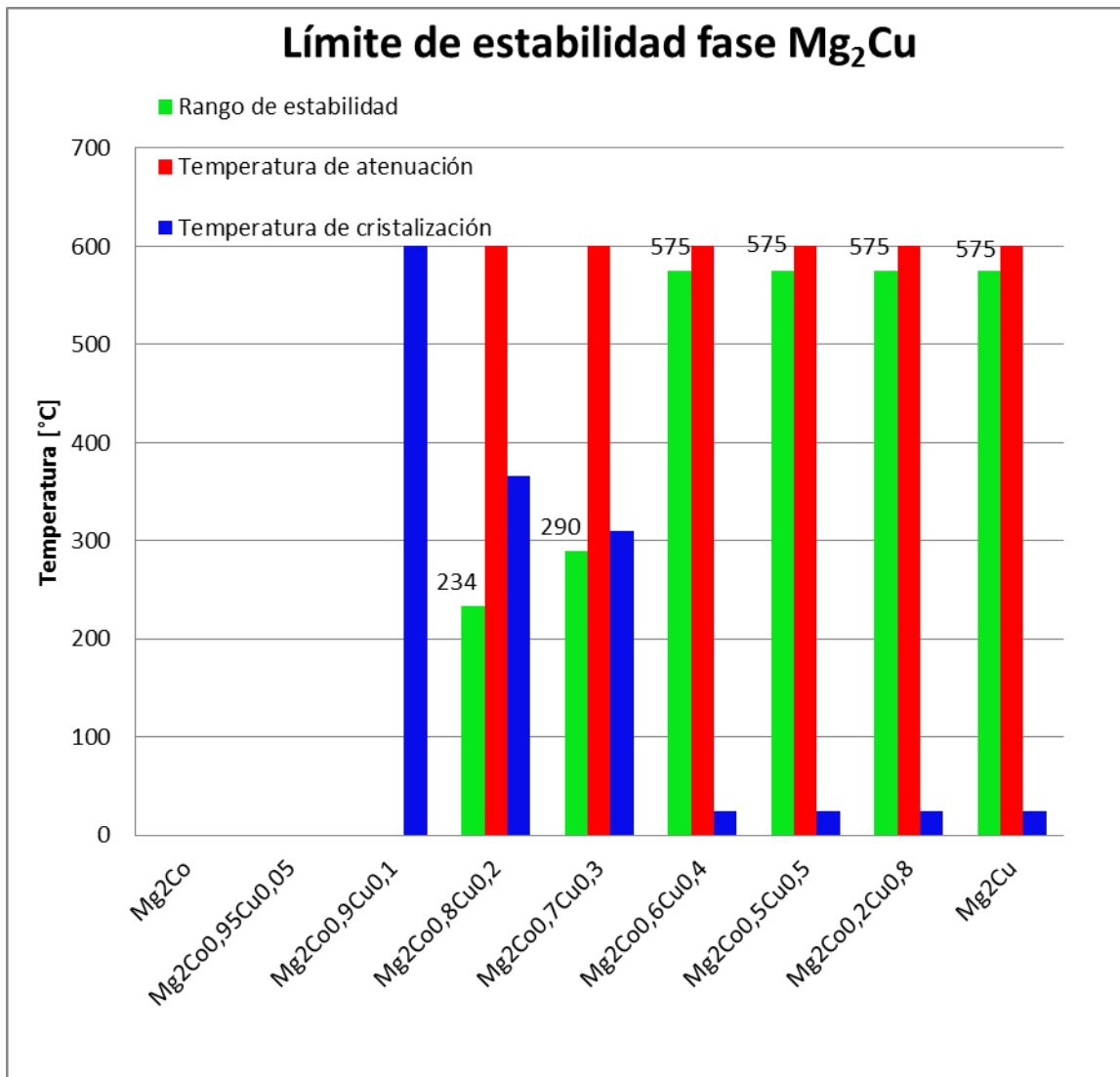


Fig. 43: Representación de las temperaturas de cristalización, temperatura de atenuación y rango de estabilidad del Mg₂Cu.

En la gráfica anterior se observa que para los casos en los cuales se presenta la fase Mg_2Cu , a medida que la concentración de cobalto metálico disminuye, los rangos de estabilidad del compuesto aumentan notoriamente y llegada a una cierta estequiometría simplemente el rango de estabilidad queda determinado por el tratamiento térmico más alto al que se llegó, alcanzando incluso ser mayor si es que se hubiese realizado tratamientos térmicos a temperaturas mayores, lo cual no fue objetivo de este trabajo dicho estudio.

4.8.- Estudio de los parámetros de red del Mg_2Cu y su volumen de celda.

La fase Mg_2Cu es del tipo ortorrómbica, por lo tanto, posee tres parámetros reticulares que pueden variar. En la Tabla 6 se presentan los parámetros reticulares obtenidos para cada composición, conseguidos a partir de los ajustes a los difractogramas para la primera aparición de la fase en las distintas estequiometrías.

Tabla 6: Parámetros Reticulares calculados, según composición. Parámetros indexados $a=9,07$ [Å], $b=18,24$ [Å], y $c=5,28$ [Å].

Composición	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Mg_2Co	-	-	-
$Mg_2Co_{0,95}Cu_{0,05}$	-	-	-
$Mg_2Co_{0,9}Cu_{0,1}$	9,10	18,09	5,41
$Mg_2Co_{0,8}Cu_{0,2}$	9,12	18,58	5,32
$Mg_2Co_{0,7}Cu_{0,3}$	9,10	18,18	5,25
$Mg_2Co_{0,6}Cu_{0,4}$	8,94	18,16	5,26
$Mg_2Co_{0,5}Cu_{0,5}$	9,11	18,20	5,40
$Mg_2Co_{0,2}Cu_{0,8}$	9,12	18,22	5,29
Mg_2Cu	9,13	18,22	5,26

La variación de los parámetros obtenidos en comparación con los valores de los indexados no parece evidenciar mayor diferencia, es por esto que se realizara los cálculos de los volúmenes de celda para cada caso.

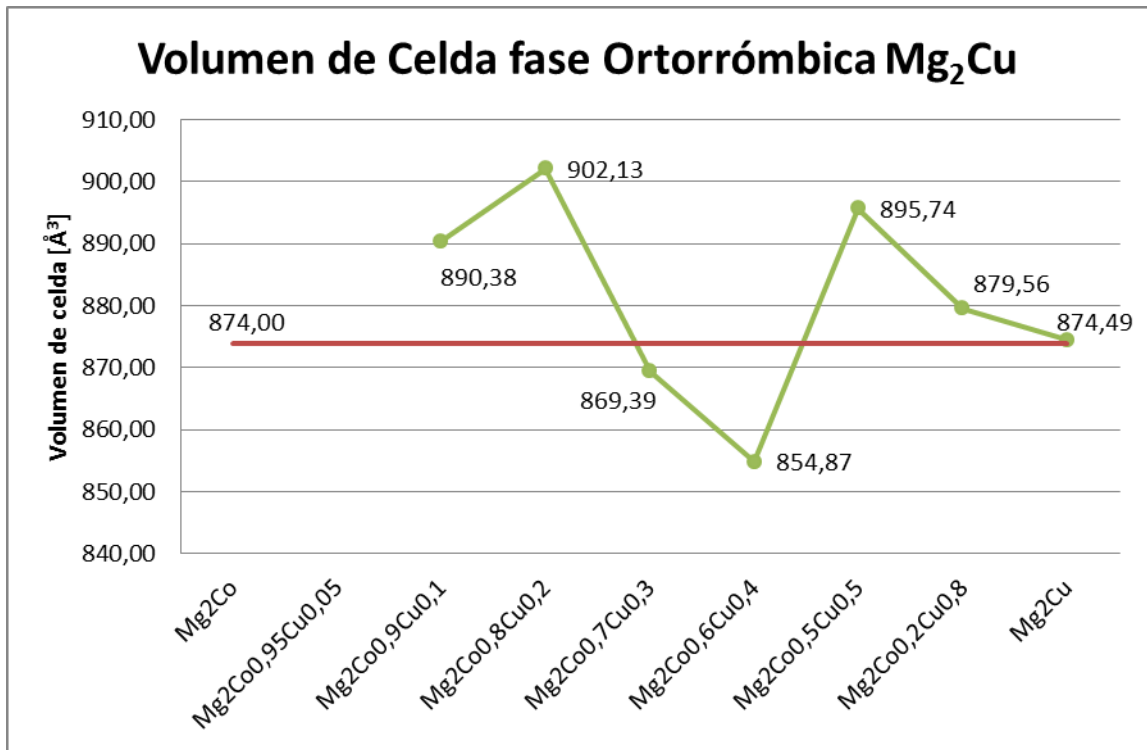


Fig. 44: Volúmenes de celda estimados a partir de los parámetros reticulares calculados, para Mg₂Cu.

De los volúmenes de celda estimados no se ve una clara tendencia de disminución o aumento de este, además como la variación de parámetros reticulares es baja, se puede atribuir que las pequeñas fluctuaciones en el volumen corresponden a las pequeñas variaciones de los parámetros de celda. Pero no es posible establecer una tendencia definida de los parámetros reticulares ya que su estimación se realiza a través de un ajuste gráfico, y posterior análisis de mínimos cuadrados, por lo que la probabilidad de que estos errores afecten la medición, es alta.

CONCLUSIONES.

- Se logró mediante un proceso de aleación mecánica obtener muestras de compósitos metaestables en el sistema Mg-Co-Cu, empleando condiciones energéticas fijas en el proceso de molienda, manteniendo siempre la relación bolas-polvo 10:1, y tiempos de molienda/descanso sin variación de 45min/15min.
- Se sintetizaron amorfos para dos tiempos de moliendas netas, 55 y 100 horas, para composiciones estequiométricas fijas, $Mg_2Co_{0,95}Cu_{0,05}$ y $Mg_2Co_{0,9}Cu_{0,1}$, se observó que a mayor tiempo de molienda (100 horas) el polvo presenta características más amorfas que en el caso del tiempo de molienda de menor cantidad de horas (55 horas).
- A partir del análisis térmico DSC en conjunto con el estudio del patrón de difracción de rayos X, se determinó las fases presentes para cada una de las composiciones propuestas, así como también las temperaturas de cristalización y fusión.
- El estudio combinado de DSC y DRX, permitió determinar la obtención de la fase metaestable Mg_2Co , para cada composición, a partir de la variación estequiométrica entre las cantidades de Cobalto y Cobre metálicos. Añadir Cu al sistema Mg-Co disminuye con éxito la temperatura de cristalización del Mg_2Co , desde 420°C para una muestra sin cobre, hasta 355°C para $Mg_2Co_{0,6}Cu_{0,4}$ y 358°C, para $Mg_2Co_{0,9}Cu_{0,1}$.
- El estudio del rango de estabilidad metaestable posibilitó determinar que el aumento en la proporción de cobre en el sistema produce un incremento en el rango de estabilidad metaestable, alcanzando un

máximo de 193°C para la estequiometría $Mg_2Co_{0,9}Cu_{0,1}$, que representa un aumento de 130°C con respecto a una muestra sin cobre.

- Se observó que la adición de cobre en el sistema Mg-Co, no afecta el parámetro de red de la fase Mg_2Co , y por ende el volumen de la celda cúbica permanece invariante con respecto a los valores indexados
- Se logró establecer que a medida que el porcentaje de cobre en el sistema Mg-Co-Cu disminuye, la temperatura de obtención de la fase ortorrómbica Mg_2Cu aumenta gradualmente, y su temperatura de estabilidad decrece.
- Añadir pequeñas cantidades de Cu al sistema Mg-Co, mejora la reactividad del Mg_2Co frente al hidrógeno, actuando como un catalizador en los procesos de hidruración y deshidruración, pero no mejora la temperatura de desorción [A2].

BIBLIOGRAFÍA

1. **J. Huot, H. Hayakawa, E. Akiba.** *Preparation of the hydrides Mg₂FeH₆ and Mg₂CoH₅ by mechanical alloying followed by sintering.* s.l. : Journal of alloys and, 1997. pp. 164 -168. 248.
2. **K. Ikeda, S. Orimo, A. Zuttel, L. Schlapbach, H. Fujii.** *Cobalt- and copper-substitution effects on thermal stabilities and hydriding properties of amorphous MgNi.* s.l. : Journal of Alloys and Compounds, Volume 280, 1998.
3. Wikipedia. [Online] Diciembre 2012. <http://es.wikipedia.org/wiki/Cobalto>, http://es.wikipedia.org/wiki/Cobre#cite_note-WE_size-1.
4. **International Energy Agency.** *Key World Energy Statistics.* 2012. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf>.
5. **International Energy Agency.** *Energy Statistics Manual.* 2011. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,3957,en.html>.
6. **Europea, Comisión.** Comisión Europea. [Online] 2012. http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page_99_es.html.
7. **M.E. Martins, H.A. Peretti, E. Spinadel, C.F. Zinola y A. Visintin.** *Energy conversion and storage based on hydrogen. State of art and strategized proposals in Mercosur.* Maracaibo : Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia v.31 n.2 , 2008.
8. **Serafini, Daniel.** *Propiedades Electroquímicas de Aleaciones Formadoras de Hidruros Utilizadas en Baterías Secundarias.* Bariloche, Argentina : Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, 2000.

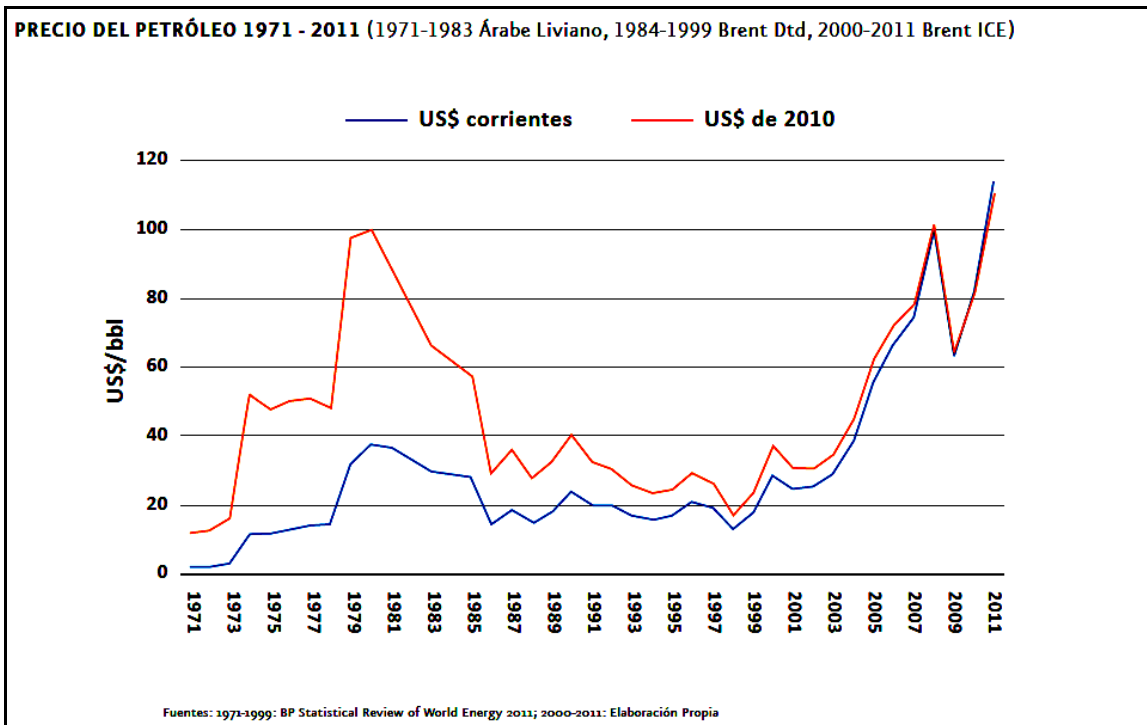
9. **Diana Gutierrez, Beatriz Zeinfert, Jose Salmones.** *Sistema Aleado para almacenamiento de H₂.* s.l. : Instituto Tecnológico Aguas Calientes, 2007.
10. **Guillermina Urretavizcaya, Facundo J. Castro.** *Almacenamiento de Hidrógeno en el sistema Magnesio–Plata.* s.l. : Centro Atómico Bariloche (CNEA, CONICET), Instituto Balseiro (UNCuyo, CNEA).
11. **Zaluska, A., Zal uski, L., Strom-Olsen, J. O.** *Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg.* 1999. *Alloys Compd.* 289..
12. **Suryanarayana, C.** *Recent Developments in Mechanical Alloying.* s.l. : *Reviews on Advanced Materials Science*, 2008.
13. **I. G. Konstanchuk, E. I. Ivanov, A. A. Stepanov, T.I. Samsonova.** *The formation of ternary hydrides in the Mg-Co-H System.* s.l. : *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim Nauk*, 1989.
14. **J.L. Bobet, S. Pechev, B. Chevalier, B.Darriet.** *Preparation of Mg₂Co alloy by mechanical alloying. Effects of the synthesis conditions on the hydrogenation characteristics.* s.l. : *Journal of Materials Chemistry* 9, 1999. pp. 315–318.
15. **Cubillos, Geraldine Estay.** *Síntesis y caracterización, mediante Aleación Mecánica, del Sistema formador de Hidruros Mg₂Ni_{1-X}Co_X.* Santiago : Tesis Ingeniería Física, USACH, 2008.
16. **C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev.** *The science and technology of mechanical alloying.* s.l. : *Materials Science and Engineering*, 2001. pp. 151–158.
17. **Suryanarayana, C.** *Mechanical alloying and milling.* s.l. : *Progress in Materials Science* 46, 2001. pp. 1-184.

18. **J. Schultz L and Eckert.** *Glassy Metals III.* 1994. pp. 69–120.
19. **C. Martinez, S Ordoñez, D Serafini.** *Study of Mg-Co compounds obtained by high energy mechanical alloying.* s.l. : Universidad de Santiago de Chile.
20. **Albella, J.M., Cintas, A.M., and Miranda, T. y Serratosa, J.M.** *Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de preparación y caracterización.* Madrid : Textos Universitarios nº 20, C.S.I.C., 1993.
21. **Cullity, C.B.** *Elements of X-Ray diffraction.* Menlo Park : Addison-Wesley Publishing Co., 1978.
22. **P.Rojas, S. Ordoñez, D. Serafini, A.Zuñiga, E. Lavernia.** *Microstructural evolution during mechanical alloying of Mg and Ni.* s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 391, 2005. pp. 267-276.

ANEXOS.

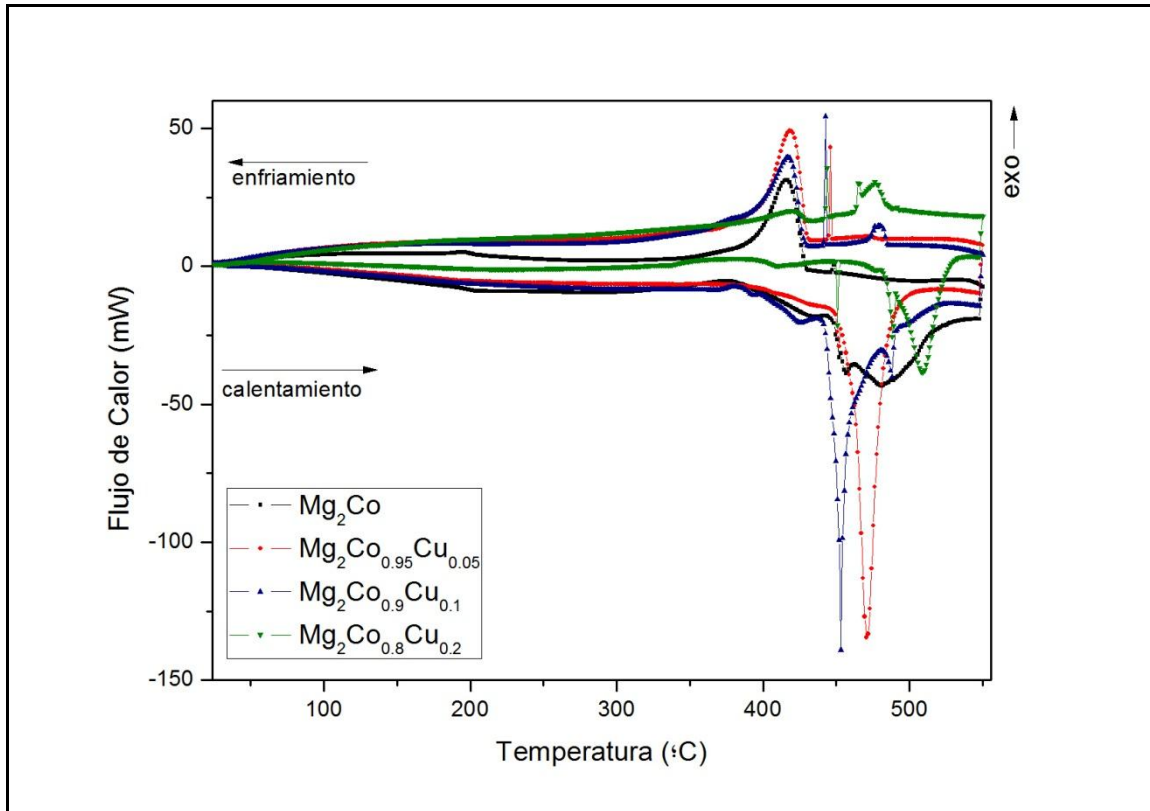
[A1] Precio Petróleo y crecimiento económico.

En el siguiente gráfico se presenta la tendencia al alza del precio del petróleo a partir del año 1971 hasta el año 2011. Todo esto debido al aumento del consumo de petróleo por parte de las potencias emergentes, económica e industrialmente, tales como China, India, entre otros. (Fuente: Memoria Anual 2011, ENAP).



[A2] Presentación de las gráficas de hidruración.

Trabajo que está siendo realizado por Betzabé Torres P., del programa de Doctorado de Ciencias de los Materiales.



En el gráfico anterior se aprecian el primer ciclo de hidruración para muestras Mg_2Co , $Mg_2Co_{0.95}Cu_{0.05}$, $Mg_2Co_{0.9}Cu_{0.1}$, y $Mg_2Co_{0.8}Cu_{0.2}$, realizado a partir de muestras obtenidas de un AM de 50 horas, en un molino Spex. Análisis realizados en cámara PDSC.

