

Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} compound obtaining by mechanical alloying and their performance on hydriding process

Carola Martínez ^{a,b*}, Stella Ordoñez ^c, Danny Guzmán ^d, Daniel Serafini ^e, Paula Rojas ^b & Claudio Aguilar ^f

^a Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad de Valparaíso, Quilpué, Chile. carola.martinez@usach.cl

^b Escuela de Diseño, Universidad Adolfo Ibáñez, Santiago, Chile. paula.rojas.s@uai.cl

^c Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. stella.ordonez@usach.cl

^d Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile. danny.guzman@uda.cl

^e Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. daniel.serafini@usach.cl

^f Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile. claudio.aguilar@usm.cl

Received: June 07th, 2015. Received in revised form: July 13th, 2016. Accepted: November 15th, 2016

Abstract

This work presents the microstructural evolution of mechanically alloyed Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} and a study of its hydriding properties. Mg, Ni, and Co elemental powders (atomic ratios of 2:0.5:0.5, respectively) were mechanically alloyed in a Spex 8000D high-energy mill for 36 h (amorphous sample) and subsequently submitted to a thermal treatment at 673 K for 15 min (nanocrystalline sample). The characterizations of the samples were performed with X-ray diffraction. A Sievert-type volumetric hydriding process was done at 363 K and with hydrogen pressure of 2 MPa. Desorption process was evaluated through differential scanning calorimetry. Based on the obtained results, it is possible to conclude that the amorphous structure absorbs more hydrogen, reaching a maximum of 3.6 wt. % H. Desorption process events depend on amorphous or nanocrystalline states.

Keywords: Hydrogen Storage; Nanostructured Materials; Mechanical Alloying; Magnesium

Obtención del compuesto Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} mediante aleado mecánico y estudio de su comportamiento frente al proceso de hidruración

Resumen

Este trabajo presenta la evolución microestructural del compuesto Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} obtenido mediante aleado mecánico y el estudio de sus propiedades de hidruración. Los polvos elementales de Mg, Ni y Co con una relación atómica 2:0.5:0.5 se alearon mecánicamente en un molino de alta energía Spex 8000D por 36 h (muestra amorfa) y posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 673 K por 15 min (muestra nanocristalina). La caracterización de las muestras se realizó mediante difracción de rayos-X. El proceso de hidruración fue realizado por técnica volumétrica Sievert a 363 K y una presión de H₂ de 2 MPa. El proceso de desorción se evaluó por calorimetría diferencial de barrido. Basados en los resultados podemos concluir que la estructura amorfa absorbe más hidrógeno, alcanzando un máximo de 3.6% en peso de H. Los eventos presentes en el proceso de desorción depende de si la aleación es amorfa o nanocristalina.

Palabras clave: Almacenadores de Hidrógeno; Materiales Nanoestructurados; Aleado Mecánico; Magnesio.

1. Introducción

El magnesio es un elemento muy atractivo como almacenador de hidrógeno debido a su alta capacidad de almacenamiento (teóricamente de 7.6 % en peso de H), gran abundancia en la corteza terrestre, baja densidad y bajo costo en relación con otros materiales utilizados para este propósito [1,2]. La mayor desventaja

que presenta la utilización del Mg es la lenta cinética de absorción-desorción de hidrógeno [3,4]. Considerando que un material para aplicaciones tecnológicas debe absorber-desorber hidrógeno a temperatura entre 323-373 K [5] se ha estudiado la incorporación de un segundo elemento al Mg que incremente la cinética de absorción-desorción, especialmente metales de transición (Ni, Pd, Fe, Co, V, Cu, etc.) facilitando la disociación de la molécula de

How to cite: Martínez, C., Ordoñez, S., Guzmán, D., Serafini, D., Rojas, P. y Aguilar, C., Obtención del compuesto Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} mediante aleado mecánico y estudio de su comportamiento frente al proceso de hidruración. DYNA 84(200), pp. 240-246, 2017.

hidrógeno [6]. En este contexto, el intermetálico Mg_2Ni que presenta una capacidad de almacenamiento teórica de 3.6 % en peso de H, a temperaturas sobre las requeridas para aplicaciones tecnológica [7]. D. Guzmán [8] reporta que el Mg_2Ni es capaz de absorber un 2.0 % en peso de H a 363 K y a una presión de hidrógeno de 2 MPa. Esta alta capacidad de almacenamiento alcanzada lo atribuye a la presencia de $Ni_{(nc)}$ (nc: nanocristalino) y una fase amorfa residual rica en Mg. Por otro lado, existen otros hidruros con una mayor capacidad de almacenamiento como es el caso del Mg_2CoH_5 que presenta una capacidad de almacenamiento teórica de 4.5 % en peso de H [9].

Por lo tanto, un material compuesto por $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ en estado amorfo o nanocristalino mejoraría la cinética de hidruración y la capacidad de almacenamiento del material base Magnesio. Por lo anterior, en este trabajo se presenta el estudio del proceso de obtención y las propiedades de hidruración es del compuesto $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ en estado amorfo y nanocristalino.

2. Materiales y métodos

Las granallas de Mg (99 % de pureza), polvos de Ni (99 % de pureza) y Co (98 % de pureza) se alearon mecánicamente en un molino de alta energía Spex 8000D equipado con viales y bolas de acero endurecido bajo atmósfera de argón. La carga de los viales consistió en una relación atómica de Mg:Ni:Co de 2:0.5:0.5 y con una relación bolas-polvos (RBP) de 10:1. Los ciclos de trabajo de los polvos constaron de 1 h de molienda efectiva por 0.5 h de descanso, realizándose remoción mecánica en el transcurso de la molienda para obtener un producto más homogéneo con tiempos de molienda total de 12, 18, 24, 30 y 36 h.

La evolución de las fases durante la molienda fue estudiada por difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro Shimadzu XDR-6000 usando radiación Cu-K α . El tamaño de los cristallitos se determinó mediante la ecuación de Scherrer [10]. El tamaño del polvo, la morfología y homogeneidad química se estudiaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss Evo/MA 10. La estabilidad térmica de los polvos se estudió por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un DSC 2929 TA Instrument. El barrido de temperatura para todas las muestras fue de 300 a 773 K, usando una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo un flujo de nitrógeno de 80 ml/min.

La obtención de la aleación en estado nanocristalina fue mediante aleado mecánico de 36 h y un posterior tratamiento térmico por 15 min a una temperatura en función de la estabilidad térmica del sistema.

La absorción de hidrógeno de los compuestos fue investigada en un aparato tipo Sievert a 363 K y una presión de 2 MPa, mientras que el procesos de desorción se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) bajo flujo de N_2 , utilizando una velocidad de calentamiento de 10 K/min en un equipo DSC 2929 TA Instrument.

3. Resultados y discusión

3.1 Obtención del compuesto $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$

Con el fin de entender el comportamiento del sistema Mg-Ni-Co en el proceso de molienda, en la Fig. 1 se muestra la evolución de las fases tras el proceso de aleado mecánico.

Los tamaños de cristallitos se determinaron a partir de los difractogramas de cada elemento por separado evitando así las superposiciones de los picos de difracción. En la muestra con 0 h de molienda (inicial) se aprecia que el cobalto elemental presenta la coexistencia de las fases alotrópicas, fase cúbica centrada en las caras (f.c.c.) y fase hexagonal (h.c.p.). Los tamaños de los cristallitos del cobalto son de alrededor de 25 nm para la fase h.c.p., (plano (101)) y de 12 nm para la fase f.c.c., (plano (111)), para el Mg el tamaño de cristallitos es de 36 nm, (plano (101)) y para el Ni de 34 nm, determinado en el plano (111).

Al incrementar el tiempo de molienda a 12 h se observa la presencia de Mg_2Ni formado en el proceso de aleado mecánico en coexistencia con Mg, Ni y Co elemental. Al continuar con la molienda, las reflexiones asociadas al Mg desaparecen y sólo se observan las reflexiones asociadas a Mg_2Ni , Ni y Co. A partir de las 24 h desaparecen las reflexiones asociadas a los polvos elementales de Ni y Co y solo se observa la presencia del intermetálico Mg_2Ni , aunque a las 36 h aparece nuevamente las reflexiones de $Co_{(cub)}$, ya que es una fase metaestable [12]. Estos resultados manifiestan que la presencia de Co retarda la formación del intermetálico Mg_2Ni , en comparación con los resultados de P. Rojas et al. [13] quienes reportaron que se requieren 10 h de molienda para obtener este intermetálico sin presencia de Ni residual. En este estudio lo señalado anteriormente ocurre posterior a las 18 h de molienda en las mismas condiciones experimentales.

Generalmente, la presencia de más elementos hace que sea difícil la disposición de los átomos constituyentes en una estructura ordenada, retardando el tiempo de obtención en este caso del intermetálico Mg_2Ni [11].

En la Fig. 2 se muestra las micrografías del compuesto $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ con 12, 18, 24, 30 y 36 h de molienda. En general, a medida que aumenta el tiempo de molienda la fracción de distribución bimodal de partículas aumenta, compuesta de grandes aglomerados de ~ 80 μm y pequeños partículas de ~ 20 μm deformadas.

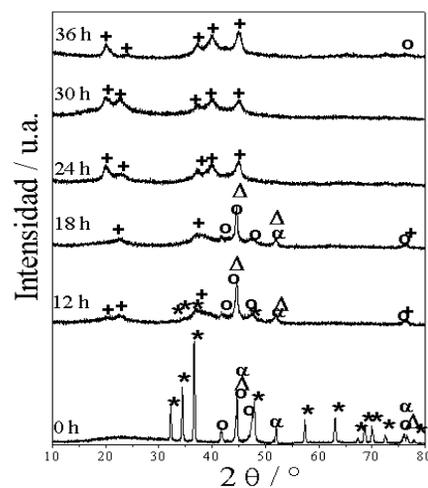


Figura 1. Patrones de difracción del sistema Mg-Ni-Co en función del tiempo de molienda (* Mg; o $Co_{(Hex)}$; α $Co_{(cub)}$; Δ Ni; + Mg_2Ni).

Fuente: Autoría propia

De hecho, los grandes aglomerados están formados por varias partículas pequeñas deformadas y soldadas entre sí, producto de continuos ciclos de deformación plástica, soldadura y fractura [11]. Estas diferencias podrían deberse a lo siguiente, i) la diferencia en estructuras cristalinas, ya que, parte del Co es h.c.p. como se mencionó anteriormente, y Ni es f.c.c, y ii) la distinta microdureza de cada elemento, ya que el Ni posee una microdureza de 130 HV y el Co de 106 HV, por ende el proceso de molienda de ambos elementos se llevará a cabo de una manera distinta.

El cambio en la morfología de los polvos debido a la molienda se presenta en la Fig. 2, observándose que el tamaño de partícula va disminuyendo al aumentar el tiempo de molienda hasta las 30 h, pero a las 36 h se aprecia un incremento en los aglomerados. Además, la Fig. 2 muestra imágenes obtenidas con electrones retrodispersados por ello, se puede hacer una evaluación de la homogeneidad química de los polvos. A las 12 h existen puntos brillantes bien distribuidos que desaparecen a las 36 h de molienda, lo que significa que no existe segregación de los elementos o fases en las partículas de los polvos. No obstante, los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de distintas fases en ambos sistemas (ver Fig. 1), por lo cual se puede concluir que todas las fases presentes en ambos sistemas se encuentran homogéneamente distribuidas. La excelente distribución de ambos elementos se atribuye a la alta energía suministrada por el proceso de molienda conjuntamente con el proceso remoción.

En la Fig. 3 se presentan las curvas calorimétricas del $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ con 36 h de molienda. En la gráfica se aprecian cuatro eventos exotérmicos: i) 419 K: que corresponde a procesos de cristalización del precursor amorfo de Mg_2Ni reportado por P. Rojas et al. [13], ii) 614 K: correspondiente al crecimiento de grano de los nanocristales de Mg que no fueron detectados por DRX, iii) el evento exotérmico a 640 K se asocia a la cristalización del Mg_2Co [14] y iv) el evento a 704 K atribuido al crecimiento de Mg_2Co .

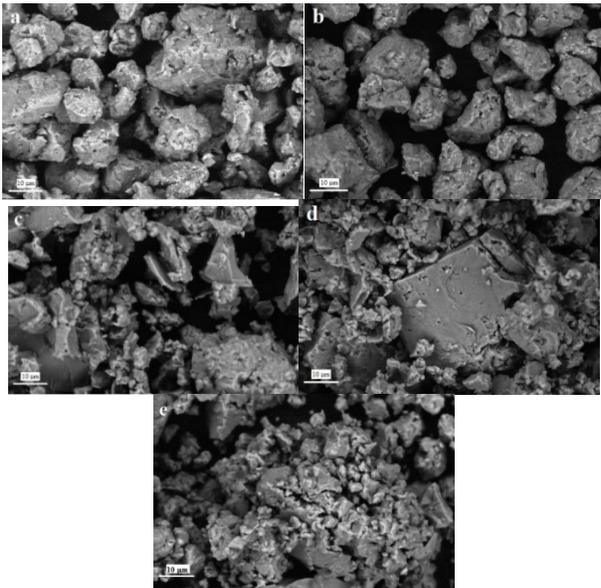


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido mediante electrones retrodispersados del $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ con distintos tiempos de molienda a) 12 h, b) 18 h, c) 24 h, d) 30 h y e) 36 h. Fuente: Autoría propia

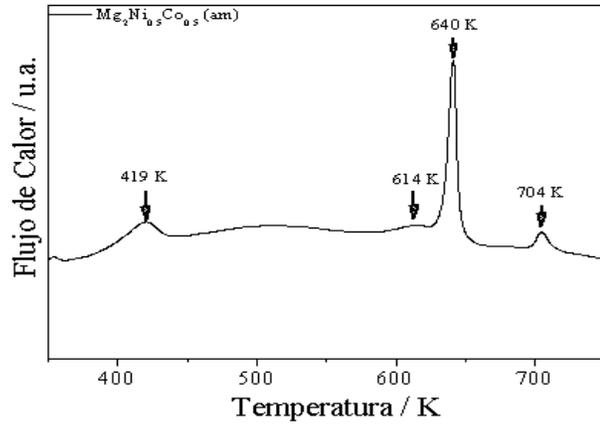


Figura 3. Curva calorimétrica del sistema $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ con 36 h de molienda. Fuente: Autoría propia

En vista de los resultados obtenidos del análisis térmico, la aleación nanocristalina se sintetizó mediante molienda de 36 h más un tratamiento térmico a 673 K por 15 min. La Fig. 4 muestra los difractogramas del $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ con 36 h de molienda antes y después del tratamiento térmico. Como se mencionó anteriormente, posterior al aleado mecánico se observa la presencia de Mg_2Ni como fase principal y como fase remanente Co. Posterior al tratamiento térmico, aparece la fase Mg_2Co que se encuentra en coexistencia con las fases de Mg_2Ni , Mg y Co, concordando con la curva calorimétrica que presenta las diversas transformaciones térmicas. Debido al solapamiento de las reflexiones de ambos intermetálicos es más complejo determinar el tamaño de cristalito del Mg_2Ni , solamente es posible obtener el tamaño de cristalito del intermetálico Mg_2Co utilizando el plano (111) ($2\theta=13^\circ$) que se encuentra a bajo ángulo, siendo este valor de ~ 13 nm.

3.2. Hidruración de los compuestos $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$

El proceso de hidruración sin activación previa se estudió por medio de las curvas cinéticas de absorción de las muestras amorfas (posterior al aleado mecánico) y nanocristalinas (posterior al tratamiento térmico) a temperatura constante de

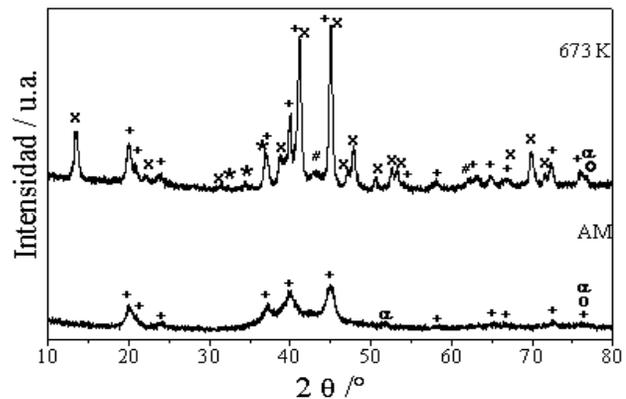


Figura 4. Patrones de difracción del sistema $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ con 36 h de molienda antes y posterior al tratamiento térmico. (* Mg; o Co(Hex); α Co(cub); x Mg_2Co ; + Mg_2Ni ; # MgO). Fuente: Autoría propia

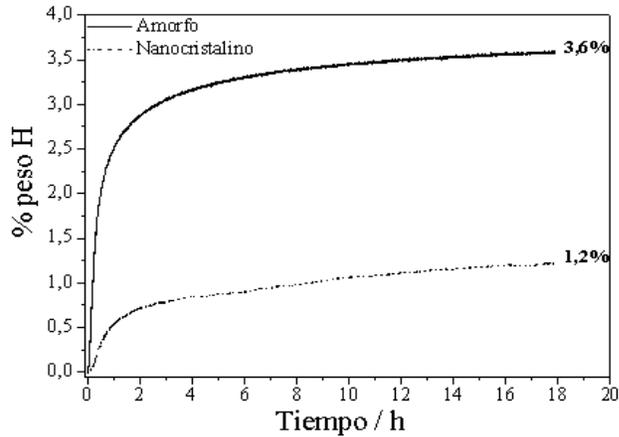


Figura 5. Curva cinética de hidruración del sistema Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} en estado amorfo y nanocristalino (363 K y P_{H₂} de 2 MPa).

Fuente: Autoría propia

363 K y presión de H₂ constante de 2 MPa. La Fig. 5 muestra la hidruración de ambos sistemas. Las aleaciones Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} pueden absorber mayor cantidad H₂ en comparación con el intermetálico Mg₂Ni en las mismas condiciones experimentales. Los valores de absorción que se lograron son de 1.2 % en peso de H en estado nanocristalino y 3.6 % en peso de H en estado amorfo a las 18 h a una temperatura de 363 K.

Las condiciones para que el Mg₂Ni_(nc) absorba hidrógeno corresponden a una temperatura de 523 K y una presión de hidrógeno de 1,5 MPa después de una activación previa. Por lo tanto, la presencia de cobalto permite absorber hidrógeno a una temperatura mucho menor, alcanzando una capacidad de almacenamiento de 1.2 % en peso de H en 18 h. Aunque se aprecia en la curva de absorción que existe una tendencia a seguir incrementando su capacidad de absorción, mayores tiempos no es útil desde el punto de vista tecnológico debido al gasto energético.

En la aleación Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} amorfa, la capacidad de absorción aumenta notablemente hasta un 3.6 % en peso de H. Guzmán et al. [8] alcanzan alrededor de 2.0 % en peso de H en un nanocompuesto formado principalmente por Mg₂Ni_(nc), Ni_(nc) residual y una fase amorfa rica en Mg, en las mismas condiciones experimentales. Este incremento en las capacidades de absorción en estado amorfo se debe; i) a la presencia de Co elemental que posiblemente funcionaría como catalizador para la disociación de la molécula de hidrógeno y ii) al no existir un orden de largo alcance el hidrógeno puede difundir más rápidamente, logrando que el Mg₂Ni alcance la máxima capacidad de almacenamiento teórica. Asumiendo que existe un 50% de Mg₂Ni en la muestra que sería responsable de absorber un 1.8% en peso de H debe existir otra fase no cristalina que absorba el 1.8% en peso de H restante.

En la Fig. 6 se presentan los patrones de difracción de ambas aleaciones posterior al proceso de hidruración. En la aleación Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} en estado amorfo se observa la aparición de nuevas reflexiones asociadas al Mg₂NiH₄ siendo esto parte responsable de la alta capacidad de almacenamiento alcanzada (ver Fig. 6a). El resto del hidrógeno absorbido podría encontrarse formando algún tipo de solución sólida en las porciones amorfas del sistema.

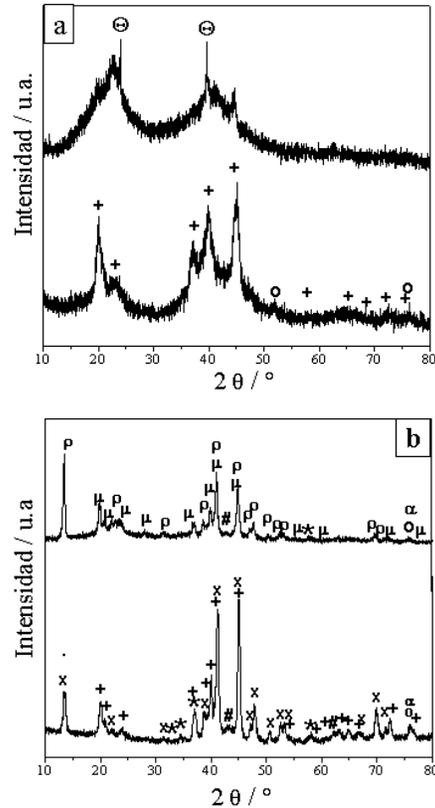


Figura 6. Patrones de difracción del sistema Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} antes y después de hidrurar. a) Amorfo y b) Nanocristalino (* Mg; o Co_(Hex); α Co_(Cub); x Mg₂Co; + Mg₂Ni; ⊕ Mg₂NiH₄; ρ Mg₂CoH_x; μ Mg₂NiH_x; # MgO).

Fuente: Autoría propia

Cabe destacar, que las reflexiones del Mg₂Ni no se observan con claridad en el patrón de difracción posterior a la hidruración, sólo el pico de la reflexión (203). Este comportamiento posiblemente corresponda a la pérdida del orden de corto alcance producto del ingreso de hidrógeno, tendiendo a la amorfización del intermetálico Mg₂Ni, conocido como amorfización inducida por hidrógeno (AIH). Este fenómeno ha sido estudiado mayormente en fases de Laves C15 [15].

En el caso del Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} en estado nanocristalino, existe un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos (2θ) menores de aproximadamente 0.2°, producto del incremento de los parámetros de red debido a la formación de soluciones sólidas de Mg₂NiH_x y Mg₂CoH_x (ver Fig. 6b). Además, en la zona de 2θ = 22-25° no es posible descartar la presencia de la reflexión correspondiente al plano (111) del Mg₂NiH₄.

3.3. Deshidruración de los compuestos Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5}

Las transformaciones térmicas correspondientes al sistema Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} son presentadas en la Fig. 7. El sistema Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} en estado amorfo presenta dos eventos exotérmicos a 465 K y 501 K asociados a la cristalización y crecimiento del Mg₂NiH₄. Además, se observan dos grandes eventos endotérmicos a altas temperaturas atribuidos a la

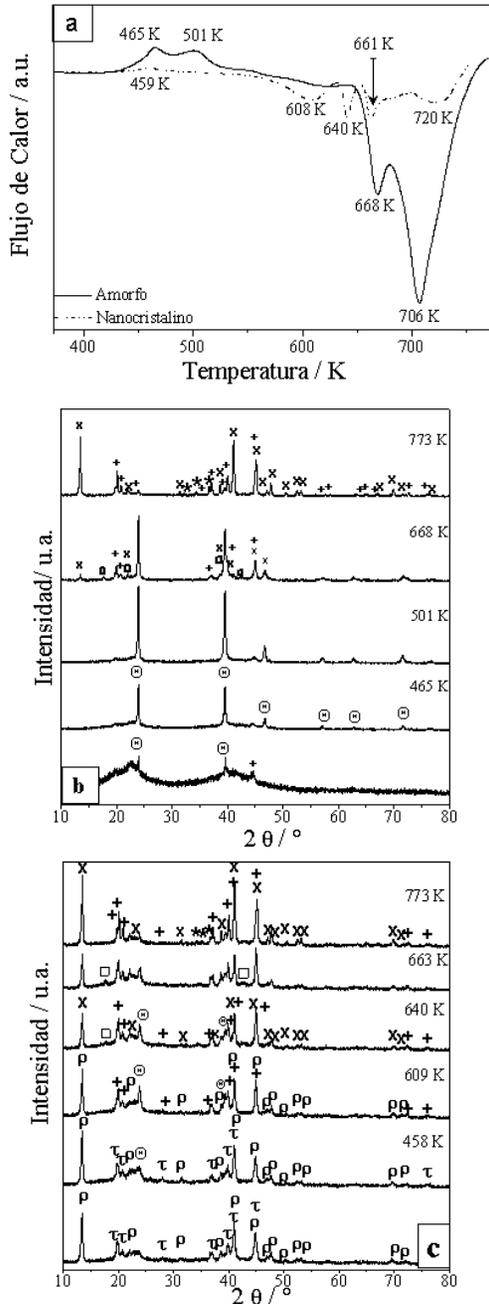
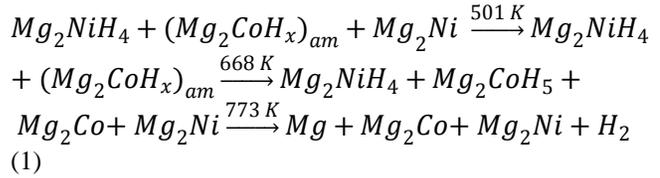


Figura 7. a) Curvas calorimétricas del $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ hidrurados y DRX posterior a cada evento térmico b) amorfo y c) nanocrystalino. (* Mg; x Mg_2Co ; y Mg_2CoH_5 ; + Mg_2Ni ; O Mg_2NiH_4 ; τ Mg_2NiH_x ; ρ Mg_2CoH_x). Fuente: Autoría propia

desorción de hidrógeno que ocurren a 668 K y 706 K. Posterior al evento a 668 K se observa la aparición de $Mg_2CoH_5(HeX)$, Mg_2Co y Mg_2Ni y posterior al segundo evento endotérmico se observa la desaparición de las fases de hidruros (ver Fig. 7b). La presencia del Mg_2CoH_5 viene a confirmar la incorporación de parte del hidrógeno absorbido en la porción amorfa del compuesto y sería la responsable de la alta capacidad de almacenamiento conjuntamente con la presencia del hidruro Mg_2NiH_4 .

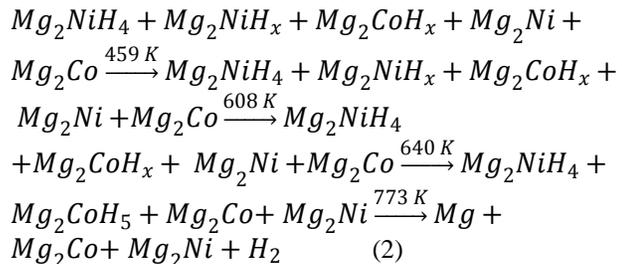
Una posible secuencia para la desorción de hidrógeno del $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5(am)}$ se resume a en la ec. (1):



En el sistema $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ en estado nanocrystalino, se observa un evento exotérmico y cuatro eventos endotérmicos asociados a diferentes etapas en el proceso de desorción de hidrógeno. El evento exotérmico a 459 K corresponde a la cristalización y crecimiento de la fase Mg_2NiH_4 (Fig. 7c), confirmando la presencia del Mg_2NiH_4 , fase que no pudo identificarse claramente en el patrón de difracción de la Fig. 6b.

El primer evento endotérmico (608 K) corresponde a la transformación de la solución sólida Mg_2NiH_x en la fase hidruro estable. Lo anterior, queda de manifiesto debido al desplazamiento hacia ángulos mayores de las reflexiones correspondientes al Mg_2Ni y el incremento en las intensidades de los picos asociados al Mg_2NiH_4 , durante esta reacción se libera una pequeña cantidad de hidrógeno [8]. Posterior al evento situado a 640 K, se observa la aparición de reflexiones asociadas al $Mg_2CoH_5(HeX)$, producto de la transformación de la solución sólida Mg_2CoH_x al hidruro estable y la disminución de las intensidades del Mg_2NiH_4 que marcan el inicio de la desorción de hidrógeno desde este hidruro estable. En el evento a 661 K las intensidades del Mg_2NiH_4 siguen disminuyendo y se incrementan las intensidades asociadas al Mg_2CoH_5 . Por último, el evento situado en 720 K corresponde a la desorción del Mg_2CoH_5 , ya que en los patrones de difracción de las muestras calentadas hasta esta temperatura no se observan reflexiones asociadas a los hidruros ni corrimiento de las posiciones de las fases cristalinas, solamente se observa la presencia de los intermetálicos Mg_2Co y Mg_2Ni , y Mg.

Una secuencia para la desorción del $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5(nc)}$ se resume a continuación, ec.(2):

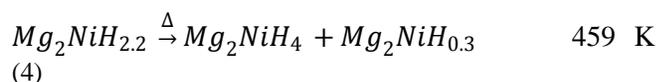
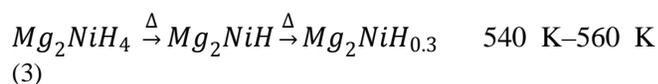


El proceso de desorción del sistema Mg_2Ni-H en el sistema $Mg_2Ni_{0.5}Co_{0.5}$ es diferente al observado por Selvam [16] y por Guzmán [8] en el sistema Mg-Ni. Para Selvam el proceso de desorción se produce en tres etapas, a diferencia de las dos observadas en este estudio, la primera la asocia a la transformación del Mg_2NiH_4 en una solución sólida de no equilibrio a (540 K) la segunda etapa la transformación de la solución sólida de no equilibrio a la solución sólida estable

Mg₂NiH_{0.3} (560 K) y finalmente la última etapa está dada por la desorción total del hidrógeno dejando como única fase Mg₂Ni.

En este estudio la primera etapa (primer evento endotérmico) se asocia al proceso inverso al indicado por Selvam (ec. (3)), transformación de la solución sólida de no equilibrio al hidruro estable Mg₂NiH₄ y la segunda etapa (segundo evento endotérmico) corresponde al inicio de la desorción del hidruro estable. Otra diferencia se produce en la temperatura de inicio de la desorción, la que en este trabajo se produce a mayores temperaturas.

En el trabajo de Guzmán (ec. (4)), el proceso de desorción se produce en dos etapas donde la solución sólida de no equilibrio se transforma en la solución sólida estable y el hidruro estable y posteriormente se completa la desorción, por otro lado, la temperatura de inicio de la desorción es significativamente inferior a la de este trabajo.



De acuerdo a lo planteado anteriormente, queda claro que uno de los efectos más notorios de la presencia de Co es el aumento en la temperatura de inicio de la desorción de hidrógeno, la cual si bien no ha sido claramente determinada puede asumirse que es superior a 528 K y de 633 K para el inicio de desorción del sistema Mg₂Ni-H en el sistema Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} en estado nanocrystalino y amorfo, respectivamente.

4. Conclusiones

En el sistema Mg₂Ni_{0.5}Co_{0.5} se obtuvo el intermetálico Mg₂Ni mediante aleado mecánico y posterior al tratamiento térmico a 673 K, se obtuvo el compuesto Mg₂Co y Mg₂Ni en estado nanocrystalino. La capacidad de absorción de este sistema en estado amorfo incrementa notablemente alcanzando una capacidad de absorción de 3.6 % en peso de H, que es más probable debido a la ausencia de orden de largo alcance.

Las temperaturas de desorción de los hidruros estables son mayores a las esperadas, producto a los diversos pasos que existen en el proceso como se estableció en las secuencias de desorción. Debido a la temperatura baja absorción, así como la alta capacidad de absorción, se requiere un mayor estudio con diferentes relaciones atómicas del sistema Mg-Ni-Co.

Agradecimientos

Los autores agradecen a “Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica de Chile”, CONICYT, Beca apoyo de Tesis AT-24100134, por el financiamiento para la realización de este trabajo y “Fondo Nacional Desarrollo Científico y Tecnológico de Chile”, FONDECYT proyecto No. 1111072. Los autores agradecen al grupo Materials of Interest in Renewable Energy (MIRE).

Referencias

- [1] Zaluska, A., Zaluski, L. and Strom-Olsen, J.O., Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds* 288, pp. 217-225, 1999. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00073-0
- [2] Varin, R.A. Czujko, T. and Wronski, Z.S., *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. Springer Science+Business Media, LLC, 2009.
- [3] Fernández, J.F. and Sánchez, C., Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium. *Journal of Alloys and Compounds* 340, pp 189-198, 2002. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00073-0
- [4] Aguey-Zinsou, K.-F. and Ares, J.R., Hydrogen in magnesium: New perspectives toward functional stores. *Energy & Environmental Science*, 3, pp 497-676, 2010. DOI: 10.1039/B921645F.
- [5] DOE: USA Department of Energy. Website: <http://www.doe.gov>
- [6] Son, Y., Guo, Z.X. and Yang, R., Influence of selected alloying elements on the stability of MgH₂ for hydrogen storage application: A first-principles investigations. *Physical Review B* 69, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.094205
- [7] Reilly, J.J. and Wiswall, R.H., The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄, *Inorganic Chemical* 7, pp 2254-2256, 1968. DOI: 10.1021/ic50069a016
- [8] Guzmán, D., Ordoñez, S., Fernández, J.F., Sánchez, C., Serafini, D., Rojas, P. and Aguilar, C., Indications of the formation of an oversaturated solid solution during hydrogenation of Mg-Ni based nanocomposite produced by mechanical alloying. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp 5429-5438, 2009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.070
- [9] Ivanov, E.J., Konstanchuk, I., Stepanov, A., Jie, Y., Pezat, M. and Darriet, B., The ternary system Mg-Co-H, *Inorganic Chemicals* 28, pp 613-615, 1989. DOI: 10.1021/ic00302a046
- [10] Cullity, D., *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 1956.
- [11] Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46, pp 1-184, 2001. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9
- [12] Huang, J.Y., Wu, Y.K., Ye, H.Q. and Lu, K., Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling. *Nanostructured Materials* 6, pp 723-726, 1995. DOI: 10.1016/1359-6454(95)00234-0
- [13] Rojas, P., Ordoñez, S., Serafini, D., Zuñiga, A. and Lavernia, E., Microstructural evolution during mechanical alloying of Mg and Ni, *Journal of Alloys and Compounds* 391, pp 267-276, 2005. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.08.081
- [14] Martínez, C., Ordoñez, S., Serafini, D., Guzmán, D. and Rojas, P., Study of the formation and thermal stability of Mg₂Co obtained by mechanical alloying and heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 590, pp 469-473, 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.123
- [15] Aoki, K., Amorphous phase formation by hydrogen absorption, *Materials Science and Engineering A* 304-306, pp 45-53, 2001. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01432-5
- [16] Selvam, P., Viswanathan, B., Wamy, C.S. and Srinivasan, V., Thermal studies on Mg₂NiH₄: Existence of additional hydride phase in the Mg₂Ni-Hydrogen system, *Thermochimica Acta*, 125, pp 1-8, 1988.

C. Martínez, recibió el título de Químico Industrial en 2007 de la Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile. Trabajó en investigación en corrosión de aleaciones metálica. Dra. en Ciencias de la Ingeniería mención Ciencias e Ingeniería de los Materiales en 2012, de la Universidad de Santiago de Chile, Chile. Periodo en el cual trabajó en síntesis y caracterización de hidruros metálicos base Mg. Desde 2013 ha trabajado en aleaciones base Cobre obtenidas por aleado mecánico, propiedades mecánicas.
ORCID: 0000-0001-5247-6703

S. Ordoñez, recibió el título de Ing. Industrial en 1984, de la Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina y el Dra. en Ciencias de los Materiales en 1994, de la Universidad de Navarra, España. Desde 1996 es

profesora asociada en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago de Chile, Chile. Su área de interés de investigación es la metalurgia de polvos, incluyendo molienda y aleación mecánica, materiales compuestos y materiales cerámicos.
ORCID: 0000-0002-7486-6849.

D. Guzmán, recibió el título de Ing. Metalúrgica en 2007 de la Universidad de Atacama (Chile) y el Dr. en Ciencia de Materiales en 2008 por la Universidad de Santiago de Chile. Actualmente es profesor titular del Departamento de Metalurgia de la Universidad de Atacama. Cuenta con más de 8 años de experiencia en investigación en el campo de la metalurgia. Sus intereses de investigación incluyen: desarrollo de nuevos materiales por la metalurgia de polvo y estudios de cinética de reacción mediante análisis térmico.

ORCID: 0000-0002-8020-9247

D. Serafini, recibido de Químico en 1983, Lic. en Química en 1985 y Dr. en Química en 1995, grados obtenidos en la Universidad Nacional del Sur, Argentina. Posteriormente, trabajo en las siguientes universidades: Universidad Nacional del Sur, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina, Texas AGM, USA, Universidad Federal de Río de Janeiro en Brasil y en la actualidad en el Departamento de Física de la Universidad de Santiago como profesor asistente. Las investigaciones se refieren a temas de Ciencia de Materiales, Energías Renovables y Cerámicos Complejo.

ORCID: 0000-0002-1764-5900

P. Rojas, es Ing. de Ejecución en Metalurgia, 1996, Ing. Civil Metalúrgico, 2001, Dra. en Ciencias de la Ingeniería, 2003, títulos obtenidos en Universidad de Santiago de Chile, Chile. Su experiencia en investigación se extiende por más de 10 años en el campo de la ingeniería y tecnología, en particular, en el área de la ciencia e ingeniería de materiales. Actualmente, es la Directora de Investigación de la Universidad Adolfo Ibáñez y miembro del Design Lab de la Escuela de Diseño.

ORCID: 0000-0001-7967-4670

C. Aguilar, es Ing. Metalúrgico de la Universidad de Atacama (Chile) y Dr. en Ciencia de Materiales en 2006 en la Universidad de Santiago de Chile. Actualmente es profesor Universidad Técnica Federico Santa María (UTFSM) Departamento de Ciencia de Materiales. Área de especialización: Metalurgia de Polvos, Termodinámica de Materiales.

ORCID: 0000-0002-9013-5835



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLÍN
FACULTAD DE MINAS

Área Curricular de Ingeniería
Geológica e Ingeniería de Minas y Metalurgia

Oferta de Posgrados

Especialización en Materiales y Procesos
Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos
Maestría en Ingeniería - Recursos Minerales
Doctorado en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de
Materiales

Mayor información:

E-mail: acgeomin_med@unal.edu.co

Teléfono: (57-4) 425 53 68