Efecto del tiempo de molienda sobre la estabilidad térmica del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ producido mediante aleado mecánico^(*)

D. Guzmán*, S. Ordoñez**, D. Serafini***, P. Rojas****, C. Aguilar*****, M. Santander* y L. Navea*

Resumen

Para estudiar la relación entre el tiempo de molienda aplicado en la obtención de una aleación amorfa $Mg_{50}Ni_{50}$ producida por aleado mecánico (AM) y su estabilidad térmica, se fabricaron siete aleaciones amorfas con tiempos de molienda de 20, 25, 30, 35, 40, 50 y 60 h. Los polvos se caracterizaron morfológica y microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y pruebas conjuntas de difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET), respectivamente. La estabilidad térmica de las aleaciones fue estudiada por calorimetría diferencial de barrido (CDB). Con base en los resultados obtenidos se determinó que el aumento en la cantidad de energía adicionada a los polvos mediante tiempos prolongados de AM, homogeneiza la microestructura de éstos, produciendo un aumento de la cantidad de fase amorfa, la cual posee una mayor cantidad de níquel en su estructura, lo que facilita la cristalización simultánea del Mg_2Ni y $MgNi_2$ a temperaturas cercanas a los 345 °C.

Palabras clave

Amorfo; Aleado mecánico; Estabilidad térmica; Materiales almacenadores de hidrógeno; Difracción de rayos-X.

Effect of the milling time on thermal stability of mechanically alloyed $Mg_{50}Ni_{50}$ amorphous alloy

Abstract

In order to study the relationship between the milling time used in the production of $Mg_{50}Ni_{50}$ amorphous alloy and its thermal stability, seven amorphous alloys were produced by milling for 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 60 h each sample. The obtained powders were morphological and structurally characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), respectively. The thermal stability of amorphous alloys was study by differential scanning calorimetry (DSC). Based on the obtained results, it can be concluded that the increase in the added energy when milling for longer time causes the homogenization of the microstructure with an increase in amorphous phase, which dissolves a larger amount of nickel in its structure. Therefore, the simultaneous crystallization of the Mg_2Ni and $MgNi_2$ intermetallic compounds at 345 °C can be explained.

Keywords

Amorphous; Mechanical alloying; Thermal stability; Hydrogen storage materials; X-ray diffraction.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio del sistema $Mg-Ni$ ha llamado la atención en las últimas décadas, debido a que uno de sus intermetálicos, el Mg_2Ni , posee una capacidad nominal de almacenamiento de hidrógeno de 3,6 % en masa y una densidad menor a la mayoría de los intermetálicos que

se utilizan como almacenadores de hidrógeno^[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, la gran presión de vapor del magnesio y su fuerte afinidad por el O_2 . En este

(*) Trabajo recibido el día 10 de diciembre de 2008 y aceptado en su forma final el día 10 de junio de 2009.

* Departamento de Metalurgia, Facultad Ingeniería, Universidad de Atacama y Centro Regional de Investigación y Desarrollo Sustentable de Atacama, CRIDESAT, Av. Copayapu 485, Copiapó, Chile. danny.guzman@uda.cl

** Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Av. B. O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

*** Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Chile and Center for Interdisciplinary Research in Materials, CIMAT, Av. B. O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

**** Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Av. Los Carrera 01567, Quilpué, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, PUCV, Chile, Valparaíso, Chile.

***** Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile, Av. General Lagos 2086, Valdivia, Chile.

contexto, el proceso de aleado mecánico (AM) desarrollado por Benjamin *et al.*^[2 y 3] en la década del 70, abre una posibilidad para la fabricación de este tipo de aleaciones, debido a que todo el proceso se desarrolla en estado sólido^[4-6].

Se ha expuesto que los materiales fabricados por AM, presentan mayores capacidades de almacenaje y mejores cinéticas de absorción-desorción de hidrógeno que los obtenidos por métodos convencionales de fusión-solidificación. Según Orimo *et al.*^[7], este comportamiento se encuentra íntimamente ligado al refinamiento microestructural que es posible lograr mediante el empleo de este proceso. Se estima que cuando el tamaño de cristalito se encuentra del orden de los 15 nm, el 30 % del volumen de los átomos se encuentra en zonas de borde de grano^[7], o sea, en regiones que carecen de ordenamiento cristalino de largo alcance, las cuales favorecen la difusión del hidrógeno^[8].

Es por esta razón, que en las últimas décadas se ha intensificado el estudio de los materiales amorfos en el campo del almacenaje de hidrógeno. En relación con lo anterior, se ha concluido que el amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ fabricado por AM posee buena respuesta cinética frente a los procesos de absorción-desorción de hidrógeno^[9 y 10].

Considerando que durante los ciclos de carga y descarga de hidrógeno (método de reacción sólido-gas) el material amorfo es sometido a sucesivos ciclos de enfriamientos y calentamientos, es deseable que éste posea una alta estabilidad térmica, evitando su cristalización y consecuente pérdida de propiedades cinéticas y de almacenamiento.

En razón de lo expuesto, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto del tiempo de molienda sobre la estabilidad térmica del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ producido mediante AM.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se fabricaron siete aleaciones amorfas $Mg_{50}Ni_{50}$ por medio de AM con tiempos de molienda de 20, 25, 30, 35, 40, 50 y 60 h, partiendo de una mezcla equiatómica de polvos de níquel (99,99 % de pureza marca Fluka AG. Buchs. SG, tamaño < 61 μm) y granallas de magnesio (98 % de pureza marca Aldrich, tamaño < 4,67 mm) utilizando un molino SPEX 8000 D. Las moliendas se realizaron bajo atmósfera inerte de argón, sin uso de agente de control y con una razón bolas/material de 20:1. La caracterización morfológica de los polvos obtenidos se realizó mediante MEB en un equipo Jeol 5410. La distribución de tamaño de partículas se determinó a partir de 4 micrografías, empleando en promedio 600 mediciones para cada análisis. La caracterización microestructural se realizó a

través de pruebas conjuntas de DRX y MET, utilizando un difractómetro Shimadzu XRD 6000 ($K\alpha$ de Cu) y un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai ST F20. La estabilidad térmica se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) bajo flujo de N_2 , en un equipo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA, TA instruments, empleando velocidades de calentamiento de 10, 20, 30 y 40 $^{\circ}C/min$. El efecto del tiempo de molienda sobre la primera reacción de transformación del amorfo se determinó a través de pruebas conjuntas de CDB y DRX. En este caso, los análisis de CDB se efectuaron en un equipo DSC 2920, TA instruments, provisto con una unidad de refrigeración criogénica, a una velocidad de calentamiento de 20 $^{\circ}C/min$, bajo flujo de N_2 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización microestructural y morfológica

La figura 1 muestra los difractogramas de rayos-X de las siete aleaciones fabricadas con tiempos de molienda de 20, 25, 30, 35, 40, 50 y 60 h. Se puede concluir que bajo las condiciones experimentales ensayadas, todas las aleaciones resultaron ser amorfas a nivel de DRX. Lo anterior está de acuerdo con lo publicado por Guzmán *et al.*^[11] quienes establecieron que el tiempo mínimo de amorfización de una mezcla equiatómica de níquel y magnesio utilizando un molino SPEX 8000 D, se encuentra entre 15 y 20 h.

Por otro lado, se puede observar que, bajo las condiciones impuestas, no se verificó una cristalización mecánica del amorfo producido, sólo se detectó un pequeño pico de difracción a los $2\theta \approx 62^{\circ}$ en el difractograma del amorfo obtenido con 60 h de molienda, el cual, probablemente, esté indicando la presencia de la difracción del plano (220) del MgO , producto de la contaminación por O_2 .

Lo anterior, se encuentra en contraposición a lo publicado por Rouggeri *et al.*^[12] y Aydinbeyli *et al.*^[13], quienes informaron que al aumentar el tiempo de molienda después de la obtención del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$, es posible detectar a nivel de DRX tanto Mg_2Ni como $MgNi_2$.

Basados en lo expuesto por Abdellaoui *et al.*^[14], quienes establecieron que “en un estado estacionario de molienda, donde las fases no evolucionan en el transcurso del tiempo, la naturaleza de estas últimas dependerá únicamente de la potencia de molienda”, se puede concluir que la potencia de molienda impartida bajo las condiciones ensayadas, no fue la suficiente para propiciar la cristalización mecánica del amorfo.

Figura 1. Difractogramas de rayos-X de amorfos producidos por AM con diferentes tiempos de molienda.

Figure 1. XRD patterns of $Mg_{50}Ni_{50}$ amorphous alloys produced by milling using several milling times.

Debido a que utilizando sólo la técnica de DRX, no es posible distinguir entre materiales verdaderamente amorfos y aquellos con un tamaño de cristallito muy pequeño^[15], los polvos aleados mecánicamente fueron observados mediante MET.

Al analizar las micrografías de campo oscuro de las muestras producidas con 20, 35, 50 y 60 h de molienda (Fig. 2), se pudo constatar que la microestructura de los polvos está compuesta por pequeñas zonas nanocristalinas (tamaño máximo ≈ 20 nm) embebidas en una matriz amorfa.

Por otro lado, las figuras de difracción de electrones (DE) obtenidas de los polvos con 20 (Fig. 2 a)) y 35 h de molienda (Fig. 2b)), presentaron una gran gama de configuraciones, las cuales variaron desde anillos y puntos muy marcados a anillos difusos. Lo anterior indica la heterogeneidad microestructural de los polvos, que abarca desde zonas nanocristalinas a zonas prácticamente amorfas, en contraposición de las figuras de DE obtenidas de los polvos producidos con 50 (Fig. 2 c)) y 60 h de molienda

(Fig. 2 d)), las cuales resultaron ser mucho más uniformes, presentando en general, una serie de anillos difusos, con un bajo número eventos puntuales de difracción de zonas nanocristalinas.

Con base en lo anterior, se establece que el aumento del tiempo de molienda empleado en la fabricación de una aleación $Mg_{50}Ni_{50}$, produce una homogeneización de su microestructura, provocando un aumento de la componente amorfa en ésta.

La indexación de los patrones de DE resultó compleja, debido a lo difuso de la señal resultante y a la similitud de las distancias interplanares que presentan el Mg_2Ni , $MgNi_2$ y Ni.

Con el objeto de estudiar la variación morfológica de los polvos con el tiempo de molienda, muestras fabricadas con 20, 40 y 60 h fueron observadas mediante MEB. Como se aprecia en la figura 3, todas las muestras están constituidas por una mezcla de aglomerados de forma irregular, cuyos tamaños fluctúan entre 10 y 500 μm . En cuanto a la distribución de tamaño de partículas, se puede apreciar que es monomodal y similar para las tres muestras en estudio, presentando un d_{50} promedio de $2,8 \pm 0,8 \mu m$.

Los resultados obtenidos sugieren que el aumento del tiempo de molienda no afecta la distribución de tamaño de partículas, lo que indica que se ha alcanzado un estado estacionario, donde los procesos de soldadura y fractura presentan la misma velocidad.

3.2. Estudio de la estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los amorfos se estudió por medio de pruebas calorimétricas, empleado una velocidad de calentamiento de 20 $^{\circ}C/min$ (Fig. 4). Se puede apreciar que existen dos eventos exotérmicos principales, los cuales, según los reportes de bibliografía^[10-13], corresponderían a:

1º Evento exotérmico

2º Evento exotérmico:

Analizando las curvas de CDB obtenidas, es posible concluir que el aumento del tiempo de molienda no modifica la temperatura de pico del primer y segundo evento exotérmico, los cuales permanecen en los $345 \pm 6 \text{ }^{\circ}C$ y $450 \pm 2 \text{ }^{\circ}C$, respectivamente.

El efecto del tiempo de molienda sobre las energías aparentes de activación de ambos procesos se

Figura 2. Campo oscuro y diagrama de difracción de electrones de polvos producidos con (a) 20, (b) 35, (c) 50 y (d) 60 h de molienda.

Figure 2. Dark field and selected area diffraction of amorphous sample produced by milling during (a) 20, (b) 35, (c) 50 and (d) 60 h.

estudió mediante el método de Kissinger^[16]. Según este método, el cálculo de la energía aparente de activación, a diferentes velocidades de calentamiento, puede expresarse como:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad (3)$$

donde, R = constante universal de los gases (J/mol K), β = velocidad de calentamiento (K/min), T_p = temperatura de pico (K) y C = constante.

La figura 5 muestra los gráficos de Kissinger para la primera y segunda reacción de transformación del amorfo $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ producido con 20, 40 y 60 h de molienda. Se observa que el tiempo de molienda no modifica las energías aparentes de activación, para

20 h

a)

40 h

b)

60 h

c)

Figura 3. Micrografías de MEB mostrando una vista general y magnificada de los polvos producidos con (a) 20, (b) 40 y (c) 60 h de molienda. En cada caso se presenta la distribución de tamaño de partículas.

Figure 3. SEM micrographs showing a general and magnified view of powders produced by milling during (a) 20, (b) 40 and (c) 60 h. The particle size distributions are showed in each case.

Figura 4. Curvas calorimétricas de las muestras amorfas fabricadas con diferentes tiempos de molienda.

Figure 4. DSC curves of amorphous samples obtained by several milling time.

ambos procesos. Lo anterior sugiere que los mecanismos que controlan ambas reacciones no son afectados por el aumento del tiempo de molienda empleado en la fabricación del amorfo.

Por otro lado, el valor promedio de la energía aparente de activación para la primera reacción de transformación (140 ± 6 kJ/mol) resultó ser menor a los valores reportados por Orimo *et al.* (210 kJ/mol) [10] y Aydinbeyli *et al.* (208-270 kJ/mol) [13]. Mientras que el valor promedio de la energía aparente de activación para la segunda reacción de transformación (201 ± 6 kJ/mol), resultó encontrarse dentro de los valores reportados en bibliografía (198 – 233 kJ/mol) [10 y 13]. La diferencia entre el valor de la energía aparente de activación para la primera reacción de transformación obtenida en este trabajo y los encontrados en bibliografía, puede estar relacionada con una diferencia en los mecanismos controlantes de dichas reacciones.

Con el objetivo de determinar el efecto del tiempo de molienda sobre la naturaleza de la primera reacción exotérmica (345 °C), muestras de material fabricado con 20, 35, 50 y 60 h de molienda, fueron sometidas a calentamientos controlados hasta 385 °C

Figura 5. Gráficos de Kissinger para la primera y segunda reacción de transformación del amorfo $Mg_{50}Ni_{50}$ producido con (a) 20, (b) 40 y (c) 60 h de molienda.

Figure 5. Kissinger plots for the first and second transformation reaction of $Mg_{50}Ni_{50}$ amorphous alloy produced by milling during (a) 20, (b) 40 and (c) 60 h.

y, posteriormente, analizadas por DRX. Los difractogramas obtenidos, pueden ser apreciados en la figura 6.

Estos resultados dejan en evidencia que para amorfos fabricados con tiempos de molienda inferiores o iguales a 35 h, la primera reacción exotérmica principal sigue estando asociada con la detección a nivel de DRX del Mg_2Ni , mientras que para amorfos obtenidos con tiempos de molienda superiores o iguales a 50 h, este evento exotérmico se encuentra relacionado con la aparición simultánea de Mg_2Ni y $MgNi_2$, hecho que no había sido expuesto hasta este momento en la literatura.

Considerando los trabajos de Ruggeri *et al.*^[12], Liu *et al.*^[17], Zhang *et al.*^[18] y Ji *et al.*^[19], quienes informaron

que a medida que el amorfo incorpora un mayor contenido de níquel en su estructura se verifica un movimiento del halo principal de DRX hacia ángulos 2θ mayores, se determinó, en forma cualitativa e indirectamente, la relación entre el contenido de níquel en solución en las zonas amorfas y el tiempo de molienda utilizado en la fabricación de ésta aleación. La figura 7 presenta la variación del ángulo 2θ del halo más intenso de difracción del amorfo en función del tiempo de molienda. Se puede observar que existe un incremento en el ángulo 2θ con el aumento del tiempo de molienda, hasta alcanzar un valor constante de $2\theta = 42,72 \pm 0,02^\circ$, para un tiempo de molienda de 50 h, punto donde se verifica la detección simultánea de Mg_2Ni y $MgNi_2$.

Figura 6. Difractogramas de rayos-X de muestras de material amorfo fabricado con tiempos de molienda de (a) 20 (b) 35 (c) 50 y (d) 60 h, las cuales han experimentado el primer evento exotérmico de transformación.

Figure 6. XRD patterns of amorphous samples produced by milling during (a) 20 (b) 35 (c) 50 and (d) 60 h after the first exothermic reaction.

Figura 7. Variación del ángulo 2θ de difracción del máximo del halo principal del amorfo $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ en función del tiempo de molienda.

Figure 7. Variation of the 2θ amorphous halo diffraction as a function of milling time.

Los resultados obtenidos indican que los polvos producidos con 20 h de molienda presentan níquel metálico libre en estado nanométrico, el cual, paulatinamente, entra en solución a la fase amorfa, a medida que se incorpora mayor energía al sistema mediante el uso de mayores tiempos de molienda.

Considerando lo anterior, se plantea que al cristalizar y/o crecer zonas nanométricas preexistentes de Mg_2Ni a partir de una fase amorfa con un mayor contenido de níquel, ciertos sectores del amorfo residual producido tendrán una composición muy cercana a la del intermetálico MgNi_2 , por lo cual, bastará sólo una difusión de corto alcance para producir su cristalización, disminuyendo notablemente su temperatura de detección de 450 °C [10-13] a 345 °C .

La figura 8 presenta un difractograma de rayos-X de una muestra de material amorfo producida con 60 h de molienda, después de haber sido calentada hasta 550 °C a 20 °C/min . Comparando la figura 6 d) con la figura 8, se puede concluir que, aún cuando se verifica la detección del MgNi_2 a temperaturas cercanas a los 345 °C , la principal reacción vinculada a la aparición de éste intermetálico se produce a 450 °C . Lo anterior, posiblemente, se debe a que bajo las condiciones ensayadas (60 h de molienda), aún quede níquel metálico en estado nanocristalino que no se ha incorporado a la fase amorfa. De esta forma, la cristalización y/o crecimiento del intermetálico MgNi_2 , necesariamente, debe implicar una difusión de largo alcance de níquel, la cual requiere una mayor energía de activación y por tanto una mayor temperatura (450 °C).

Figura 8. Difractograma de rayos-X obtenido de una muestra de material amorfo producida con 60 h de molienda y calentada hasta 550 °C a 20 °C/min .

Figure 8. XRD pattern of amorphous sample produced by milling during 60 h after the heat treatment at 550 °C .

4. CONCLUSIONES

- El aumento del tiempo de molienda no modifica la temperatura de pico y energías aparentes de activación de los dos eventos exotérmicos relacionados con la transformación, térmicamente activada, del amorfo $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, hacia los intermetálicos de equilibrio Mg_2Ni y MgNi_2 .
- El aumento en la cantidad de energía adicionada a los polvos mediante tiempos prolongados de AM homogeneiza la microestructura de éstos, produciendo un aumento de la fracción en volumen de fase amorfa, la cual posee una mayor cantidad de níquel en su estructura, lo que facilita la aparición simultánea, a temperaturas cercanas a los 345 °C , de los intermetálicos Mg_2Ni y MgNi_2 .
- Aún cuando se verifica la detección del MgNi_2 a temperaturas cercanas a los 345 °C para tiempos de molienda iguales y superiores a 50 h, la principal reacción vinculada a la aparición de éste intermetálico sigue estando situada a los 450 °C . Lo anterior, posiblemente, se debe a la presencia de níquel metálico en estado nanocristalino en los polvos aleados mecánicamente. De esta forma, la cristalización y/o crecimiento del intermetálico MgNi_2 , necesariamente debe implicar una difusión de largo alcance de níquel, la cual requiere una mayor energía de activación y, por tanto, una mayor temperatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen al la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), por financiar los estudios de postgrado de Danny Guzmán Méndez y al proyecto FONDECYT 1070085 por financiar esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] J. Reilly y R. Wiswall, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2.254-2.246.
- [2] J. Benjamin, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2.943-2.951.
- [3] J. Benjamin y T. Volin, *Metall. Trans.* 5 (1974) 1.929-1.934.
- [4] P. Rojas, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, 2003.
- [5] P. Rojas, S. Ordoñez, D. Serafini, A. Zúñiga y E. Lavernia, *J. Alloy. Compd.* 391 (2005) 267-276.
- [6] S. Ordóñez, P. Rojas, D. Serafini y A. San Martín, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 717-720.
- [7] S. Orimo, H. Fujii, K. Ikeda, Y. Fujikawa y Y. Kitanoto, *J. Alloy. Compd.* 253-254 (1997) 94-97.
- [8] L. Zaluski, A. Zaluska y J. Ström-Olsen, *J. Alloy. Compd.* 217 (1995) 245-249.
- [9] C. Iwakura, S. Nora, S. Zhang y H. Inoue, *J. Alloy. Compd.* 285 (1999) 246-249.
- [10] S. Orimo y H. Fujii, *Appl. Phys. A.* 72 (2001) 167-186.
- [11] D. Guzmán, S. Ordoñez, D. Serafini, P. Rojas y O. Bustos, *J. Alloy. Compd.* 471 (2008) 435-441.
- [12] S. Rouggeri, C. Lenain, L. Roue, G. Liang, J. Huot y R. Schulz, *J. Alloy. Compd.* 339 (2002) 195-201.
- [13] N. Aydinbeyli, O. Celik H. Gasan y K. Aybar, *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (2006) 2.266-2.273.
- [14] M. Abdellaoui y E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 1.087-1.098.
- [15] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184.
- [16] H. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1.702-1.706.
- [17] W. Liu, H. Wu, Y. Lei, Q. Wang y J. Wu, *J. Alloy. Compd.* 252 (1997) 234-237.
- [18] S. Zhang, Y. Hara, T. Morikawa, H. Inoue y C. Iwakura, *J. Alloy. Compd.* 293-295 (1999) 552-555.
- [19] S. Ji, J. Sun, Z. Yu, Z. Hei y L. Yan, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 59-63.