

CORRELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DE HIDRURACIÓN DE ALEACIONES AB₅ SINTETIZADAS POR MOLIENDA REACTIVA APLICABLES A COMPRESIÓN DE HIDRÓGENO

CORRELATION BETWEEN STRUCTURAL AND HYDRIDING PROPERTIES OF AB₅ ALLOYS SYNTHESIZED BY REACTIVE MILLING AND APPLIED TO HYDROGEN COMPRESSION

B.A. Talagañis^{1,2}, M.R. Esquivel^{1,2,3,4*} y G. Meyer^{1,2,3}

¹ Instituto Balseiro (UNCu y CNEA) – Centro Atómico Bariloche – Avda. Bustillo km 9,5 – (R8402AGP) – S.C. de Bariloche – Río Negro - Argentina

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

³ Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico Bariloche – Avda. Bustillo km 9,5 – (R8402AGP) – S. C. de Bariloche – Río Negro – Argentina

⁴ Centro Regional Universitario Bariloche – (UNCo) – Quintral 1250 – (R8400FRF) – S.C. de Bariloche – Río Negro – Argentina

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

En este trabajo, se correlacionaron las propiedades estructurales con las propiedades de hidruración de varias aleaciones AB₅ con contenido variable en el sitio A sintetizadas por molienda reactiva. Se determinó que el parámetro *a* y el volumen de celda (*V*) aumentan con el incremento del contenido de La en el intermetálico indicando una preferencia de este elemento por los sitios cristalográficos localizados en los planos basales en la estructura hexagonal. Las propiedades de sorción de hidrógeno entre 25 y 90 °C y desde 10 a 6000 kPa fueron determinadas utilizando un equipo volumétrico tipo Sieverts. Los resultados obtenidos son discutidos en función de sus aplicaciones en compresión térmica de hidrógeno.

Palabras Claves: Intermetálicos tipo AB₅, Compresión de hidrógeno, molienda reactiva

In this work, the structural and hydriding properties of various AB₅ alloys were correlated. Alloys with different A-site composition were obtained by mechanical alloying. It was determined that both *a* parameter and cell volume (*V*) increase as La content in the intermetallic does. It indicates a preference of this element for crystallographic sites located in the basal plane of the hexagonal structure. Hydrogen sorption properties between 25 and 90 °C and 10 and 6000 kPa were determined using a Sieverts' type device. The results are discussed according to their applications in thermal compression of hydrogen.

Key Words: AB₅ intermetallics, Hydrogen compression, reactive milling

I. INTRODUCCIÓN

La compresión de hidrógeno es una etapa necesaria para el acondicionamiento de este fluido. En un sistema potencial de suministro de este gas, ésta debe cumplir las condiciones necesarias para proveer una fuente de fluido de pureza y a presiones apropiadas de uso (0 a 300 atm).

Si bien existen actualmente sistemas comerciales de compresión basados en dispositivos tradicionales compuestos por un compresor mecánico y un tanque de almacenamiento, los sistemas formados por aleaciones formadoras de hidruros presentan ventajas inherentes sobre aquéllos ya que no tienen sistemas de cerrado por sellos mecánicos y por lo tanto no tienen pérdidas debidos a fugas del fluido. En estos dispositivos, el

hidrógeno es almacenado en la estructura de un sólido, lo cual disminuye simultáneamente la posibilidad de riesgos de combustión espontánea en contacto con aire. Por otra parte, son muy versátiles para la elección de la relación de compresión final/inicial, ya que la misma depende de la composición de la familia de aleaciones elegida. Dentro de las posibles variantes para una adecuada selección de aleaciones destinadas a dispositivos compresores multietapa, las aleaciones AB₅ presentan la mayor versatilidad ya que es posible variar sus propiedades cinéticas y de equilibrio al cambiar la identidad del lantánido o del metal de transición que ocupa los sitios A ó B, respectivamente. Aunque existen métodos tradicionales de síntesis tales como la fusión de los metales a temperaturas superiores a 1000 °C y

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

posterior recocido a $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹ y coprecipitación química², la fabricación por molienda reactiva/mecánica se ha mostrado como una técnica exitosa para la síntesis de este tipo de aleaciones^{3,4}. Sin embargo, las propiedades de sorción de hidrógeno dependen de las características microestructurales de la aleación obtenida y por ende del método de síntesis. En ese sentido, las aleaciones obtenidas por molienda mecánica presentan, dependiendo de la etapa de molienda en la cual se detuvo el proceso y de la energía de molienda aplicada, propiedades intrínsecas tales como defectos superficiales, distribución de tamaño de partículas y rangos de composición que afectan en forma diferente las propiedades cinéticas y de equilibrio de sorción de hidrógeno. Las primeras tienden a ser favorecidas, ya que se mejora la activación y la cinética de interacción con hidrógeno en detrimento de las segundas, donde se observa una disminución de la capacidad de la aleación⁴.

En este trabajo, se analizaron las propiedades cinéticas y de equilibrio de aleaciones base AB_5 obtenidas por molienda reactiva/mecánica en un molino de baja energía. Se determinaron las propiedades estructurales y microestructurales y las de sorción de hidrógeno y se correlacionaron entre sí. Los resultados obtenidos serán utilizados para el diseño de un dispositivo multietapa para compresión de hidrógeno basado en aleaciones formadoras de hidruros. Este objetivo animó la elaboración del presente trabajo.

II. EXPERIMENTAL

Tres intermetálicos fueron sintetizados por medio de molienda reactiva bajo atmósfera de Argón en un molino de bolas Uni-Ball-Mill II (Australian Scientific Instruments). Los intermetálicos obtenidos se detallan a continuación:

- LaNi_5 obtenido a partir de La (trozos 99.9% Sigma-Aldrich) y Ni (polvos 99.99% Sigma-Aldrich).
- MmNi_5 obtenido a partir de Mm (trozos 99.7% Alpha Aesar - composición 52.1 wt% Ce, 25.5 wt% La, 16.9 wt% Pr, 5.5 wt% Nd) y Ni (polvos 99.99% Sigma-Aldrich).
- LmNi_5 (Lm = mischmetal enriquecido con La) obtenido mediante aleado mecánico de los dos intermetálicos mencionados previamente.

Análisis por activación neutrónica y espectroscopia dispersiva en energía fueron utilizados para verificar la composición química del Mm y los intermetálicos.

Cantidades apropiadas de La, Mm, Ni y bolas de acero inoxidable fueron cargadas en una cámara de molienda de este material bajo atmósfera de Ar en caja de guantes. La relación masa de bolas a masa de compuesto fue de 13.8/1 para LaNi_5 , 11.4/1 para MmNi_5 y 15.7/1 para LmNi_5 . El nivel de oxígeno fue medido con un analizador de trazas (Series 3000, Alpha Omega) y mantenido por debajo de 5 ppm con el fin de evitar la oxidación de las muestras durante su manipulación dentro de la caja de guantes. Cantidades representativas de polvo fueron retiradas de la cámara,

dentro de caja de guantes, a diferentes tiempos de molienda y analizados mediante difracción de rayos X. Dicho análisis fueron realizados a temperatura ambiente utilizando un difractómetro marca Philips modelo PW 1710/01 con radiación $\text{Cu K}\alpha$ (monocromador de grafito). Los patrones experimentales de difracción fueron analizados con el método de Rietveld⁶ utilizando el programa DBWS⁷.

El tamaño de partícula y morfología fue observado con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Los efectos de deformación y tamaño de cristalita fueron estimados a partir de los picos de difracción asumiendo una distribución Gaussiana y una componente de Cauchy (Lorentz), respectivamente⁸.

Un equipo volumétrico tipo Sievert fue usado para determinar las propiedades de sorción de las muestras de masas del orden de 0.5 g. Este equipo permite trabajar en un rango de temperatura entre ambiente y 400°C y presión entre vacío de bomba mecánica y 6000 kPa de hidrógeno. El sistema de adquisición de datos del equipo permite medir y controlar la evolución de las variables durante los experimentos.

Detalles del dispositivo experimental fueron publicados previamente⁹

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización microestructural

Los difractogramas correspondientes a LaNi_5 , LmNi_5 y MmNi_5 , sintetizados por molienda reactiva, se observan en la Figuras 1.a, 1.b y 1.c, respectivamente.

Como referencia, se muestra el patrón de difracción de LaNi_5 ¹⁰. En líneas punteadas, a modo de referencia, se muestran los valores del ángulo 2θ correspondientes a los picos de difracción de las direcciones (101) y (110) del patrón de LaNi_5 ¹⁰. Se nota claramente un desplazamiento de los centros de masa de los picos correspondientes en las Figuras 1.a, 1.b y 1.c.

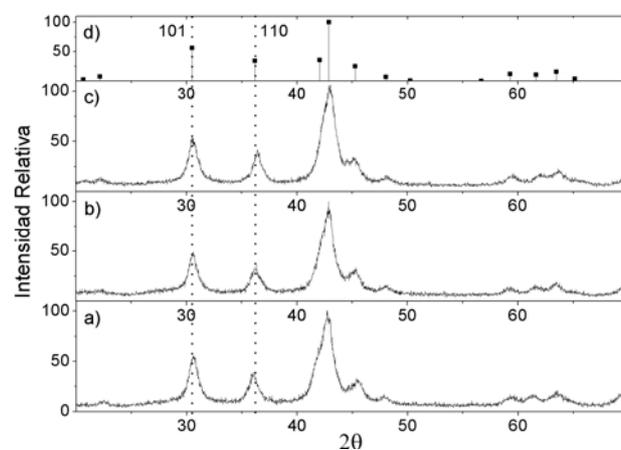


Figura 1. Intermetálicos obtenidos por molienda a) LaNi_5 b) LmNi_5 c) MmNi_5 d) Patrón de referencia de LaNi_5 ¹⁰.

En la figura 2, se presentan los difractogramas correspondientes a las mismas aleaciones, ordenadas análogamente, luego de ser sometidas a un recocido a 600°C durante 24 horas.

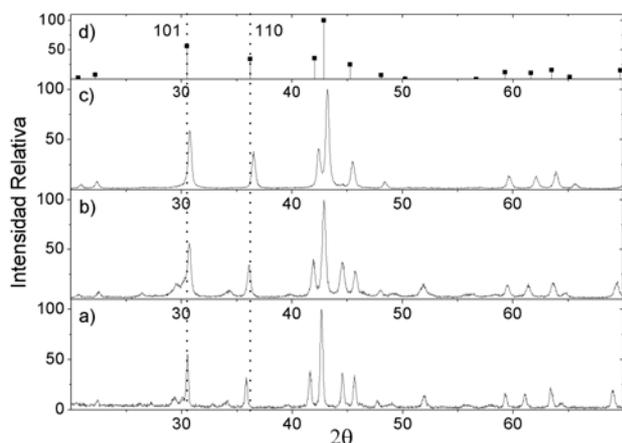


Figura 2 Intermetálicos recocidos 24 h a 600 °C. a) LaNi₅ b) LmNi₅ c) MmNi₅ d) Patrón de referencia LaNi₅¹⁰.

Estos tratamientos fueron hechos para determinar claramente la posición de los picos de difracción a fin de calcular apropiadamente los parámetros de celda y estimar los efectos microestructurales producidos por la molienda sobre las estructuras.

Por comparación directa de los difractogramas presentes en ambas figuras, puede observarse cualitativamente el ensanchamiento de los picos de difracción debido a dos efectos típicos introducidos por la molienda: la disminución del tamaño de cristalita y al aumento en la deformación de los parámetros de red⁵. Asimismo, puede observarse el desplazamiento de los picos de difracción correspondientes a las direcciones (110) y (101), respecto de los correspondientes al patrón del LaNi₅ (1.d y 2.d), lo cual indica variaciones de los parámetros de celda a (110) y a y c (101).

Tabla 1: Valores de tamaño de cristalita y deformación para muestras molidas (M) y recocidas (R).

Muestra	hkl	Tamaño cristalita (Å)	Deformación (%)	Tiempo molien-da (h)
LaNi ₅ (M)	101	196	1.36	460
	110	194	1.17	
LaNi ₅ (R)	101	1729	0.24	-----
	110	1727	0.19	
LmNi ₅ (M)	101	196	1.36	140
	110	185	1.22	
LmNi ₅ (R)	101	842	0.39	-----
	110	1032	0.29	
MmNi ₅ (M)	101	186	1.42	300
	110	203	1.12	
MmNi ₅ (R)	101	632	0.49	-----
	110	719	0.38	

Un resumen de valores de tamaño de cristalita y de deformación de parámetro de celda para las direcciones cristalográficas (101) y (110) para las tres aleaciones se muestra en la Tabla 1.

El tamaño de cristalita se mantiene aproximadamente constante para las tres aleaciones a pesar de la diferencia en tiempos de molienda. Debe considerarse que el LmNi₅ fue formado por este método a partir de los otros dos intermetálicos presentes en la Tabla 1, por lo que en realidad acumula un tiempo de molienda mayor.

Se observa claramente que el incremento de tamaño de cristalita para tiempos iguales de recocido sigue el siguiente orden LaNi₅ > LmNi₅ > MmNi₅. A su vez, también se observa que la anisotropía en la recuperación del tamaño de cristalita se manifiesta en el orden inverso al anterior.

Aunque los valores de deformación de parámetro por molienda son similares, el MmNi₅ es el más anisotrópico de los tres en este aspecto, y el que menos recuperación de valores de deformación logra para los mismos tiempos de recocido.

Este comportamiento sugiere una ductilidad decreciente LaNi₅ > LmNi₅ > MmNi₅.

El contenido de La para los tres intermetálicos, obtenido por análisis por espectroscopía dispersiva en energía junto a los valores de parámetros de red ajustados sobre los datos experimentales utilizando el método de Rietveld⁶ se muestra en la tabla 2.

Los valores de ajuste en todos los casos fueron de $R_{wp} < 15$. De los valores de la misma, puede observarse un incremento del parámetro de celda *a* y del volumen de celda *V* con el contenido de La en el intermetálico.

Tabla 2: comparación de los parámetros de celda y contenido de La para los tres compuestos

Muestra	La (% m/m)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
LaNi ₅	100	5,013(1)	3,976(0)	86,53
LmNi ₅	79	4,977(2)	3,966(6)	85,08
MmNi ₅	25	4,922(3)	3,986(6)	83,62

Propiedades de sorción de hidrógeno I: Equilibrio

En la figura 3 se muestran las isothermas presión-composición a 25°C correspondientes a muestras de LaNi₅ sometidas a dos tratamientos diferentes:

- Molido (se corresponde con el difractograma de la Figura 2.a).

- Molido y posteriormente recocido a 400 °C.

En esta figura, el eje X indica el porcentaje en masa de hidrógeno en la muestra (mH/mIntermetálico + mH) mientras que en el eje Y se indica la presión.

Por comparación directa entre las curvas, puede observarse claramente un incremento en la calidad de las propiedades de absorción y desorción de equilibrio a esta temperatura. La misma se traduce en un aumento de la capacidad global que se corresponde con el

aumento en la longitud del plateau acompañada de una marcada disminución de la pendiente de este último debido a un acercamiento en los valores máximos y mínimos de presión de absorción (Pa) y de desorción (Pd) en los extremos del plateau.

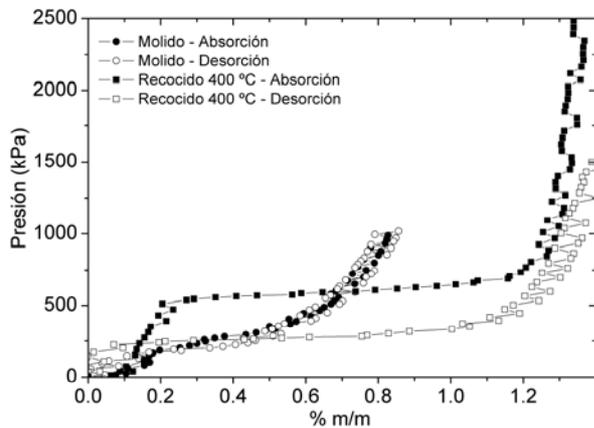


Figura 3. Isotermas presión – composición de absorción a 25 °C de LaNi₅ para muestras molidas y molidas y recocidas a 400°C

La capacidad de almacenamiento obtenida (1.2 %m/m) es cercana al máximo teórico (1.4 m/m). Un resumen de valores demostrativos del incremento cuantitativo de la calidad del intermetálico se muestra en la Tabla 3. Este cambio en las propiedades se debe a la homogeneización microestructural del intermetálico debido al recocido³, la cual está ligada a la remoción de tensiones residuales en la muestra. Los valores de presión de plateau mostrados se hallan dentro del rango de valores citados en la bibliografía³.

Tabla 3. Resumen de valores de equilibrio para LaNi₅ tratados por molienda (M) y por combinación de molienda + recocido (M + R).

Intermetálico/ Tratamiento	Rango Pa (kPa)	Rango Pd (kPa)	Capacidad (% m/m)
LaNi ₅ (M)	184-369	283-144	0.35
LaNi ₅ (M + R)	510-734	445-224	1.19

Este cambio en las propiedades de equilibrio debido al tratamiento de recocido puede ser extrapolado a las aleaciones LmNi₅ y MmNi₅. Sin embargo, conforme el contenido de La disminuye es probable que se necesite un tiempo mayor de recocido, tal como fuera observado en la Tabla 1.

Propiedades de sorción de hidrógeno II: Cinéticas de absorción y desorción.

Las cinéticas de absorción de hidrógeno, sin ciclos previos de activación, para los tres intermetálicos en el rango de temperaturas entre 25 y 90 °C se muestran en la Figura 4. La presión inicial de absorción se fijó en

2000 kPa, 3000 kPa y 6000 kPa para LaNi₅, LmNi₅ y MmNi₅, respectivamente.

Puede observarse claramente que las curvas de cinética de absorción alcanzan al menos un 90 % de su capacidad máxima de almacenamiento en el orden de los 60 s.

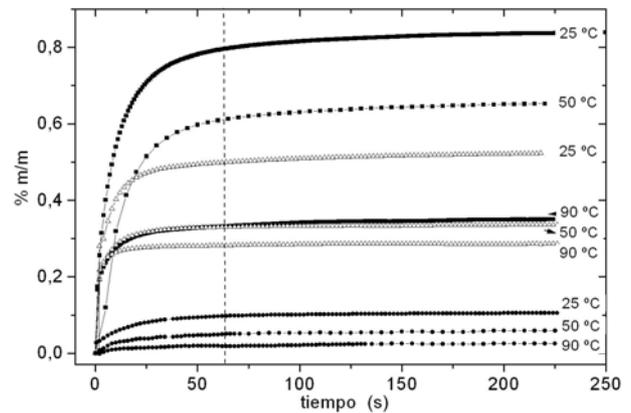


Figura 4. Cinéticas de absorción de los intermetálicos molidos a distintas temperaturas: ■ LaNi₅, △ LmNi₅, ● MmNi₅

A su vez, también puede observarse claramente la máxima capacidad de absorción para cada aleación. La misma sigue el orden decreciente LaNi₅ > LmNi₅ > MmNi₅. Este comportamiento está relacionado con el tamaño de celda de cada intermetálico¹¹. Las cinéticas de desorción de hidrógeno para los tres intermetálicos para el rango entre 25 °C y 90 °C se muestran en la Figura 5.

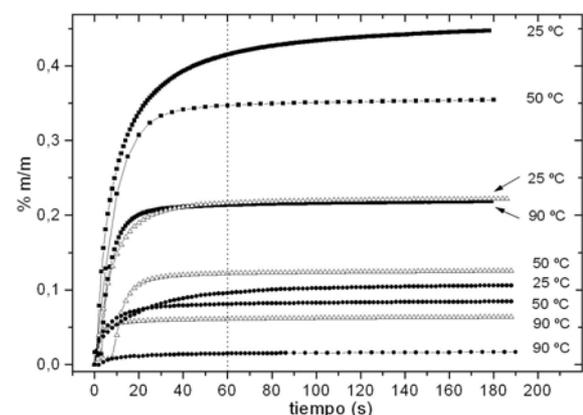


Figura 5. Cinéticas de desorción de los intermetálicos molidos a distintas temperaturas: ■ LaNi₅, △ LmNi₅, ● MmNi₅

Previo al inicio de la desorción, las muestras fueron mantenidas a las presiones de absorción respectivas. Las presiones al inicio de la desorción fueron fijadas en 20 kPa en los tres casos. Para cada intermetálico se fijó una presión de almacenamiento igual a las presiones respectivas de absorción. El % m/m máximo para cada intermetálico se corresponde con la presión de equilibrio dinámico alcanzada (LaNi₅) o con el porcentaje de hidrógeno máximo desorbido (LmNi₅ y

MmNi₅). Puede observarse claramente que el porcentaje de desorción máximo a cada temperatura sigue el siguiente orden: LaNi₅ > LmNi₅ > MmNi₅ aunque la presión de almacenamiento previa a desorción seleccionada sigue el orden inverso. La forma de las curvas a cada temperatura sugiere que para los tres intermetálicos se siguen leyes similares de velocidad. Puede observarse claramente que para tiempos del orden de 60 s se alcanza al menos el 90 % de la máxima capacidad de desorción para cada aleación como se indica con la línea punteada. Esto nos indica excelentes propiedades cinéticas en los tres casos.

Correlación entre propiedades

Las propiedades estructurales y de sorción de hidrógeno de los tres intermetálicos obtenidos pueden ser correlacionadas en función del contenido de La. La anisotropía producida por molienda se incrementa con la disminución del contenido de La en la muestra, como se observa en la Tabla 1. A su vez, para tiempos y temperaturas de recocidos similares, la recuperación de la anisotropía es menor cuando disminuye la cantidad de La en el intermetálico (Tabla 1).

Estructuralmente, el aumento en el contenido de La produce un incremento en el parámetro *a* y el volumen de la celda como se resume en la Tabla 2. Este incremento en el volumen de la celda (*V*) está relacionado con el incremento de la capacidad máxima de la aleación como puede deducirse de las Figuras 4 y 5.

A su vez, los máximos de absorción y desorción se alcanzan en el orden de 60 s, lo cual demuestra las excelentes propiedades cinéticas de los tres intermetálicos.

A nivel microestructural es posible incrementar las cualidades positivas de interacción con hidrógeno con acondicionamiento del intermetálico mediante tratamientos térmicos, lográndose una mejora cualitativa de la pendiente de la isoterma y de la longitud del plateau tanto para absorción como para desorción como se observa en la Figura 3. Un resumen de valores, cuantificando esta mejora, se muestra en la Tabla 3.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron por molienda reactiva de baja energía intermetálicos tipo AB₅ con contenido variable en el sitio A. Se analizaron sus propiedades estructurales y se obtuvieron los parámetros de celda.

Se determinó que el cambio de composición química afecta sólo al parámetro *a* de la estructura el cual a su vez, afecta el volumen de celda (*V*) y que el mismo se incrementa con el contenido de La: LaNi₅ > LmNi₅ > MmNi₅. Se comprobó que los valores máximos de equilibrio de sorción, se corresponden con el mismo orden mencionado lo cual correlaciona adecuadamente las propiedades estructurales con las de sorción de hidrógeno.

Las muestras obtenidas por molienda muestran excelentes propiedades cinéticas de sorción. Sin embargo, para mejorar sus propiedades de equilibrio, se hace necesario un acondicionamiento adicional que incluye un tratamiento térmico a 400°C en vacío durante 24 h.

V. REFERENCIAS

- 1 – M. N. Mungole, R. Balasubramaniam, Int. J. Hydrogen Energy, **25**, 55 – 60 (2000)
- 2 – W. Genshi, W. Xianglong, S. Deying, S. Panwen, Int. J. Hydrogen Energy, **14**, 45 - 47 (1989)
- 3 – G. Liang, J. Huot, R. Schultz, J. Alloys Compd, **320**, 133 -139, (2001).
- 4 – M. Jurczyk, W. Rajewski, W. Majchrzycki, G. Wójcik, J. Alloys Compd, **290**, 262 - 266, (1999).
- 5 – M. R. Esquivel, G. Meyer, J. Alloys Compd, **446 - 447**, 212 -217, (2007).
- 6 – R.A. Young, ed., *The Rietveld Method*, (International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993).
- 7 – R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, Paiva –Santos, J. Appl. Cryst., **28**, 366-367, (1995).
- 8 – S. Enzo, E. Bonetti, I. Soletta, G. Cocco, J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 209-216, (1991).
- 9 – G. Meyer, D. Rodriguez, F. Castro, G. Fernandez, Proceedings of the 11 th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Hydrogen Energy Process, Vol XI, (1996), p 1293 – 1298
- 10 - JCPDS, International Centre for Diffraction Data. Tarjeta N° 50-0777, Swarthmore, PA, (2002).
- 11- L. Schlapbach, I. Anderson, J.P. Burger, Materials Science and Technology, Vol 3.A y 3.B, (1993),

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, (Proyecto PIP N° 6448), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Proyecto PICT N° 33473 y PICT N° 12-15065) y a la Universidad Nacional de Cuyo (Proyecto: “Acondicionamiento de aleaciones formadoras de hidruros para aplicación en compresión de hidrógeno”) por el financiamiento parcial de este trabajo