



ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN AMORFA $Mg_{50}Ni_{50}$.

D. Guzmán¹, S. Ordoñez¹.

1. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, danny.guzmanm@alumnos.usach.cl, sordonez@usach.cl

Resumen

Se determinó que el tiempo necesario para obtener una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ por medio de aleado mecánico (AM) partiendo de polvos de Ni y granallas de Mg utilizando un molino SPEX 8000D con una razón en masa de bolas: material de 20:1, se encuentra entre 15 y 20 h. En cuanto a la cristalización térmica del amorfo producido, se estableció que esta ocurre en dos etapas; a los 347 °C cristaliza el intermetálico Mg_2Ni , mientras que a los 450 °C lo hace el $MgNi_2$, con energías aparentes de activación calculadas mediante el método de Kissinger de 191 y 221 kJ/mol, respectivamente.

Palabras claves: Aleaciones Amorfas, Aleado Mecánico, Cristalización, Materiales Almacenadoras de Hidrógeno.

Abstract

In this study has been determined that the time necessary to obtain an amorphous $Mg_{50}Ni_{50}$ alloy by mechanical alloying (MA) from pure Mg and Ni, with a ball to power ratio of 20 : 1 using a SPEX 8000D mill is between 15 and 20 hours. The amorphous thermal crystallization occurs in two steps; at 347°C crystallizes the Mg_2Ni , and at 450°C the $MgNi_2$. The apparent activation energies were calculated using the Kissinger method, obtaining values of 191 and 221 KJ/mol for crystallization of the Mg_2Ni and $MgNi_2$, respectively.

Keywords: Amorphous alloys, mechanical alloying, cristalization, hidrogenum stored materials

1. Introducción

En la última década, el estudio del sistema Mg-Ni ha llamado poderosamente la atención, debido a que uno de sus intermetálicos, el Mg_2Ni , posee una capacidad nominal de almacenamiento de hidrógeno de 3,6% en peso y una densidad mucho menor a la mayoría de los intermetálicos [1], pero su fabricación por métodos convencionales de fusión-solidificación tiene serios inconvenientes, debido a la gran diferencia de temperaturas de fusión de los elementos involucrados, la descomposición peritética que presenta el sistema y la gran presión de vapor del Mg, es por esta razón, que el proceso de AM, desarrollado por Benjamín et. al. [2] en 1966, abre una enorme posibilidad para su producción [3-5].

Sumado a la conveniencia de que todo el proceso de fabricación por AM se lleva a cabo en estado sólido, los polvos producidos por esta técnica exhiben mejores cinéticas de hidrogenación-deshidrogenación que los obtenidos por fusión-solidificación [6-12], ya que presentan una mayor área superficial específica, debido a la disminución del tamaño de partícula, lo que aumenta su reactividad al contacto con el hidrógeno, además de producirse en ellos, un refinamiento microestructural, el cual provoca un aumento de la densidad de bordes de grano, regiones preferenciales para la difusión del hidrógeno [13].

Por otro lado, se ha reportado que mediante AM es posible obtener aleaciones amorfas en un amplio rango de composiciones en el sistema Mg-Ni [14-16], las cuales presentan una gran estabilidad térmica y excelentes respuestas frente a los procesos de hidrogenación-deshidrogenación [17]. Debido a lo anterior, aparece la necesidad de establecer la factibilidad de fabricar una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ mediante AM partiendo de polvos de Ni y granallas de Mg utilizando un molino SPEX 8000D, determinando la evolución de las fases durante el proceso de amorfización y posterior cristalización.

2. Procedimiento experimental

Una mezcla de granallas de Mg (98% de pureza marca Aldrich, 0,5 cm) y polvos de Ni (99,99 % de pureza marca Fluka AG. Buchs. SG, 80 % inferior a 43 μm) en razón atómica 1:1, fueron aleadas mecánicamente utilizando un molino SPEX 8000D bajo atmósfera inerte de Ar para evitar su oxidación, con 23 bolas de acero inoxidable de 9,5 mm de diámetro, manteniendo una razón en masa de bolas: material constante de 20:1, sin usar agente de control. Los tiempos de molienda no se fijaron de antemano, estos fueron establecidos progresivamente de acuerdo a la evolución del proceso de amorfización. La evolución de las fases durante la molienda fue determinada mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Shimadzu XRD 6000 con radiación $K\alpha$ de Cu. El estudio de la cristalización de la aleación amorfa se realizó por medio de calorimetría diferencia de barrido (CDB) en un equipo SDT 2920, TA instruments, bajo flujo de N_2 , con una velocidad de calentamiento de 20 $^{\circ}C/min$. Las energías aparentes de activación fueron determinadas mediante el método de Kissinger utilizando velocidades de calentamiento de: 10, 20, 30, 40 y 50 $^{\circ}C/min$.

3. Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra la evolución de las fases durante el proceso de aleado mecánico, en ella se puede apreciar que el tiempo necesario para amorfizar completamente a nivel de DRX una mezcla equiatómica de Ni y Mg, bajo las condiciones ensayadas, se encuentra entre 15 y 20 horas.

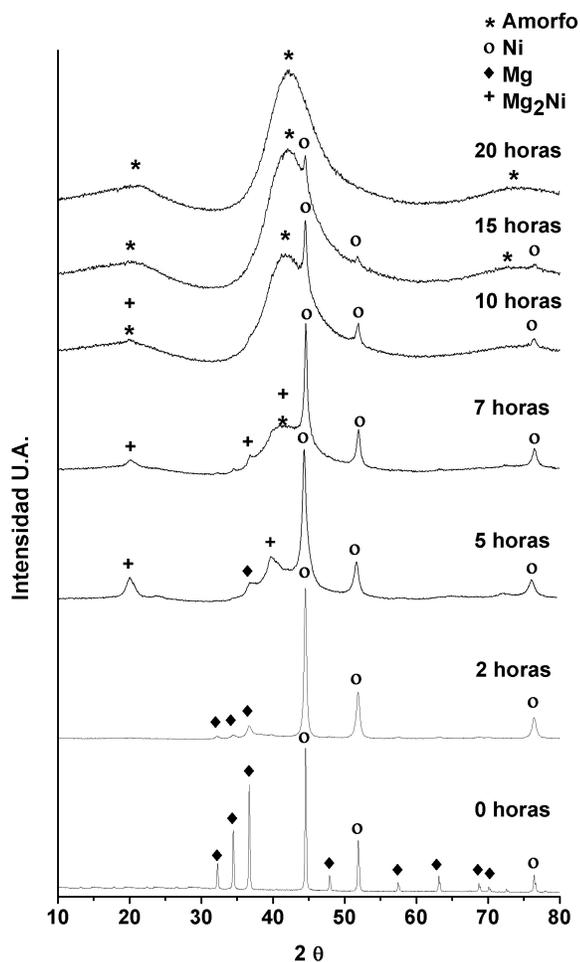


Figura 1: Difractogramas de Mg 50% atómico de Ni molidos bajo atmósfera de Ar a diferentes tiempos.

Con respecto a la secuencia de transformaciones de fases, conducentes a la amorfización, se puede observar que en los primeros tiempos de molienda existe un refinamiento microestructural de ambos elementos, produciéndose una disminución notable de las intensidades de difracción principalmente del Mg, esto podría deberse a la aparición de un amorfo rico en este último elemento, el cual ya ha sido reportado por P. Rojas [3-5] para molienda de polvos Mg-Ni en una proporción atómica de 2:1. En este sentido, se propone realizar pruebas de CDB a una muestra aleada mecánicamente por 2 horas de manera de corroborar la existencia de una reacción de cristalización.

A medida que la energía acumulada de molienda aumenta, es posible detectar la

aparición del intermetálico Mg_2Ni , el cual, a tiempos posteriores de molienda es desestabilizado debido al ingreso de Ni a su estructura, dando origen a la aparición de una fase amorfa de composición $Mg_{50}Ni_{50}$.

La estabilidad térmica de la aleación amorfa fue estudiada por medio de CDB. La Fig. 2 muestra la curva de cristalización, en esta se puede observar la existencia de tres eventos exotérmicos, el estudio del primero de ellos, el cual se sitúa alrededor de los 200 °C y que según reportes de literatura [18-19] correspondería a una relajación de la estructura amorfa, no será abordado en este trabajo.

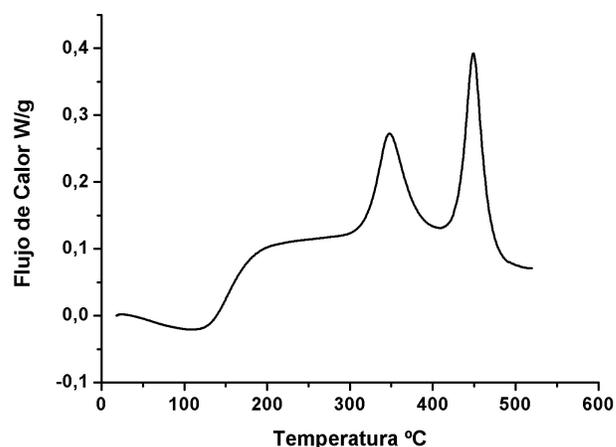


Figura 2: Curva calorimétrica de cristalización para un amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ producido en molino SPEX 8000D.

Para determinar la naturaleza del segundo y tercer evento, dos muestras del material amorfo fueron calentadas hasta 420 °C y 550 °C respectivamente, en un equipo SDT 2920, Ta instruments, bajo flujo de N_2 . Posterior a estos tratamientos térmicos, las muestras fueron analizadas por DRX. De los difractogramas obtenidos, los cuales pueden apreciarse en la Fig. 3, se concluye que la segunda reacción está asociada con la cristalización del Mg_2Ni mientras que la tercera lo está con la aparición del $MgNi_2$.

Los resultados anteriores son coincidentes a los reportados en literatura [18-19], en cuanto a la existencia de dos etapas en la cristalización térmica del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$.

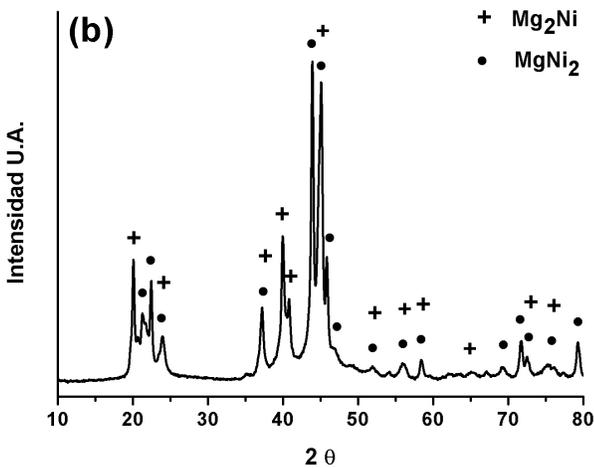
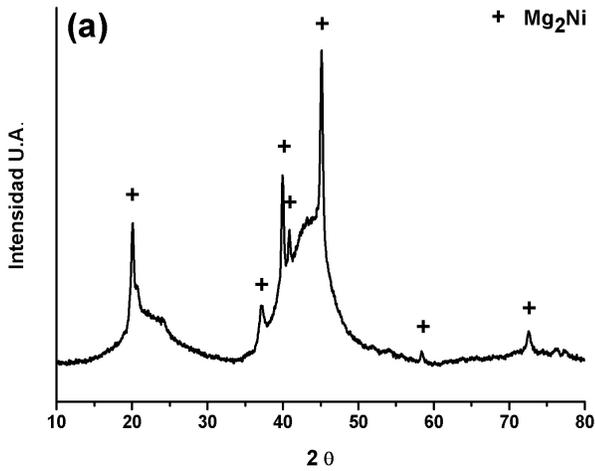


Figura 3: Difractogramas obtenidos luego de calentar hasta (a) 420 °C (segundo evento exotérmico) y (b) 550 °C (tercer evento exotérmico) una muestra de material amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$.

Se calculó las energías de activación aparentes para los procesos de cristalización del Mg_2Ni y $MgNi_2$. Este estudio se realizó mediante el modelo de Kissinger [20], utilizando las siguientes velocidades de calentamiento: 10, 20, 30, 40 y 50 °C/min.

Las curvas de CDB obtenidas, pueden ser apreciadas en la Fig. 4.

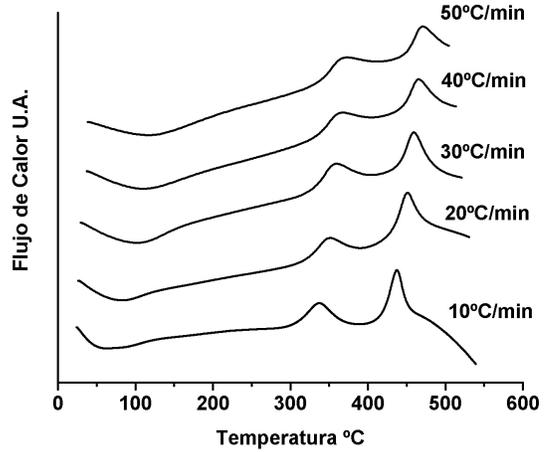


Figura 4: Curvas calorimétricas a diferentes velocidades de calentamiento, utilizadas para caracterizar la cristalización del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$,

A partir de estos gráficos, fueron medidas las temperaturas de máxima velocidad de reacción para ambos eventos exotérmicos. De acuerdo a la teoría de Kissinger, la pendiente de la recta resultante al graficar $\ln(\beta / T_p^2)$ versus $1/T_p$, entregaría la energía aparente de cristalización E_a , donde β representa la velocidad de calentamiento y T_p la temperatura de máxima velocidad de reacción. De esta forma, las energías aparentes de activación calculadas para el proceso de cristalización del Mg_2Ni y $MgNi_2$ fueron de 191 kJ/mol y 221 kJ/mol, respectivamente (Fig. 5).

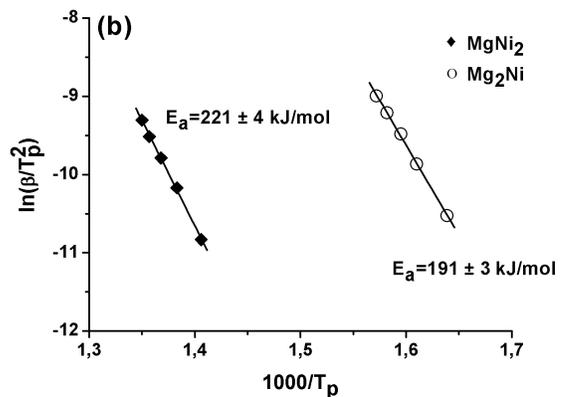


Figura 5: Gráficos de Kissinger para la cristalización del Mg_2Ni y $MgNi_2$ a partir del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$.

4. Conclusiones

Fue posible fabricar una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ por medio AM utilizando un molino SPEX 8000D con una razón en masas bolas: material de 20:1.

El tiempo necesario para obtener una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ por medio de AM bajo las condiciones impuestas en este trabajo se encuentra entre 15 y 20 horas.

Durante el proceso de amorfización se produce el intermetálico Mg_2Ni , el cual a tiempos superiores de molienda es desestabilizado por el ingreso de Ni en su estructura dando origen al amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$.

La curva calorimétrica del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ presenta dos eventos de cristalización, el primero ubicado a los 347 °C corresponde a la aparición del Mg_2Ni mientras el segundo ubicado a los 450 °C está vinculado con la cristalización del $MgNi_2$.

Las energías aparentes de activación calculadas mediante el método de Kissinger fueron de 191 kJ/mol para la cristalización del Mg_2Ni y 221 kJ/mol para la cristalización del $MgNi_2$.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), por financiar los estudios de postgrado de Danny Guzmán Méndez, al proyecto FONDECYT 1070085 por financiar esta investigación y al laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santiago de Chile.

5. Referencias

J. Reilly, R. Wiswall, "The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 ", *Inorg. Chem.*, Vol. 7, (1968), p. 2254-2246.

C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 46, (2001), p. 1-184.

P. Rojas, "Estudio del compuesto Mg_2Ni obtenido a través de aleado mecánico", Tesis Doctoral en ciencias de la ingeniería mención ciencias de los materiales, (2003), USACH.

P. Rojas, S. Ordoñez, D. Serafini, A. Zúñiga, E. Lavernia "Microstructural evolution during

mechanical alloying of Mg and Ni", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 391, (2005), p. 267-276.

S. Ordoñez, P. Rojas, D. Serafini, A. San Martín, "Crystalline Mg_2Ni obtained from Mg-Ni amorphous precursor produced by mechanical alloying", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 22, (2003), p. 717-720.

M. Youp, "Effects of MA on the hydrogen storage characteristics of Mg x wt% Ni x (x = 0, 5, 10, 25 and 55) Mixtures", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 20, (1995), p. 221-231.

E. Ivanov, "Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage", *J. Less-Common Met.*, Vol. 131, (1987), p. 25-29.

H. Fujii, S. Orimo, K. Ikeda, "Cooperative hydriding properties in a nanostructured Mg_2Ni-H system", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 253-254, (1997), p. 80-83.

J. Huot, E. Akida, T. Takada, "Mechanical alloying of Mg-Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 231, (1995), p. 815-819.

R. Vijay, R. Sundaresan, M. Maiya, S. Murthy, "Comparative evaluation of Mg-Ni hydrogen absorbing materials prepared by mechanical alloying", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 30, (2005), p. 501-508.

L. Zaluski, A. Zaluska, J. Ström-Olsen, "Hydrogen adsorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by mechanical alloying", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 217, (1995), p. 245-249.

A. Zaluska, L. Zaluski, J. Ström-Olsen, "Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni ", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 289, (1999), p. 197-206.

P. Shewmon, "Difusión in solids", Editorial McGraw-Hill, (1963), p. 166-175.

W. Liu, H. Wu, Y. Lei, Q. Wang, J. Wu, "Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg-Ni", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 252, (1997), p. 234-237.

S. Ji, J. Sun, Z. Yu, Z. Hei, L. Yan, "On the preparation of amorphous Mg-Ni alloys by mechanical alloying", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 24, (1999), p. 59-63.

R. Varin, T. Czujko, J. Mizera, "Microstructural evolution during controlled ball milling of ($Mg_2Ni+MgNi_2$) intermetallic alloy", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 350, (2003); p. 332-339.

C. Iwakura, S. Nohara, S. Zhang, H. Inoue, "Hydriding and dehydriding characteristics of

an amorphous Mg₂Ni-Ni composite", J. Alloy. Compd., Vol. 285, (1999), p. 246-249.

N. Aydinbeyli, O. Celik, H. Gasan, K. Aybar, "Effect of the heating rate on crystallization behavior of mechanically alloyed Mg₅₀Ni₅₀ amorphous alloy", Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 31, (2006), p. 2266-2273.

S. Rouggeri, C. Lenain, L. Roue , G. Liang, J. Huot , R. Schulz, "Mechanically driven

crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling: applications in Ni-MH batteries". J. Alloy. Compd., Vol. 339, (2002), p. 195-201.

H. Kissinger, "Reaction Kinetics in differential analysis", Anal. Chem., Vol. 29, (1957), p. 1702-1706.