



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES

**“ACTIVACIÓN MECÁNICA DE Al-2Mt, (Mt=Fe, Ca y Zn) Y SU
EVALUACIÓN EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO”**

Tesis para optar al grado de:
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

ING. TIBERIO ALFONSO REYES HERNÁNDEZ.

ASESOR: DR. EN CIENCIAS E INGENIERÍA EN MATERIALES
GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO.

Morelia, Michoacán, México, Febrero de 2015.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
JUSTIFICACIÓN	3
HIPÓTESIS	4
CAPÍTULO I. REVISIÓN DE LA LITERATURA	5
1.1. HIDRÓGENO.....	5
1.2. HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE.....	5
1.3. CELDA DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO.....	7
1.4. ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO.....	11
1.5. MATERIALES QUE ALMACENAN HIDRÓGENO.....	12
1.5.1. Nanoestructuras de carbono.....	12
1.5.2. Hidruros.....	15
1.6. COMPUESTOS INTERMETÁLICOS.....	17
1.6.1. Definición.....	17
1.6.2. Fragilización ambiental de los intermetálicos.....	17
1.7. MOLIENDA MECÁNICA.....	20
1.8. PARAMETROS.....	21
1.8.1. Variables de proceso.....	21
1.8.2. Tipo de molino.....	22
1.8.3. Contenedor para molienda.....	22
1.8.4. Velocidad de molienda.....	22
1.8.5. Tiempo de molienda.....	23

1.8.6. Medio de molienda.....	23
1.8.7. Relación peso de bolas-polvo.....	24
1.8.8. Medida de llenado del vial	25
1.8.9. Atmosfera de molienda.	25
1.8.10. Agentes de control de proceso.	25
1.8.11. Temperatura de molienda.....	26
1.9. SISTEMA Al-Fe.	27
1.10. SISTEMA Al-Zn.....	28
1.11. SISTEMA Al-Ca.....	30
1.12. GENERACIÓN DEL HIDRÓGENO CON METALES MEDIANTE UNA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS (ESTADO DEL ARTE).....	31
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
2.1. PREPARACIÓN DE POLVOS PARA LA MOLIENDA	51
2.2. SÍNTESIS DE MATERIALES POR MEDIO DE MOLIENDA MECÁNICA	51
2.3. REACCIÓN DE LOS COMPUESTOS Y SU EVALUACIÓN EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.	52
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN.....	55
2.4.1. Difracción de rayos X (DRX).....	55
2.4.2. Microscopía electrónica de barrido.....	56
CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	58
3.1. CARACTERIZACIÓN POR DRX Y MEB DE LOS POLVOS OBTENIDOS POR ALEADO MECÁNICO.....	58
3.2. EFECTO DEL TIPO DE AGUA EN LA EVALUACIÓN DEL HIDRÓGENO DE LOS POLVOS ACTIVADOS DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE ALEACIÓN.....	67
3.2.1. Medición directa del H ₂	67

3.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB, ANÁLISIS QUÍMICO Y DRX, DE LAS MUESTRAS Al-Mt (Mt=Zn, Fe y Ca) SOMETIDAS A DIFERENTES CALIDADES DE AGUA.....	69
3.3.1. Reacción de polvos del sistema Al-Zn.....	69
3.3.2. Reacción de polvos del sistema Al-Fe.....	74
3.3.3. Polvos de reacción del sistema Al-Ca.....	76
3.4. EFECTO DE LOS ADITIVOS CaO Y NaCl.....	84
3.4.1 Caracterización por MEB, análisis químico y DRX, de las muestras	86
3.4.2. Reacción de polvos del sistema Al-Ca + NaCl + agua destilada.....	86
3.4.3. Reacción de polvos del sistema Al-Ca + NaCl + agua de mar.....	89
3.4.4. Reacción de polvos del sistema Al-Ca + CaO + agua de mar	92
3.5. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y SU EVALUACIÓN.....	95
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	97
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	100
REFERENCIAS	101

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Funcionamiento de una celda de combustible.	8
Figura 1.2. Vehículo que trabaja con energía libre de contaminantes.....	9
Figura 1.3. Celdas de combustible caseras	10
Figura 1.4. Pilas utilizadas para el funcionamiento de equipo electrónico	10
Figura 1.5. MCFC (celdas de combustible de carbonato fundido).....	11
Figura 1.6. Nanotubos de pared múltiple y simple.....	12
Figura 1.7. Nanotubos de carbono dopados.	13
Figura 1.8. Comparación de la capacidad de almacenamiento de hidruros metálicos	16
Figura 1.9. Proceso de molienda mecánica.	21
Figura 1.10. Diagrama de fases del sistema Al-Fe	28
Figura 1.11. Diagrama de fases del sistema Al-Zn.....	29
Figura 1.12. Diagrama de fases del sistema Al-Ca.....	31
Figura 1.13 Velocidad y producción de hidrógeno en la reacción de el agua y aluminio....	34
Figura 1.14. Producción de hidrógeno para diferentes composiciones de reactivo con agua a 80°C.....	36
Figura 1.15. Procesos de difusión para las 3 velocidades de reacción	37
Figura 1.16. Primeros 20 min de la evolución de hidrógeno a un pH inicial 12.0 y una temperatura de 348 K.....	38
Figura 1.17. Variación de la cantidad de volumen de hidrógeno producido de la solución de 1M de NaOH.....	39
Figura 1.18. Comparación de la producción de hidrógeno	40
Figura 1.19. Difracción de rayos X correspondiente a polvos de aluminio sólidos producidos con la hidrólisis	40
Figura 1.20. Comparación del tamaño de partícula para la producción de hidrógeno	41
Figura 1.21. Polvos comerciales de Al(OH) ₃ a diferentes tamaños.	42

Figura 1.22. Efecto de los tamaños de polvo comerciales de Al (OH) ₃ en la generación de hidrógeno en el sistema de Al/H ₂ O.....	43
Figura 1.23. Volumen de hidrógeno de materiales compuestos de Al/Grafito	44
Figura 1.24. Micrográficas SEM de Al, 23%C, 2%NaCl antes y después de la molienda....	44
Figura 1.25. Volumen de hidrógeno con Al, 23%C, 2%NaCl en peso.	45
Figura 1.26. Patrón de difracción de subproductos de la hidrólisis del compuesto que contiene 23% grafito	46
Figura 1.27. Curvas de generación de hidrógeno para materiales con Al-30% CaO-5% y NaCl; (b) Al-40% CaO-5% y NaCl	46
Figura 1.28. Imagen de SEM con una composición de Al-40%, CaO-5% y NaCl molida a diferentes tiempos	47
Figura 1.29. Curvas de generación de hidrógeno para materiales base Al y diferentes contenidos de CaO	48
Figura 1.30. Curvas de generación de hidrógeno para materiales base Al y diferentes contenidos de NaCl.	49
Figura 1.31. Curvas de generación de hidrógeno para un compuesto de Al-25% CaO-10% y NaCl, al reaccionar con agua pura	49
Figura 2.1. Diagrama de flujo experimental.....	50
Figura 2.2. Molino de bolas, vial y bolas de acero endurecido	52
Figura 2.3. Método de medición por desplazamiento.	54
Figura 2.4. Difractómetro de rayos X Siemens D5000.	56
Figura 2.5. Microscopio electrónico de barrido Jeol 6400.	57
Figura 3.1. Patrón de difracción del compuesto Al-Ca, para tiempos de 30 min, 6 y 9hr. ..	59
Figura 3.2. Patrón de difracción del compuesto Al-Zn, para tiempos de 30 min, 6 y 9hr ...	61
Figura 3.3. Patrón de difracción del sistema Al-Fe, para tiempos de 30 min, 6, 9y 12 hr ...	63
Figura 3.4. Micrográficas a 1,000 X de los compuestos, después de molienda mecánica, Al-Ca (a), Al-Zn (b), Al-Fe (c).....	64

Figura 3.5. EDS del compuesto Al-Ca.	65
Figura 3.6. EDS del compuesto Al-Zn.	66
Figura 3.7. EDS del compuesto Al-Fe.....	67
Figura 3.8. Micrografías obtenidas a diversas ampliaciones del sistema Al-Zn reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) y (b) destilada, (c) y (d) grifo, (e) y (f) de mar.....	71
Figura 3.9. Análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al-Zn reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) destilada, (b) grifo y (c) de mar..	72
Figura 3.10. Patrones de DRX para el sistema Al-Zn reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) destilada, (b) grifo y (c) de mar	73
Figura 3.11. Micrografías de MEB y análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al-Fe reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) y (c) destilada, (b) y (d) de mar.	75
Figura 3.12. Patrones de DRX para el sistema Al-Fe reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) destilada y (b) de mar.....	76
Figura 3.13. Micrografías obtenidas a 1,000X (a) y 10,000X (b) del sistema Al-Ca reaccionando con agua destilada.....	77
Figura 3.14. EDS del compuesto Al-Ca reaccionando con agua destilada	78
Figura 3.15. Patrón de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua destilada.....	78
Figura 3.16. (a) Micrografía obtenida a 1,500X y (b) EDS del sistema Al-Ca reaccionando con agua de grifo.....	80
Figura 3.17. Patrón de DRX para Al-Ca reaccionando con agua de grifo	80
Figura 3.18. (a)-(c) Micrografías obtenidas por MEB a diferentes ampliaciones y EDS (d) del sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar.....	81
Figura 3.19. Mapeos químicos de la distribución de los elementos del sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar	83
Figura 3.20. Patrón de DRX para Al-Ca reaccionando con agua de mar.....	84

Figura 3.21. Análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al + Al ₄ Ca reaccionando con agua destilada en presencia del aditivo NaCl	87
Figura 3.22. Micrografía de MEB del sistema Al + Al ₄ Ca reaccionando con agua destilada en presencia del aditivo NaCl	87
Figura 3.23. Patrones de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua destilada y en presencia del aditivo NaCl	88
Figura 3.24. Análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al + Al ₄ Ca reaccionando con agua de mar en presencia del aditivo NaCl.....	89
Figura 3.25. Micrografías de MEB del sistema Al + Al ₄ Ca reaccionando con agua de mar en presencia del aditivo NaCl	90
Figura 3.26. Patrones de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar y en presencia del aditivo NaCl	91
Figura 3.27. Análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al + Al ₄ Ca reaccionando con agua de mar en presencia del aditivo CaO.....	93
Figura 3.28. Micrografía de MEB del sistema Al + Al ₄ Ca reaccionando con agua de mar en presencia del aditivo CaO	94
Figura 3.29. Patrones de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar y en presencia del aditivo CaO	95
Figura 3.30. Gráfica de producción y tiempos de inducción de hidrógeno de los experimentos realizados.....	96

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Comparación de hidrógeno con otros combustibles.....	6
Tabla 1.2. Densidades de energía de los combustibles.....	7
Tabla 1.3. Capacidad de almacenamiento medidas en diferentes estructuras de carbono ...	14
Tabla 1.4. Características cinéticas de la reacción entre el agua y el aluminio activado con aleaciones de Ga-In (70-30) (1-10% en peso) a temperatura ambiente.....	32
Tabla 1.5. Materiales compuestos preparados y condiciones de molienda utilizados	35
Tabla 2.1. Condiciones para la síntesis de los compuestos.	51
Tabla 2.2. Experimentos realizados con materiales y aditivos agregados para medir la evaluación de hidrógeno.	53
Tabla 3.1. Volumen de hidrógeno, tiempo de producción y tiempo de activación obtenidos de las mediciones directas, para cada uno de los sistemas de reacción empleando tres calidades de agua diferentes	68
Tabla 3.2 Resultados obtenidos agregando CaO y NaCl a los polvos metálicos	86
Tabla 4.1. Resumen de los mejores resultados obtenidos en cuanto a volumen, tiempo de producción y de inducción de H ₂	98
Tabla 4.2. Resumen de las fases encontradas en el sistema Al.Ca.....	99

ABSTRACT

In this paper, the method of high-energy ball milling was performed to produce alloy systems: Al + Al₄Ca, Al + Al₁₃Fe₄ and Al (Zn) + Zn (Al). These alloys were reacted to evaluate the rate and amount of hydrogen released with different types of water (sea water, distilled water and tap water). Studies of direct measurements of hydrogen, such as DRX, SEM and EDS indicated that the best results were for the intermetallic system Al + Al₄Ca with distilled water and seawater. Similarly, was evaluated the effect of addition of CaO and NaCl in aqueous reaction solutions, the best results (100% hydrogen) were obtained with the addition of NaCl in the Al-Ca system.

1. Hydrogen 2. Intermetallic 3. System 4. Alloys 5. Milling

RESUMEN.

En este trabajo, se realizó el procedimiento de molienda mecánica de alta energía, para producir los sistemas de aleación: Al + Al₄Ca, Al + Al₁₃Fe₄ y Al (Zn) + Zn (Al). Estas aleaciones se hicieron reaccionar para evaluar la velocidad y cantidad de hidrógeno liberado con diferentes tipos de agua (agua de mar, destilada y potable). Tanto los estudios realizados de las mediciones directas de hidrógeno, como DRX, MEB y EDS, señalaron que los mejores resultados obtenidos fueron para el sistema intermetálico Al + Al₄Ca con agua destilada y agua de mar. De igual manera, se evaluó el efecto de la adición de CaO y NaCl en las soluciones acuosas de reacción, obteniéndose los mejores resultados (100% de hidrógeno) con la adición de NaCl en el sistema Al-Ca.

1. Hidrógeno 2. Intermetálico 3. Sistemas 4. Aleación 5. Molienda

ACTIVACIÓN MECÁNICA DE Al-2Mt, (Mt=Fe, Ca y Zn) Y SU EVALUACIÓN EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.

INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, existe una demanda energética que ha provocado el uso desmedido de combustibles fósiles. Como consecuencia de esta demanda, se han provocado daños irreparables al medio ambiente, por la ya conocida emisión de CO₂ que producen estos combustibles para la generación de energía, causando así un aumento en la emisión de gases de efecto invernadero. Esto ha conducido a investigar otras opciones que ayuden a satisfacer las necesidades energéticas, pero sin promover el calentamiento global. Para conseguir este fin actualmente se investigan fuentes de energía renovables que se encuentren libres de contaminantes [1].

La demanda energética mundial, estimada en unos 10,000 millones de toneladas equivalentes de petróleo, está conformada en el 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Desde el punto de vista ambiental, el consumo de combustibles fósiles, utilizados para la producción de energía térmica y eléctrica, constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero, casi un 80% de las emisiones de dióxido de carbono que son responsables del calentamiento global que sufre nuestro planeta, provienen del consumo y de la transformación de dichos combustibles en energía.

La generación de energía a partir de combustibles fósiles ha sido una de las causas principales de contaminación al ambiente tanto del aire, como del agua y de los suelos. Durante los últimos tres siglos, los seres humanos hemos usado estas fuentes por su bajo costo y por su abundancia. Sin embargo, debido a la crisis de la disminución del petróleo y el agotamiento de las reservas de carbón en muchos países, la generación de energía comenzó a impactar fuertemente en la economía mundial, especialmente en los países que no son productores de petróleo [2]. El hidrógeno es una de las fuentes de energía más prometedoras para su uso en el futuro, se trata de un combustible de alta eficiencia energética y baja contaminación [3]. En consecuencia, el hidrógeno ha llamado mucho la atención, como un combustible respetuoso para el medio ambiente con un alto poder calorífico. En efecto, la cantidad de energía producida durante la oxidación del hidrógeno es mayor que la energía liberada por cualquier

otro combustible por unidad de masa. Por otra parte, el hidrógeno es potencialmente portador de energía ideal, ya que genera sólo agua en su proceso de oxidación [4].

Actualmente, existen varios informes en la producción de hidrógeno, a partir de polvos que emplean aluminio, aleaciones de aluminio y materiales de desecho, a través de su reacción con agua. Sin embargo, en su mayoría se realiza en presencia de hidróxido de sodio que es tóxico para el medio ambiente [5]. De igual forma, algunas aleaciones de aluminio son caras por el elemento de aleación o la necesidad de una activación química para su reacción. En investigaciones pasadas se ha comprobado que los materiales intermetálicos con base en aluminio, sufren fragilización ambiental por hidrógeno. Esto es, el agua (vapor) del medio ambiente, reacciona preferencialmente con el aluminio de estas aleaciones generando óxido de aluminio e hidrógeno. Se sabe que el hidrógeno liberado es monoatómico el cual es muy activo, disminuyendo la energía de los enlaces en los intermetálicos y causando fractura por clivaje. Específicamente, los materiales intermetálicos Al-M 20% peso (M= Fe, Ca, Zn), no han sido evaluados para conocer, después de una activación mecánica el comportamiento ante la reacción de fragilización.

Por tanto, en este trabajo se estudia dicho fenómeno empleando las aleaciones antes mencionadas, las cuales tienen la característica de ser ricas en aluminio, sometidas a una solución acuosa (fuente del hidrógeno) conteniendo una mezcla con CaO y NaCl, para activar la cantidad de hidrógeno liberada.

OBJETIVO GENERAL.

Medir la cantidad de hidrógeno que pueden liberar los sistemas Al-2Mt, (Mt=Fe, Ca y Zn) activados mecánicamente, mediante su reacción con tres diferentes tipos de agua (destilada, mar y potable).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Fabricar y activar mediante aleado mecánico las sistemas ricos en aluminio Al-2Mt, (Mt=Fe, Ca y Zn).
2. Caracterizar mediante DRX y MEB, los polvos obtenidos después del proceso de molienda, en cuanto a la fase (s) obtenida (s), tamaño de cristal, orden de la estructura y tamaño de partícula.
3. Evaluar la cantidad de hidrógeno liberado en los sistemas Al-2Mt, (Mt=Fe, Ca y Zn) en función de la composición.
4. Evaluar la cantidad de hidrógeno liberada en los sistemas Al-2Mt, (Mt=Fe, Ca y Zn) en función de diferentes condiciones en la solución de reacción, tales como: tipo de agua (agua de mar, potable y destilada), aditivos adicionados en solución acuosa, tales como: CaO y NaCl.

JUSTIFICACIÓN.

La economía actualmente está basada en los combustibles fósiles, pero con el paso del tiempo esto se está volviendo insostenible debido a la escasez de recursos y a las limitaciones ambientales. Por este motivo, es que hoy en día se están creando nuevas alternativas, esto puede ser posible en base al desarrollo de la economía basada en el hidrógeno, ya que éste es un combustible abundante y ecológico. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el hidrógeno libre no se encuentra de forma natural, y necesita ser generado por diversos medios. Un método (molienda mecánica) para producir hidrógeno como combustible y/o energía es a través del uso de aluminio, así como de sus aleaciones intermetálicas, estas últimas porque son ricas en aluminio y reaccionan con agua bajo determinadas condiciones para producir hidrógeno. Precisamente, este es el objetivo del presente trabajo, en donde diferentes

composiciones y soluciones acuosas, se utilizan para evaluar la cinética de generación de este importante gas.

HIPÓTESIS.

El uso y la activación mediante atrición mecánica para los sistemas Al-2Mt, (Mt=Fe, Ca y Zn) impulsará su reacción con el agua e incrementará la cantidad de hidrógeno liberada. El empleo de soluciones acuosas conteniendo cantidades moderadas de los aditivos CaO y NaCl mejorará la cinética de la reacción con respecto a la solución sin aditivos al modificar la solución a un pH mayor. De igual forma, la presencia de las sales minerales en el agua de mar puede activar la cinética de reacción.

CAPÍTULO I. REVISIÓN DE LA LITERATURA.

1.1. HIDRÓGENO.

El hidrógeno es incoloro, inodoro e insípido y es cerca de 14 veces más ligero que el aire (densidad de 0.09 kg/m^3), y se difunde más rápido que cualquier otro gas. Los átomos de hidrógeno forman fácilmente moléculas diatómicas H_2 . Al enfriarse, el hidrógeno se condensa a líquido a -253°C y a sólido a -259°C [6]. A temperaturas ordinarias, el hidrógeno es relativamente no reactivo a menos que haya sido activado de alguna manera. Por el contrario, hidrógeno monoatómico es químicamente muy reactivo, y es por eso que no se encuentra libre en la naturaleza. De hecho, se necesitan temperaturas muy altas para disociar el hidrógeno molecular en hidrógeno atómico. Por ejemplo, incluso a $5,000\text{K}$, aproximadamente el 5% del hidrógeno permanece sin disociar. Por lo tanto, para obtener hidrógeno a partir de compuestos naturales, es necesario el gasto de energía. El hidrógeno monoatómico es un potente agente reductor, incluso a temperatura ambiente. Por ejemplo, reacciona con los óxidos y cloruros de muchos metales, incluyendo plata, cobre, plomo, bismuto y mercurio, para producir los metales libres. Reduce algunas sales, como los nitratos, nitritos y cianuros de sodio y potasio, al estado metálico. Reacciona con un número de elementos, tanto metales como no metales, para producir hidruros tales como NH_3 , NaH , KH , y PH_3 . Las fuentes principales del hidrógeno son: agua, hidrocarburos fósiles (tales como petróleo y gas natural), biomasa (como hidratos de carbono, proteínas y celulosa).

1.2. HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE.

El hidrógeno tiene tanto similitudes como diferencias en comparación con los combustibles convencionales como el metano (gas natural), los gases de petróleo (GLP), y combustibles líquidos como la gasolina. Los retos técnicos y económicos de la aplicación de una "economía del hidrógeno" representan una solución al problema fundamental de la producción de energía renovable. Hay muchos problemas que deben abordarse antes de que el hidrógeno pueda servir como un medio de la energía universal, ya que tiene dificultades como la producción, transporte, almacenamiento, distribución y uso final. El hidrógeno tiene el mayor contenido de energía por unidad de masa que cualquier otro combustible. Por ejemplo, en base peso, el

hidrógeno tiene casi tres veces el contenido de energía de la gasolina (140.4 MJ / kg frente a 48.6 MJ / kg). Sin embargo, en base volumen se invierte la situación: 8491 MJ/m³ de hidrógeno líquido y 31.150 MJ/m³ de la gasolina. En las Tablas 1.1 y 1.2 se compara al hidrógeno con otros combustibles y sus densidades.

Tabla 1.1. Comparación de hidrógeno con otros combustibles [7].

Combustible	Poder calorífico inferior (LHV) (MJ /Kg)	Poder calorífico superior (HHV) (MJ / kg)	Combustible (%)	Temperatura de flama (°C)	Tiempo de Ignición (min)	Temperatura de autoignición (°C)
Metano	50.0	55.5	5-15	1,914	0.30	540-630
Propano	45.6	50.3	2.1 - 9.5	1,925	0.30	450
Octano	47.9	15.1	0.95 – 6	1,980	0.26	415
Metanol	18.0	22.7	6.7 – 36	1,870	0.14	460
Hidrógeno	119.9	141.6	4.0 – 75	2,207	0.017	585
Gasolina	44.5	47.3	1.3 – 7.1	2,307	0.29	260 – 460
Diésel	42.5	44.8	0.6 – 5-5	2,327		180 – 320

Una característica importante y atractiva del hidrógeno, es su propiedad electroquímica, que puede ser utilizada en una celda de combustible. En la actualidad, las pilas de combustible H₂/O₂ están disponibles y operando a una eficiencia del 50-60%, con una vida útil de hasta 3,000 horas. El rango de salida de corriente va desde 440 hasta 1,720 A/m² de la superficie del electrodo, que puede dar una salida de potencia que va desde 50 hasta 2,500 W [6].

Tabla 1.2. Densidades de energía de los combustibles [7].

Combustible	Densidad de Energía (MJ/m ³ en 1 atm., 15 °C)	Densidad de Energía (MJ/m ³ en 200 atm. 15 °C)	Densidad de Energía (MJ/m ³ en 690 atm. 15 °C)	Densidad de Energía (MJ/m ³ de líquido)	Gravimétrico Densidad de Energía (MJ / kg)
Hidrógeno	10.0	1,825	4,500	8,491	140.4
Metano	32.6	6,860	—	20,920	43.6
Propano	86.7	—	—	23,488	28.3
Gasolina	—	—	—	31,150	48.6
Diésel	—	—	—	31,435	33.8
Metanol	—	—	—	15,800	20.1

1.3. CELDA DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO.

Las celdas de combustible (Figura 1.1) son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química directamente en energía eléctrica. Aunque con diferencias según el tipo, la unidad fundamental de una celda de combustible se compone de dos electrodos conductores electrónicos separados por un electrolito conductor iónico. Los reactivos, oxígeno e hidrógeno, reaccionan de forma separada en cada electrodo [8]:



Para que estas reacciones tengan lugar es necesario que haya un material catalizador tanto en el cátodo como en el ánodo. En total resulta la reacción de combustión del hidrógeno.



A nivel microscópico, lo que ocurre es que cada molécula de hidrógeno en el ánodo se convierte, con ayuda del catalizador en dos iones positivos de hidrógeno o protones (2H^+) y dos electrones (e^-). Ambos, electrones y protones, van al cátodo para reaccionar con moléculas

de oxígeno y formar agua, pero siguen caminos distintos. Los protones pasan a través del electrolito mientras que los electrones lo hacen por un circuito eléctrico externo, generando así una corriente eléctrica.

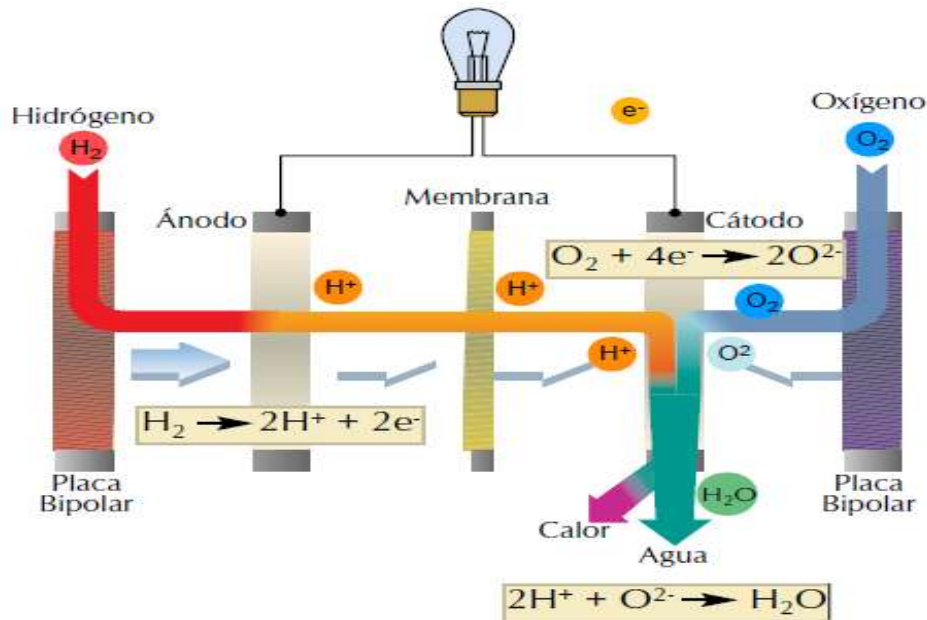


Figura 1.1. Funcionamiento de una celda de combustible.

En definitiva, en una celda de combustible tiene lugar la combustión del hidrógeno, sin que las moléculas de hidrógeno y oxígeno entren en contacto, y la energía de la reacción da lugar a una corriente eléctrica. La tecnología de las celdas de combustible presenta las siguientes ventajas frente a otros sistemas tradicionales:

- **Alta eficiencia energética:** Las celdas de combustible tienen mayor eficiencia que otras formas de conversión de energía, como los motores de combustión.
- **Bajo nivel de contaminación medioambiental:** Al funcionar con hidrógeno como combustible, el proceso electroquímico no produce emisión de gases contaminantes (óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos insaturados, etc.).
- **Contaminación acústica:** Al no haber partes móviles, las celdas de combustible no producen ruido.

- **Carácter modular:** La disponibilidad de las celdas de combustible como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un cambio de escala en la potencia requerida se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos.
- **Flexibilidad de operación:** Una celda de combustible puede funcionar con alto rendimiento y sin interrupción en un amplio rango de potencias suministradas. Esto no ocurre así con otros métodos de conversión de energía.

El importante desarrollo experimentado por las celdas de combustible en los últimos años ha permitido que esta tecnología sea utilizada en una gran cantidad de aplicaciones. Las más destacadas son:

Transporte: Las principales marcas de automóviles, Ford, General Motors, Toyota, Daimler-Chrysler entre otras, ensayan ya prototipos previos a la comercialización que funcionan con una celda de combustible tipo PEMFC (Membrana de Polímero Electrolítico o membrana de intercambio de Protones). También se está estudiando la utilización de celdas de combustible tipo SOFC (Celdas de óxido sólido) como unidades auxiliares de potencia. Se espera que estos automóviles puedan adquirirse en el plazo de dos a tres años y vayan sustituyendo progresivamente a los vehículos con motor de combustión interna. Para el año 2020, se espera que aproximadamente el 10% de los vehículos en el mundo lleven una celda de combustible (Figura 1.2).



Figura. 1.2. Vehículo que trabaja con energía libre de contaminantes.

Residencial: El hecho de que las celdas de combustible desprendan calor durante su funcionamiento (Figura.1.3), las hacen perfectas para ser utilizadas en aplicaciones residenciales, donde cada familia pueda tener calor y electricidad en su casa [9].



(a)



(b)

Figura 1.3. Celda de combustible casera (a) Ene-Farm, (b)Sulzer Hexis. Para generar energía (calor y electricidad) [9].

Aplicaciones portátiles: El uso de una pequeña pila de combustible (recargada con cartuchos de combustible; por ejemplo metanol) como fuente de energía para pequeños dispositivos electrónicos (Figura 1.4), en lugar de las tradicionales baterías, aumenta la autonomía de los equipos [10].



Figura 1.4. Pilas utilizadas para el funcionamiento de equipo electrónico, computadora, cargador de celular [10].

Generación eléctrica: La posibilidad de escalado de esta tecnología permitirá la producción de energía eléctrica en grandes potencias. Además, el uso de pilas de combustible (Figura. 1.5) de alta temperatura facilitará el aprovechamiento del calor residual para combinarlo con otras tecnologías, aumentando así el rendimiento global [8].



Figura. 1.5. MCFC (celdas de combustible de carbonato fundido), Ballard PEMFC [8].

1.4. ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO.

El almacenamiento del hidrógeno en forma gaseosa es realizado a una presión mayor a 20 MPa, lo que requiere de depósitos pesados y voluminosos, lo que conlleva a problemas de seguridad, siendo esto el resultado de un elevado costo [2].

Diversos metales de transición y sus aleaciones pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos. El principal inconveniente es el elevado peso del sistema de almacenamiento, como consecuencia de los bajos niveles de retención de hidrógeno menor a 2% que se consiguen a temperaturas inferiores a 150°C [11]. Se está estudiando la utilización de nanoestructuras de carbono con elevada superficie específica como medio de almacenamiento, lo que sería una forma segura y sencilla de almacenar el hidrógeno sin usar altas presiones [12].

1.5. MATERIALES QUE ALMACENAN HIDRÓGENO.

1.5.1. NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

La adsorción física en sólidos muestra grandes ventajas, como el uso de materiales de bajo costo y bajas presiones de operación. Debido a su gran área superficial, baja densidad y gran volumen de poros, las nanoestructuras de carbono están presentándose con un gran potencial de uso en el almacenamiento del hidrógeno.

El grafito es la forma más comúnmente disponible de carbono. El hidrógeno y el grafito interactúan de forma muy débil, lo cual es positivo, puesto que el almacenamiento es temporal, sin embargo, las láminas de carbono se apilan de forma muy compacta, lo que impide que las moléculas de hidrógeno se introduzcan entre dichas láminas y por lo tanto, disminuyendo la capacidad de adsorción. Dentro de las distintas configuraciones de nanoestructuras de carbono para almacenamiento de hidrógeno las principales líneas de investigación son: las nanofibras de grafito (GNF), los nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT). La Figura 1.6 muestra los nanotubos de pared simple y múltiple [13].

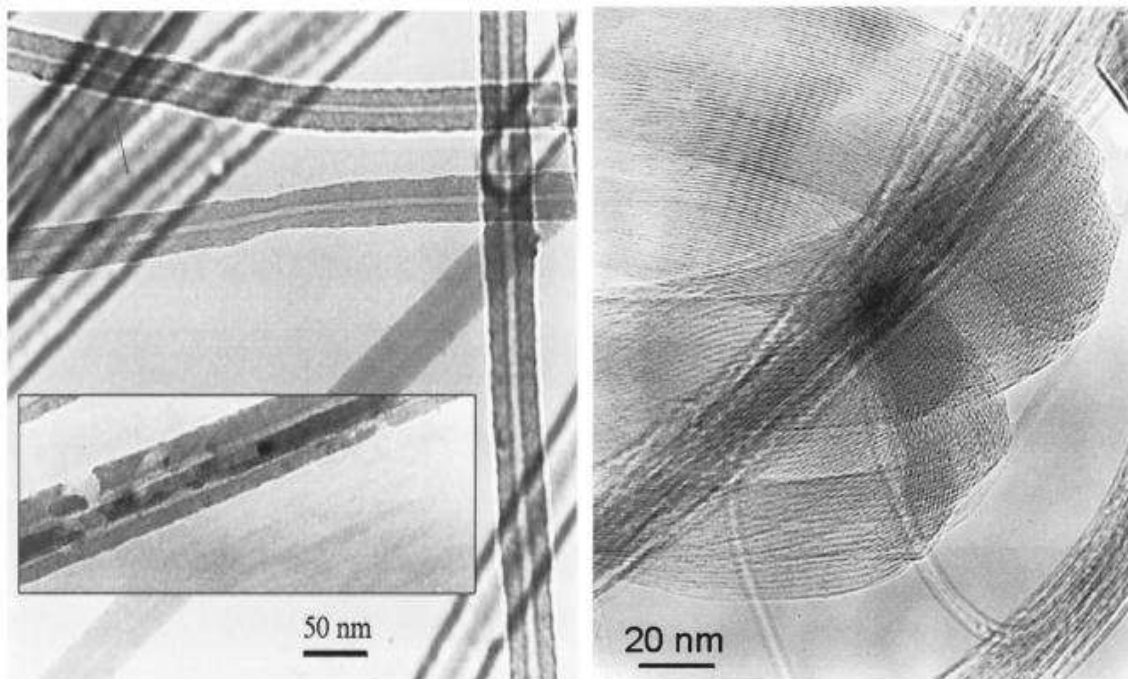


Figura 1.6. Nanotubos de pared múltiple (a) y nanotubos de pared simple (b) [13].

La capacidad de almacenamiento del hidrógeno depende sensiblemente de una serie de parámetros experimentales tales como el tratamiento y la deposición, diferentes métodos de carga del hidrógeno, y de liberación. También son muy importantes los elementos extraños o impurezas absorbidas o incorporadas a los materiales de los nanotubos. La presencia de pequeñas cantidades de ciertas sustancias ha demostrado realzar las capacidades de adsorción de hidrógeno de los materiales de grafito [13]. La adición de potasio mejora la capacidad del grafito para adsorber hidrógeno. Si se procesa bajo condiciones controladas, los átomos de potasio pueden separar las capas de grafito y formar una estructura hexagonal abierta [14]. Se conoce desde hace varios años, que el grafito con potasio intercalado, KC_{24} , puede adsorber y liberar hidrógeno a una temperatura de 77 K [15]. El nivel de adsorción global en KC_{24} es alrededor de 1.2 % peso a esa temperatura. Los átomos de potasio forman una estructura hexagonal abierta en capas alternativas de grafito, y cuatro moléculas de hidrógeno pueden encajar en el hexágono abierto, aumentando el límite de adsorción. La separación enrejada que producen los átomos de hidrógeno entre las capas de grafito se pueden acomodar mejor al tamaño de la molécula de hidrógeno. Este mismo razonamiento debería producir un efecto similar en los nanotubos de carbono de pared simple, además de tener el efecto de aumentar el área superficial que tiene un grafito normal. Sin embargo, los nanotubos generalmente forman estructuras rígidas debido a las interacciones de Van der Waals, limitando el área superficial.



Figura 1.7. Nanotubos de carbono dopados [17].

Se ha demostrado que bajo ciertas condiciones, aumentando los huecos entre las uniones de Van der Waals se aumenta la cantidad de hidrógeno que puede ser adsorbido [16]. La parte interior de los nanotubos de carbono se dopan (Fig. 1.7) con diferentes átomos y grupos de metales encapsulados para habilitarlos en el almacenamiento de hidrógeno. La adsorción física del hidrógeno con los nanotubos de carbono produce un enlace muy débil, y la adsorción química produce un enlace muy fuerte. Por lo tanto, con el dopado, se pretende establecer un enlace covalente débil donde la donación de un electrón del hidrógeno dope los tubos débiles, pero que no rompa la unión con hidrógeno [17]. A continuación se muestra en la Tabla 1.3 un resumen de las capacidades de almacenamiento medidas en diferentes nanoestructuras de carbono [17].

Tabla 1.3. Capacidades de almacenamiento medidas en diferentes estructuras de carbono [17].

Material de la muestra	Contenidos de H ₂ % peso (± 0.01)	H ₂ cargado	
		T/°C	p/bar
MWNT: en bruto	0.05	T. ambiente	45
Tratados: 550°C aire HNO ₃	0.02	200	45
GNF: en bruto	0.04	T. ambiente	45
Tratado: 1000°C argón	0.18	T. ambiente	45
Tratado: HCl, 950°C vacío	0.04	T. ambiente	45
Tratado: HCl	0.07	120	0.25
Tratado: HCl	0.04	200	45
Tratado: HCl	0.03	400	45
SWNT: 30% volumen	0.07	T. ambiente	45
Tratado: 90% volumen	0.63	T. ambiente	45
Muestras de referencia			
Tubes@Rice, sin tratar	0.51	T. ambiente	40
Tubes@Rice, sin tratar	0.88	200	40
Mg(tamaño muestra: 4 mg)	7.6 \pm 0.3	400	65
Mg _{2+x} Ni	4.3 \pm 0.1	T. ambiente	7
LaNi ₅	1.4 \pm 0.05	T. ambiente	10

1.5.2. HIDRUROS.

El almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos, se basa en aleaciones metálicas que actúan como una esponja que absorbe el hidrógeno gaseoso a través de una reacción química, en donde, se forman compuestos de hidrógeno de metal sólido bajo una presión adecuada de hidrógeno y se libera calor. Por el contrario, la liberación del hidrógeno se obtiene cuando se aplica calor a los materiales, a través de, por ejemplo, el calentamiento del tanque y mediante la reducción de la presión. Las moléculas de hidrógeno son adsorbidas primero en la superficie y están fuertemente unidas, luego se disocian individualmente. Los metales son aleados para optimizar tanto el peso del sistema como la temperatura a la que se puede recuperar el hidrógeno, para cuando éste tenga que ser utilizado y se libere desde el hidruro en determinadas condiciones de temperatura y presión. El proceso puede repetirse muchas veces sin pérdida de capacidad de almacenamiento [18].

El almacenamiento de hidrógeno seguro y en grandes volúmenes utilizando materiales sólidos, es, en principio, una buena alternativa (la liberación de hidrógeno es exotérmica), pero también se requiere que el método de almacenamiento sea eficiente. El elemento clave es la facilidad de recuperación de hidrógeno, la cual se refleja en la presión de disociación del material, una propiedad dependiente de la temperatura. Las aleaciones con Ni aumentan la velocidad de reacción y reducen la temperatura de funcionamiento, pero también disminuyen la capacidad de almacenamiento.

Mediante el uso de aleaciones nanocristalinas la capacidad de almacenamiento se incrementa de nuevo debido al almacenamiento en los espacios intergranulares del material. Los hidruros de metales ligeros tienen algunas ventajas con respecto al volumen, la seguridad y la flexibilidad geométrica. Además, los tanques de almacenamiento basados en hidruros de metal ligero son competitivos con respecto a su peso total.

Una comparación de la capacidad de almacenamiento de hidruros de metales ligeros, en relación a los sistemas de almacenamiento convencionales de gas o hidrógeno líquido se da en la Figura 1.8. Durante mucho tiempo, un problema de hidruros de metal ligero era la cinética de reacción. Un gran avance se logró mediante la preparación de materiales nanocristalinos durante la molienda de alta energía comparando un material micro con un material nanocristalino y con un tiempo de recarga de varias horas, el material nanocristalino bien preparado por molienda absorbe hidrógeno en pocos minutos hasta su máxima capacidad.

Además, pequeñas adiciones de nuevos catalizadores permiten la adsorción a temperatura ambiente y desorción a 200 °C, aunque a presiones más bajas [19].



Figura 1.8. Comparación de la capacidad de almacenamiento de hidruros metálicos ligeros [19].

Hidruros metálicos base Zr con Ti, V y Ni: estos compuestos logran alcanzar 1.8% en peso de hidrógeno almacenado en aplicaciones prácticas, pero el objetivo es probar compuestos que logren alcanzar un almacenamiento de 2.5% al 3% y capaces de funcionar a temperaturas bajas (<60 °C).

Hidruros de magnesio activado: Su objetivo es mejorar la capacidad de almacenamiento del hidrógeno a través de una cuidadosa selección de activadores y la temperatura de trabajo (el objetivo es reducir la temperatura unos 60 °C ya que se encuentra en un rango de 260 a -280 °C) y el proceso de producción para la polvos activados (con el objetivo de reducción los costos al pasar de Mg puro a aleaciones metalúrgicas). El objetivo es obtener un sistema de almacenamiento con capacidad de absorción entre 5 y 6% en peso [20].

Hidruros metálicos (alanatos): Son hidruros metálicos complejos que tienen enlaces mixtos (iónico-covalente). Pueden servir como medios de almacenamiento reversibles de hidrógeno, en particular cuando son catalizados con metales de transición tales como el titanio. Actualmente, las capacidades de almacenamiento a escala de laboratorio de estos hidruros llegan a 5% [20]. La producción de baterías de hidruros metálicos anual excede actualmente

el billón de celdas, lo que corresponde a 6,000 toneladas de hidrógeno almacenado en aleaciones. Por lo tanto, existe una producción a gran escala de métodos y procedimientos para los hidruros metálicos [20].

1.6. COMPUESTOS INTERMETÁLICOS.

1.6.1. DEFINICIÓN.

Un compuesto intermetálico lo constituyen dos o más metales cuya composición estequiométrica puede ser de (1:1, 1:2, 1:3), generalmente, tienen una estructura cristalina diferente a las de los metales integrantes y poseen redes atómicas ordenadas de largo alcance de cada átomo participante, llamadas superredes [21]. En estos compuestos, existe una fuerte afinidad entre los diferentes átomos, siendo ésta mayor a la fuerza de enlace que existe entre los átomos del mismo tipo. Sus enlaces son aún de naturaleza metálica pero con carácter iónico adicional debido a la diferencia en sus electronegatividades [22]. Esta atracción entre los diferentes átomos induce al cristal a tomar una estructura ordenada adoptada por enlaces preferentemente iónicos, colocando a cada elemento en una posición discreta en la estructura cristalina llamada subred, al conjunto de dos o más subredes se le conoce como superred.

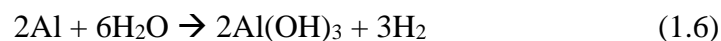
1.6.2 FRAGILIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS INTERMETÁLICOS.

Se tiene conocimiento de que el hidrógeno reduce la vida útil de muchos componentes metálicos. Tales reducciones pueden manifestarse como burbujas, como un decremento en la resistencia a la fatiga, como una mayor fluencia, como la precipitación de una fase hidruro, y más comúnmente como una fractura frágil macroscópica. Esta inesperada fractura frágil es comúnmente denominada fragilización por hidrógeno. Entre los materiales susceptibles al fenómeno de fragilización por hidrógeno figuran los compuestos intermetálicos. El hidrógeno causa fragilización en intermetálicos expuestos en ambientes húmedos. El primero en reportar este fenómeno fue C.T Liu [23] a finales de los ochentas. Desde entonces muchas investigaciones se han dedicado a estudiar este mecanismo, en varios tipos de intermetálicos (AlNi, AlTi, AlFe, etc.) y a estudiar como eliminar este fenómeno [23-26], dado que afecta drásticamente las propiedades mecánicas de los mismos.

La fragilización por hidrógeno involucra una fractura frágil causada por la penetración y difusión del hidrógeno atómico en la estructura cristalina de una aleación. El efecto final de este proceso es la fractura por clivaje, tal como se ha mostrado en algunas aleaciones de aluminio [26-27], en las que este metal se hace reaccionar con el agua ambiental [24]. El fenómeno ocurre por la exposición de las aleaciones a vapor de agua que reacciona descomponiéndose en oxígeno e hidrógeno. El mecanismo puede comenzar al generar hidrógeno proveniente de una reacción electroquímica del tipo expresado en las reacciones 4 y 5 y la inmediata difusión de átomos solitarios de este gas a través del metal.



La fragilización por hidrógeno ambiental involucra la acción conjunta de carga mecánica y la reacción química, lo cual se manifiesta en una fractura frágil en intermetálicos con altos contenidos de aluminio. En el caso de aleaciones de aluminio [26-28], la presencia de vapor de agua bajo ciertas condiciones ambientales favorece el ataque por hidrógeno, entre el vapor de agua y el aluminio. Es importante mencionar que este mecanismo es idéntico al de aleaciones de aluminio que no son intermetálicas y que han sido estudiadas para generar hidrógeno, empero, en intermetálicos es un “fenómeno natural o espontáneo”. De esta forma, el proceso de fragilización comienza con la quimisorción del hidrógeno en la aleación, el cual se disocia en hidrógeno atómico que se difunde hacia el interior del material generando fracturas por clivaje (o transgranular); la reacción 6 presenta otro tipo de reacción que puede darse entre el agua y el aluminio, una reacción de hidrólisis. La molécula de hidrógeno producida en esta reacción puede disociarse de acuerdo a la reacción 7.



Por otra parte, el primer producto de reacción es la capa de óxido del aluminio (Al_2O_3), la cual recubre el material evitando su posterior oxidación. El hidrógeno que se genera con la mezcla de la humedad, penetra en la estructura causando fragilización por clivaje [29].

La absorción del hidrógeno requiere la presencia de hidrógeno atómico en la superficie de la aleación. En principio sólo una fracción del hidrógeno producido es absorbida, esta cantidad

depende de la eficacia del proceso de descomposición y de las condiciones de la superficie del metal, por lo que la presencia de una alta porosidad y/o fracturas superficiales favorecerá el proceso de difusión del vapor de agua.

Por otro lado, la película delgada de óxido puede reducir apreciablemente la capacidad de difusión del agua, por lo que el mecanismo de fragilización es pasivado. Sin embargo, la capa de alúmina no es protectora de la difusión del hidrógeno, de manera que el hidrógeno monoatómico generado, puede difundirse directamente hacia el intermetálico [28]. El hidrógeno molecular, no causa una fragilización mayor en FeAl [30], esto debido a su baja fugacidad comparada con la que tiene el hidrógeno monoatómico producido por la reacción de fragilización que sufren los intermetálicos. Una vez que se ha formado el hidrógeno por alguna de las reacciones anteriores, ocurre una elevación en la temperatura (reacción exotérmica), aumentando la solubilidad del gas, y por tanto, la difusión hacia el metal.

Aunque en la actualidad aún no se determina por completo el mecanismo definitivo por el cual el hidrógeno causa la fragilización, existen varias teorías que han sido propuestas para tratar de entender el fenómeno que sucede. A través de estos mecanismos los átomos de hidrógeno, en primer lugar, pueden dar lugar a la fractura por clivaje y posteriormente, alojarse en los intersticios y/o sitios extraordinarios como son límites de grano, vacancias y dislocaciones que se asocian a defectos cristalinos [30]. En estos sitios se recombina el hidrógeno para formar moléculas, de esta manera se genera una presión al interior del material, disminuyendo la ductilidad y por el aumento en la presión al interior de la estructura, se favorece el agrietamiento [30]. Las teorías que se han propuesto para explicar el mecanismo por el cual el hidrógeno causa la fragilización se explican a continuación.

- 1) **Defectos puntuales.** En el caso de la presencia de vacancias, las cuales por un lado, fungen como caminos por los cuales, las moléculas de hidrógeno difunden hacia el interior de la estructura, y por otro, son los sitios en los cuales se da una acumulación de moléculas de hidrógeno, por ejemplo, estudios previos confirman que en una sola vacancia se pueden acumular hasta veinte átomos de H_2 , el incremento de vacancias generaría un incremento de defectos como el anteriormente descrito, por lo que se ha detectado, la presencia de defectos triples en sistemas intermetálicos, los cuales disminuyen la fuerza de enlace y provocan la fractura por clivaje [31].

- 2) **Decoherión.** Otra teoría, hace referencia a la decoherión, o disminución de la fuerza de unión por hidrógeno, la cual causa la fractura por clivaje. Investigaciones previas [28,30], indican que el hidrógeno reduce la fuerza de unión en intermetálicos Fe-Al, además, existen reportes [30] de agrietamientos inducidos por hidrógeno en metales estructurales que han sido atribuidos a la decoherión. Hasta ahora todas las investigaciones de agrietamiento causado por hidrógeno en intermetálicos, han postulado un mecanismo de decoherión como el responsable. La evidencia de decoherión en intermetálicos se basa en la apariencia frágil de la superficie fracturada así como la propensión para el clivaje que tienen estos materiales en los planos {001}.

- 3) **Formación de hidruros.** Un mecanismo que explica el fenómeno de fragilización ambiental está relacionado con la formación de hidruros: varios sistemas metálicos exhiben una fragilización por hidrógeno debido al estrés inducido por la formación de hidruros y su subsecuente fractura frágil [32]. Estos sistemas incluyen a los metales del grupo VIII, y algunos otros elementos como Nb, V, Ta [31], además de aleaciones basadas en estos metales. Los requerimientos básicos para que se presente tal fragilización, son que el hidruro precipite y se estabilice por la presencia del hidrógeno y que, a su vez, este genere una grieta, la cual va a producir una tensión que traerá como consecuencia la falla. Los sistemas típicos que exhiben esta falla por este mecanismo también forman hidruros cuando la fugacidad del hidrógeno es lo suficientemente alta.

1.7. MOLIENDA MECÁNICA (MM).

La molienda de bolas de alta energía (Figura 1.9) se considera como una técnica importante para la producción de compuestos nanocristalinos con solubilidades sólidas extendidas. El interés por esta técnica se debe a la posibilidad de obtener materiales con propiedades químicas, físicas y mecánicas únicas. Durante la molienda de alta energía, se llevan a cabo reacciones en estado sólido con la mezcla de polvo inicial, causadas por repetidas deformaciones mecánicas resultantes de las colisiones bola-bola-polvo y de bolas-polvo-contenedor. Numerosos defectos estructurales se crean al aumentar la cinética de la interdifusión elemental. Por otra parte, las colisiones de bolas causan fractura y la soldadura en

frío de las partículas elementales, que forman las interfaces limpias a escala atómica. Con las colisiones se introducen tensiones en la red y, como resultado, los cristales se fracturan en pedazos más pequeños.

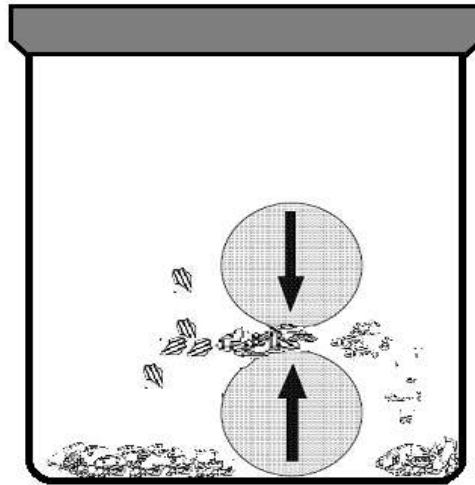


Figura 1.9. Proceso de molienda mecánica (MM).

El proceso de molienda de bolas se ha aplicado con éxito para la síntesis de diversos materiales tales como aleaciones reforzadas y fases intermetálicas. Como método de procesamiento de no equilibrio, puede ser utilizado para producir grandes cantidades de materiales a un costo relativamente bajo. Este método de síntesis de materiales ha dado lugar a un gran interés para la producción de materiales con muchas aplicaciones tales como materiales magnéticos, materiales catalíticos y materiales de almacenamiento de hidrógeno, etc. [33,34].

1.8. PARAMETROS.

1.8.1. VARIABLES DE PROCESO.

La aleación mecánica (AM) y molienda mecánica (MM) son procesos complejos y por tanto, implican la optimización de un número de variables para alcanzar la fase de producto y/o microestructura deseada. Algunos de los parámetros importantes que tienen un efecto en la constitución final del polvo son: tipo de molino, contenedor, velocidad de molienda, tiempo de molienda, tipo, tamaño, y distribución de tamaño de medios de molienda (bolas), relación de

peso bolas-polvo, medida de llenado del vial, atmósfera de molienda, agente de control de proceso y la temperatura de la molienda. Todas estas variables de proceso no son completamente independientes. Por ejemplo, el tiempo óptimo de molienda depende del tipo de molino, el tamaño del medio de molienda, la temperatura de la molienda, la relación de bola a polvo, etc.

1.8.2. TIPO DE MOLINO.

Los molinos difieren en su capacidad, velocidad de funcionamiento y el control de la operación, mediante la variación de parámetros como la temperatura de la molienda o los que permiten reducir al mínimo la contaminación de los polvos. Así se elige el molino dependiendo del tipo, cantidad y constitución final requerida para el polvo. Los molinos vibratorios tipo SPEX, los molinos de bolas planetarios Fritsch Pulverisette o los molinos de atrición se utilizan para producir grandes cantidades de polvo molido [35].

1.8.3. CONTENEDOR PARA MOLIENDA.

El material utilizado para el contenedor de molienda, también llamado recipiente de trituración, vial, tarro o contenedor, es importante, ya que debido al impacto del medio de molienda (bolas) con las paredes internas del recipiente, un poco de material de las bolas y del material del contenedor será incorporado en el polvo. Esto puede contaminar el polvo o alterar la química de éste. Si el material del recipiente de trituración es diferente del polvo, este puede quedar contaminado con el material del recipiente de trituración. Por otro lado, si los dos materiales son los mismos, entonces la química puede ser alterada si no se toman las precauciones adecuadas para compensar la cantidad adicional del elemento incorporado en el polvo. Acero templado, acero para herramientas, acero al cromo endurecido y acero inoxidable son los tipos más comunes de materiales utilizados para los viales de molienda. La forma del recipiente también es importante, especialmente su diseño interno [36].

1.8.4. VELOCIDAD DE MOLIENDA

Es fácil darse cuenta de que cuanto más rápido el molino gira habrá una mayor entrada de energía en el polvo. Pero, en función del diseño del molino, hay ciertas limitaciones a la velocidad máxima que podría influir. Por ejemplo, en un molino de bolas convencional, si aumenta la velocidad de rotación, aumentará la velocidad con que se mueven las bolas. Por

encima de una velocidad crítica, las bolas tenderán a colocarse en las paredes interiores del vial y no caerán ni ejercerán ninguna fuerza de impacto. Por lo tanto, la velocidad máxima debe estar, justo por debajo de este valor crítico para que las bolas caigan desde la altura máxima para producir la máxima energía de colisión. Otra limitación a la velocidad máxima es que, a altas velocidades, la temperatura del vial puede llegar a un valor alto. Esto puede ser ventajoso en algunos casos donde se requiere la difusión para promover la homogeneización y/o aleación en los polvos. Pero, en algunos casos, este aumento de temperatura puede ser una desventaja debido a que el aumento de la temperatura acelera el proceso de transformación y da como resultado la descomposición de soluciones sólidas sobresaturadas u otras fases metaestables formadas durante la molienda [37]. Se ha informado que, durante la formación de nanocristales, el incremento en el tamaño promedio del cristal y la disminución de los esfuerzos internos a velocidades de molienda mayores mejora el proceso de recristalización dinámica [38]. La temperatura máxima alcanzada es diferente dependiendo del tipo de molino.

1.8.5. TIEMPO DE MOLIENDA.

El tiempo de molienda es el parámetro más importante. Normalmente, el tiempo se elige de tal manera, que se alcance un estado de equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. Los tiempos requeridos varían dependiendo del tipo de molino empleado, la intensidad de la molienda, la relación de bola a polvo y la temperatura de la molienda. Estos tiempos tienen que ser decididos por cada combinación de los parámetros anteriores y para cada sistema de polvo en particular. Además, debe tenerse en cuenta que el nivel de contaminación aumenta y algunas fases indeseables se forman si el polvo se muele durante tiempos más largos de lo necesario [39]. Por lo tanto, es deseable que el polvo se muele sólo para los tiempos requeridos y no excederse más del necesario.

1.8.6. MEDIO DE MOLIENDA.

Acero templado, acero para herramientas, acero al cromo endurecido y acero inoxidable son los materiales más comunes utilizados para el medio de molienda. La densidad del medio de molienda debe ser lo suficientemente alta para que las bolas produzcan suficiente fuerza de impacto sobre el polvo. Sin embargo, como en el caso del recipiente de molienda, algunos materiales especiales se utilizan para el medio de trituración y éstos incluyen cobre titanio, niobio, óxido de circonio (ZrO_2), ágata, circonia estabilizada con itria (YSZ), circonia

parcialmente estabilizada con itria, zafiro, nitruro de silicio (Si_3N_4) y Cu-Be. Siempre se desea, que el recipiente y el medio de molienda sean del mismo material que el polvo para evitar la contaminación. Sin embargo, no existen en el mercado viales o contenedores de una variedad de composiciones. El tamaño del medio de molienda también tiene una influencia en la eficiencia. En términos generales, un tamaño grande (y de alta densidad) del medio de molienda es útil ya que el mayor peso de las bolas transferirá más energía de impacto para las partículas de polvo. Se ha predicho que la más alta energía de colisión se puede obtener si se utilizan bolas con diferentes diámetros [40]. Las bolas ruedan a lo largo de una trayectoria bien definida en lugar de golpear las superficies extremas aleatoriamente. Por lo tanto, es más adecuado utilizar varias bolas, en general, una combinación de bolas más pequeñas y más grandes para crear un movimiento aleatorio de las bolas [41].

1.8.7. RELACIÓN PESO DE BOLAS-POLVO.

La relación del peso de las bolas a peso de polvo (BPR), a veces se denomina relación de carga (CR) y es una variable importante en el proceso de molienda. Esta ha sido variada por los diferentes investigadores de un valor tan bajo como 1:1 hasta un máximo de 220:1. En términos generales, una relación de 10:1 se utiliza más comúnmente. Pero, cuando la molienda se lleva a cabo en un molino de gran capacidad, como una moledora, se utiliza un BPR más alto de hasta 50:1 o incluso 100:1. El BPR tiene un efecto significativo sobre el tiempo requerido para conseguir una fase particular en el polvo que se está moliendo. Cuanto mayor sea el BPR, es más corto el tiempo requerido. A un alto BPR y debido a un aumento en la proporción de peso de las bolas, el número de colisiones por unidad de tiempo aumenta y por consiguiente se transfiere más energía a las partículas de polvo de la aleación y así se produce más rápido. También es posible que debido al aumento de energía, se genere más calor y esto también podría cambiar la constitución del polvo. La fase amorfa formada puede incluso cristalizar si el aumento de temperatura es sustancial. Como se mencionó anteriormente, condiciones suaves (por ejemplo, bajos valores de BPR, bajas velocidades de rotación, etc.) producen fases metaestables mientras que condiciones extremas producen las fases de equilibrio [42].

1.8.8. MEDIDA DE LLENADO DEL VIAL.

Puesto que la aleación entre las partículas de polvo se produce debido a las fuerzas de impacto ejercidas sobre ellas, es necesario que haya suficiente espacio para las bolas y las partículas de polvo donde puedan moverse libremente en el recipiente de molienda. Por lo tanto, la medida para llenar el vial con el polvo y las bolas es importante. Si la cantidad de bolas y polvo es muy pequeña, entonces la tasa de producción es muy pequeña. Por otro lado, si la cantidad es grande, entonces no hay suficiente espacio para que las bolas se muevan alrededor y por lo que la energía del impacto es menor. Es por eso que se debe tener cuidado de no llenar demasiado el vial, por lo general alrededor del 50% del espacio en el vial se deja vacío.

1.8.9. ATMÓSFERA DE MOLIENDA.

El principal efecto de la atmósfera de molienda está en la contaminación del polvo. Por lo tanto, los polvos se muelen en recipientes que han sido sometidos, ya sea al vacío o rellenos con un gas inerte tal como argón o helio. (El nitrógeno se ha encontrado que reacciona con polvos metálicos y por lo tanto no puede ser utilizado para evitar la contaminación durante la molienda, a menos que se esté interesado en la producción de nitruros). La alta pureza del argón es el ambiente más común para evitar la oxidación y/o la contaminación del polvo [42].

Normalmente, la carga y descarga de los polvos del vial se lleva a cabo dentro de cajas aislantes, el manejo manual con guantes y una atmósfera controlada en el interior. Estas cajas de guantes son generalmente evacuadas y vueltas a llenar con el gas argón en varias ocasiones. Algunos investigadores incluso han llevado a cabo la operación de molienda en los molinos que han sido colocados en el interior de las cajas.

1.8.10. AGENTES DE CONTROL DE PROCESO.

Las partículas de polvo soldadas en frío quedan unidas entre sí, sobre todo si son dúctiles, debido a la deformación plástica experimentada por ellas durante la molienda. Pero, la aleación entre partículas de polvo puede ocurrir sólo cuando se mantiene un equilibrio entre la soldadura en frío y la fractura de las partículas. Un agente de control de proceso (PCA) que puede ser un lubricante o un agente tensioactivo se añade a la mezcla de polvo durante la molienda para reducir el efecto de la soldadura en frío. Los PCA pueden ser sólidos, líquidos o gases. En su mayoría son, pero no necesariamente, compuestos orgánicos, que actúan como

agentes de superficie activa. El PCA se adsorbe en la superficie de las partículas de polvo y minimiza la soldadura en frío entre las partículas de polvo y de ese modo, se inhibe la aglomeración. Los agentes de superficie adsorbidos sobre las superficies de las partículas interfieren con la soldadura en frío y disminuyen la tensión superficial del material sólido.

Una amplia gama de PCA's se han utilizado en la práctica a un nivel de aproximadamente 1-5% en peso de la carga total de polvo. El más importante de los PCA's incluye ácido esteárico, hexano, metanol y etanol. También se ha informado de que los PCA's afectan a la formación de la fase final, cambio de los niveles de solubilidad sólida [43], la modificación del rango de composiciones que forman el vidrio y la alteración de los niveles de contaminación. La naturaleza y cantidad de los PCA's utilizados y el tipo de polvo molido determinarían el tamaño final, la forma y la pureza de las partículas de polvo. Debe tenerse en cuenta que no hay un PCA universal. El uso del PCA depende de las (a) características de la soldadura en frío de las partículas de polvo, (b) la estabilidad química y térmica del PCA y (c) la cantidad de polvo y medio de molienda utilizado. El tamaño de las partículas de polvo tiende a aumentar si la proporción en peso del PCA para el polvo está por debajo de un valor crítico, mientras que por encima de este valor, el tamaño de partícula tiende a disminuir [44].

1.8.11. TEMPERATURA DE MOLIENDA.

Dado que los procesos de difusión involucran la formación de fases independientes del producto final, intermetálico, nanoestructura, o una fase amorfa, se espera que la temperatura de la molienda tenga un efecto significativo en cualquier sistema de aleación. Se informó que la medida de la solubilidad en estado sólido aumenta a temperaturas más altas de molienda. Por ejemplo, durante la molienda de bolas en un molino planetario y con una mezcla de polvo de Cu-37% Ag se observó una solución sólida sobresaturada, amorfa y además se obtuvieron fases cristalinas en la molienda a temperatura ambiente, en su lugar, una mezcla de Cu-8% Ag obtuvo una solución sólida en la molienda del polvo a 200°C [45]. Resultados similares también fueron reportados por otros autores en los sistemas Cu-Ag [46], Zr-Al [47], y Ni-Ag [48].

Ha habido informes contradictorios sobre la formación de una fase amorfa como una función de la temperatura de la molienda. La amorfización durante el MA implica la formación de

parejas de micro-difusión de los polvos constituyentes, seguido por una reacción de amorfización de estado sólido. Por lo tanto, las temperaturas de molienda aumentan la cinética de cristalización. Esto se ha observado en los sistemas de Ni-Ti [49] y Ni-Zr [50]. La formación de una fase amorfa por MM se produce por un mecanismo diferente que durante el MA. El aumento en la energía libre de la fase cristalina por la introducción de defectos tales como el desorden químico anti-sitio o aumento del área de límite de grano a través de la formación de una estructura nanocrystalina se considera responsable de la amorfización durante la MM. Por lo tanto, se espera que las temperaturas más bajas de molienda sean para favorecer la amorfización.

1.9. SISTEMA Al-Fe.

Las aleaciones de Al-Fe son atractivas para su aplicación a temperaturas más allá de las que normalmente se asocian con aleaciones de Al convencionales, debido a la microestructura estable procedente de la baja difusividad del Fe en el Al. La Figura 1.10 presenta el diagrama de fases binario para este sistema, además, la aleación de Al-Fe aumenta la resistencia a altas temperaturas debido a la dispersión de partículas de segunda fase [51]. Sin embargo, la solubilidad en equilibrio del Fe en Al reticular es muy baja, e incluso a altas temperaturas no son superiores al 0.03% [52], lo que restringe su respuesta de precipitación por endurecimiento con tratamientos de envejecimiento convencionales.

Por lo tanto, el efecto en el fortalecimiento de las aleaciones de Al-Fe puede ser mejorado mediante el aumento de la solubilidad en estado sólido de Fe en la matriz de Al, por técnicas de procesamiento de no equilibrio, por ejemplo, el procesamiento de solidificación rápida (RSP) [53,54], aleación mecánica (MA) [55-59] y deformación plástica severa (SPD) [60]. Además de ampliar la solubilidad del Fe en Al, estas rutas de procesamiento de no equilibrio refinan la microestructura a régimen de nanómetros y también puede conducir a la formación de fases metaestables, incluyendo soluciones sólidas súper-saturadas, estructuras amorfas y compuestos intermetálicos. La aplicación de técnicas de procesamiento de no equilibrio, principalmente MA [61] y RSP [62] que conducen a la formación de aleaciones metálicas conducen a la formación de nuevos materiales con una combinación única de propiedades deseables, debido a sus nuevas microestructuras [63-65], es de gran interés actualmente.

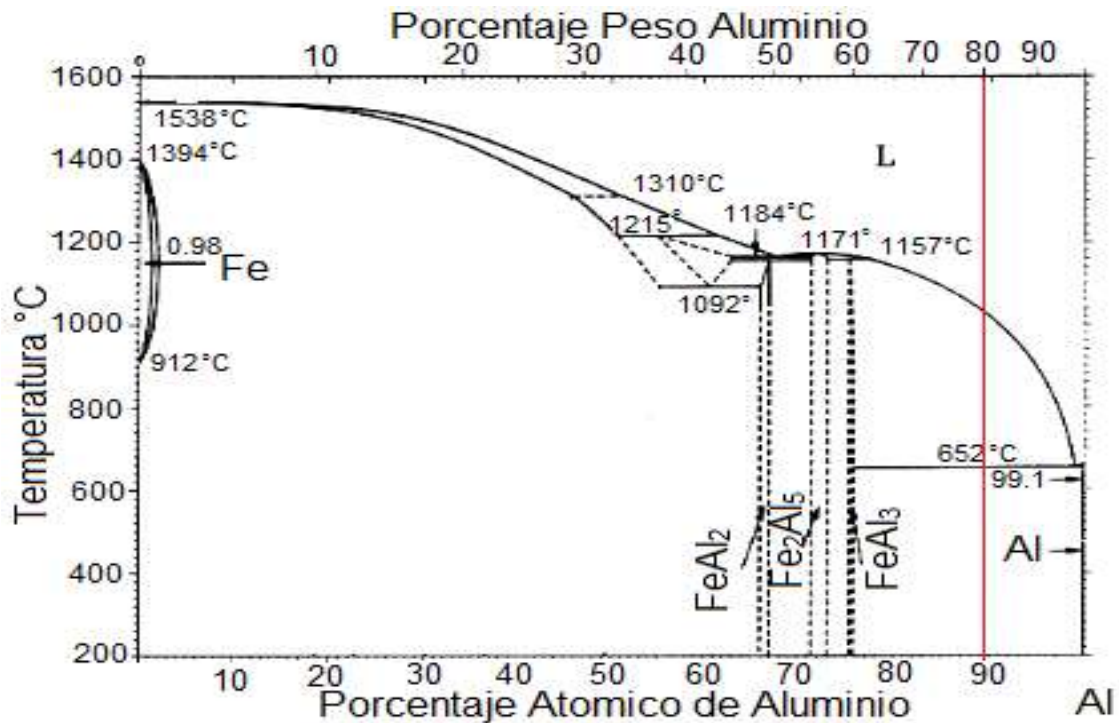


Figura 1.10. Diagrama de fases del sistema Al-Fe.

1.10. SISTEMA Al-Zn.

El sistema de Al-Zn es muy adecuado y particularmente muy atractivo para el estudio de la microestructura y las transiciones de fase, especialmente en el estado sobresaturado, con respecto a la composición y el tratamiento térmico aplicado [66]. La Figura 1.11 presenta el diagrama de equilibrio para el sistema Al-Zn y donde se observa que la solubilidad del Zn en Al es la más grande entre todos los elementos, muestra un máximo de 67% Zn (fracción mol de Zn \times 100) a 654 K del Al [66,67]. Esto es debido al hecho de que el Zn y el Al no forman fases intermetálicas o, en otras palabras, la interacción entre los átomos de Al y Zn es obviamente bastante débil. A temperatura ambiente (298 K), la solubilidad de Zn en Al asciende a 0.85% y el de Al en Zn es menor de 0.5 %. El radio atómico del Al es 0.143 nm, mientras que el de Zn es de 0.134 nm, esta diferencia de aproximadamente el 7% tiene una gran influencia sobre la microestructura de las aleaciones de Al-Zn y Zn-Al.

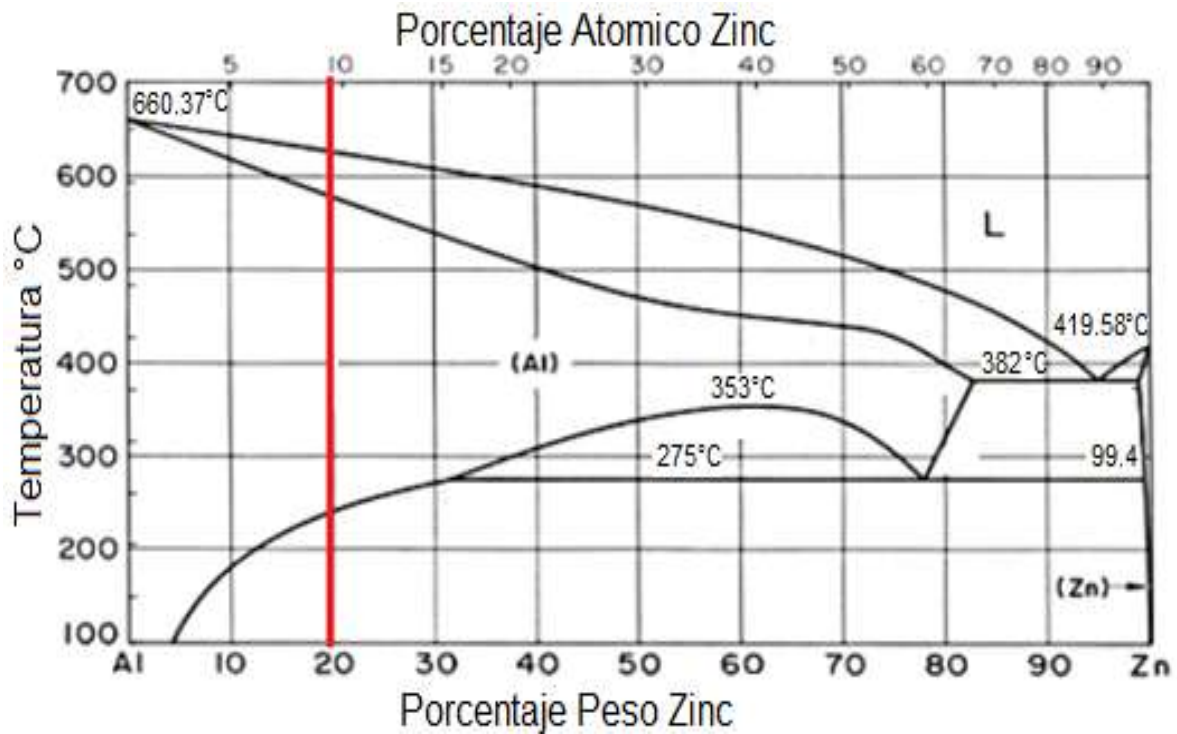


Figura 1.11. Diagrama de fases del sistema Al-Zn.

Estas Aleaciones pueden gradualmente (asintóticamente) abordar el estado de equilibrio después de, por ejemplo, enfriamiento rápido y un envejecimiento prolongado. Ese proceso puede ser acelerado a una temperatura elevada, por ejemplo, varias decenas de K por encima del enfriamiento rápido. En tal estado, la aleación contiene dos fases: fase- α (FCC, la matriz, M) que contiene $\approx 99\%$ Al y $\approx 1\%$ Zn y la fase- β (hexagonal con precipitados), a menudo indican en la literatura que β tiene $\approx 99.5\%$ Zn y $\approx 0.5\%$ Al. Esto quiere decir que la fase- α (M/ β) está en equilibrio con la fase β [66,67]. La ganancia de energía libre asociada con la formación de la fase β en equilibrio se reduce con el aumento de la temperatura de envejecimiento, en la que la aleación se descompone. Es decir, la secuencia de fases intermedias se acorta cuando la temperatura de envejecimiento disminuye. Para el envejecimiento a temperatura ambiente es de esperar una gran transición directa las (zonas de Guinier-Preston) GPZ para tener precipitados de β [66, 69,70]. El diagrama de fases del sistema Al- Zn se ha definido en base a un gran número de artículos y ha sido aceptado en la literatura [66,68].

1.11. SISTEMA Al-Ca.

Recientemente, los intermetálicos nanocristalinos han atraído mucho la atención debido a sus potenciales aplicaciones como materiales estructurales ligeros [71,72]. Entre los diversos compuestos intermetálicos están aquellos que se componen de Al-Ca [73-76], son de gran interés debido a su baja densidad y es lo que los hace particularmente atractivos ya que refuerzan la matriz metálica [77]. Las propiedades mecánicas de los compuestos intermetálicos están estrechamente relacionadas con su estructura y la estabilidad [78]. Por lo tanto, el conocimiento completo de estos aspectos es una condición necesaria para su aplicación. El sistema Al-Ca cuyo diagrama de equilibrio se muestra en la Figura 1.12, se ha investigado, sobre todo alrededor de la esquina que es rica en Al. Sin embargo, tres nuevos compuestos intermetálicos ricos en Ca se han reportado recientemente (AlCa , Al_3Ca_8 y $\text{Al}_{14}\text{Ca}_{13}$), además de los compuestos Al_4Ca y Al_2Ca ya establecidos [75,76]. La solubilidad entre el Ca y Al se considera que es insignificante y el compuesto $\text{Al}_{14}\text{Ca}_{13}$ es difícil de preparar debido a su cinética de nucleación lenta [76]. El compuesto Aluminio-Calcio es un conductor aceptado como el mejor material conductor aéreo cuando se consideran todos los factores. El calcio tiene varias propiedades deseables para una fase de refuerzo en aluminio:

- Buena conductividad: $0.294 (\mu\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
- Fuerza similar a Al.
- Baja densidad: 1.55 g/cm^3 .
- Abundante y de bajo costo.
- Cerca de cero solubilidad de Ca en Al y viceversa.
- No es tóxico.
- Coeficiente de expansión térmica casi idéntica a la de Al.

El calcio y el aluminio proporcionan una combinación deseable de alta conductividad, bajo costo y baja densidad. El aluminio y el calcio son los dos metales altamente dúctiles que toleran extensa deformación sin fractura. El aluminio y el calcio están ubicados en la cuarta posición en cuanto a la conductividad eléctrica de los elementos se refiere y están por debajo de la Ag, Cu, Au, pero, estos son considerablemente más caros y menos abundantes que el Al y Ca. Las densidades del Al y Ca también son bajas (Al: 2.70 g/cm^3 y Ca: 1.557 g/cm^3) [79].

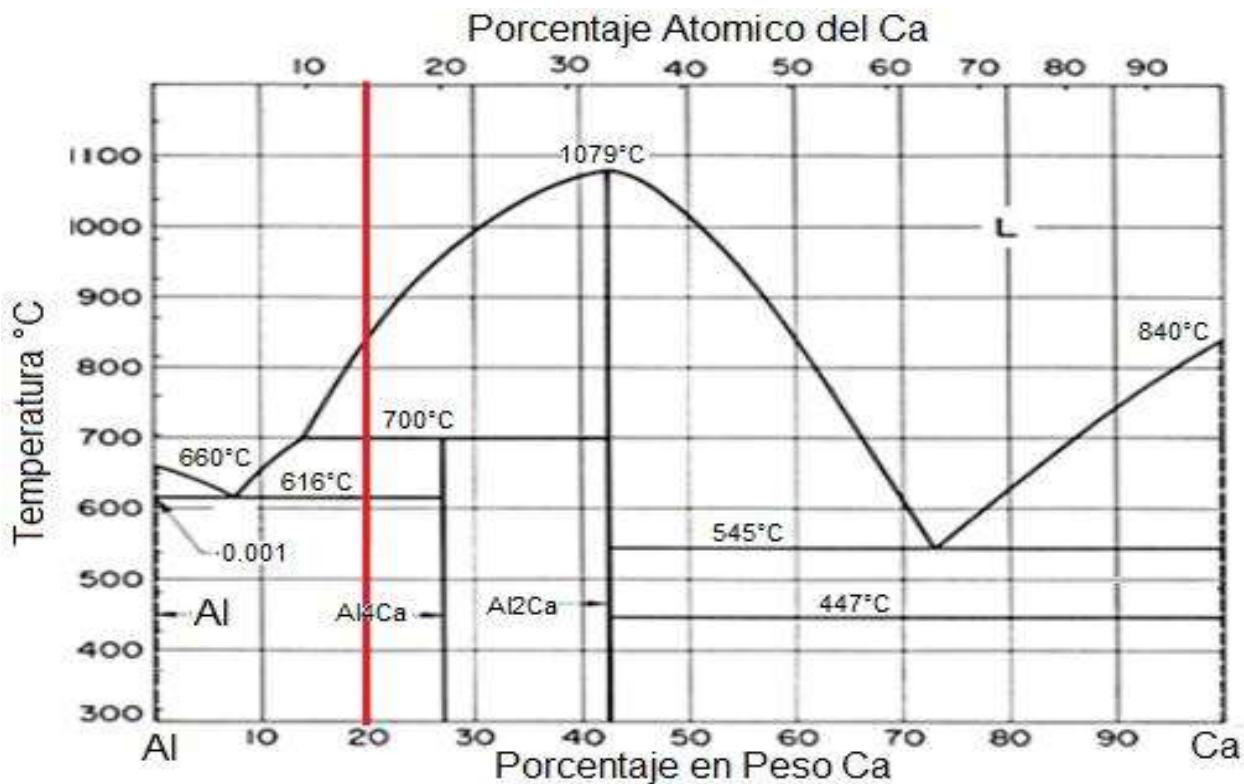


Figura 1.12. Diagrama de fases del sistema Al-Ca.

1.12. GENERACIÓN DEL HIDRÓGENO CON METALES MEDIANTE UNA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS (ESTADO DEL ARTE).

En la actualidad, se ha visto que la producción de hidrógeno es la mejor fuente de sustitución de las fuentes de combustible fósiles como lo son los hidrocarburos. Para llevar esto a cabo se han realizado una gran cantidad de estudios y experimentos con diferentes materiales, como es el caso de aleaciones de aluminio, intermetálicos, cuasicristales, etc. Estos materiales se combinan con el agua para lograr la generación de hidrógeno, y a la vez, se realizan bajo diferentes métodos de activación entre los que se encuentra el proceso de molienda y aleado mecánico de alta energía.

Valery Rosenband y Alon Gany [80]; presentaron una investigación de la reacción de aluminio y agua para generar hidrógeno, utilizando un polvo de aluminio activado. Un proceso termo-químico original que implica una pequeña fracción de un activador a base de litio, el

cual permite una reacción espontánea de las partículas de aluminio activadas con agua, que, de otro modo, no reaccionaría debido a la existencia de una capa superficial de óxido o de hidróxido. Los experimentos mostrados en la Tabla 1.4, han demostrado que una reacción sostenida rápidamente de aluminio activado con agua tiene lugar incluso a temperatura ambiente y para las condiciones de funcionamiento apropiadas resulta en un rendimiento prácticamente de un 100% en cuanto a la generación de hidrógeno. La velocidad de reacción puede ser controlada por el tamaño de partícula, temperatura del agua, condiciones de activación del metal de aluminio y la relación de la masa de metal/agua. Entre sus aplicaciones potenciales se encuentra, en las celdas de combustible, así como la propulsión marina y en automóviles [80]. Un nuevo método ha sido desarrollado para la activación mecanoquímica de aluminio: el metal se trata con gallam (aleaciones con galio), se procesa en un molino de bolas de alta energía. Se presentan los parámetros cinéticos de la reacción entre el aluminio activado y el agua (tasa de desprendimiento de hidrógeno y de rendimiento) en condiciones estándar. Se reportan las dependencias de la tasa de desprendimiento de hidrógeno en la composición, la cantidad de gallam y la temperatura de reacción. Las aleaciones de aluminio con galio, indio y otros metales reaccionan con agua en condiciones normales para generar hidrógeno [81-88].

Tabla 1.4. Características cinéticas de la reacción entre el agua y el aluminio activado con aleaciones de Ga-In (70-30) (1-10% en peso) a temperatura ambiente [80].

Cantidad de Ga-In (70:30) Gallam, (%peso)	Velocidad máxima de desprendimiento de hidrógeno. (ml/(g min))	Período de inducción, (s)	Tiempo de reacción del 80% hidrógeno, (min)
1	52	97	137
2	116	85	15
4	432	30	6
6	947	20	4
10	1,380	8	1.4

La acción de gallam (aleaciones con galio) causa la destrucción de la capa de película de óxido sobre la superficie de aluminio. Al mismo tiempo, la fragilidad del metal se produce debido a

la penetración de galio en aluminio y la destrucción de los bordes intergranulares. Este efecto es el principio subyacente de la química coloidal, que es bien conocido como efecto ReBinder [89]. La tasa de desprendimiento de hidrógeno a partir de agua bajo la acción de estas aleaciones, la extensión de la reacción y el costo de la descomposición del agua son los factores que determinan la facilidad de uso de las aleaciones en dispositivos portátiles, tales como las pilas de combustible de hidrógeno aire [90,91]. Un estudio inicial de la reacción de las aleaciones de aluminio-galio con agua demostraron que la tasa de evolución de hidrógeno aumenta cuando el contenido de galio de la aleación se eleva del 5 al 9% en peso, que varía entre 220 y de 1,250 l/ (m² min) a 25°C. A medida que la temperatura se eleva desde 25 hasta 85°C en una aleación que contiene 6% en peso de Ga, la velocidad de reacción aumenta de 285 a 3,220 l/(m² min) [81]. Uno de los inconvenientes de estas aleaciones es, sin embargo, el precio de las mismas. Se ha determinado la velocidad de la reacción entre el agua y polvos de aluminio mecanoquímicamente activados, como una función de la cantidad de gallam (Ga-In (70:30), utilizado en la activación (1-10% en peso) y a la temperatura de reacción. Con un contenido de gallam de 5-10% en peso y a temperatura ambiente, la velocidad de evolución del hidrógeno depende débilmente de la cantidad de la aleación Ga-In adicionada. Como se muestra en la Figura 1.13 en los polvos activados con una pequeña cantidad de gallam (2-3% en peso), se puede obtener una velocidad de reacción alta y casi 100% de producción de hidrógeno mediante el aumento de la temperatura a 60°C. La introducción del zinc en el gallam no ejerce algún efecto sobre la cinética de la reacción, mientras que la introducción de estaño aumenta la velocidad de producción del hidrógeno, permitiendo que los porcentajes de galio e indio en el gallam sean reducidos sin disminuir las propiedades para generar hidrógeno del material [28].

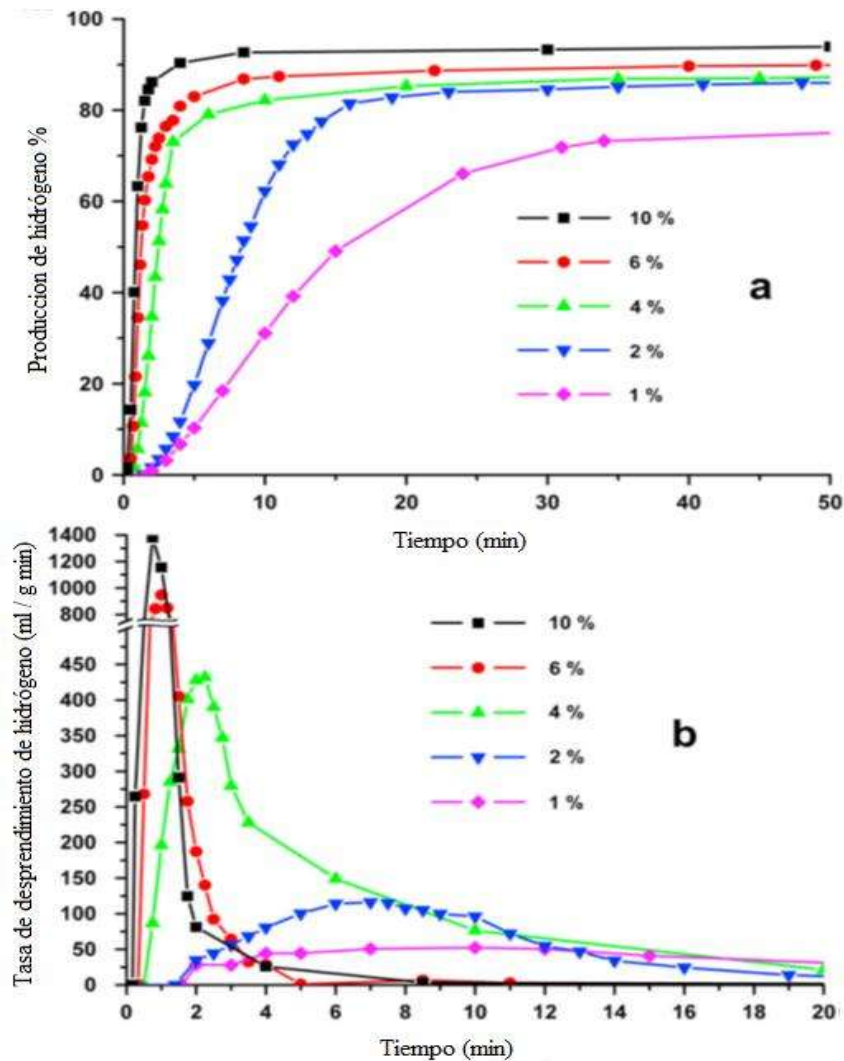


Figura 1.13. Producción de hidrógeno (H_2) (a), velocidad de producción (b) y en la reacción entre el agua y el aluminio activado con diversas cantidades (1-10% en peso) de la aleación de Ga-In (70:30) a una temperatura entre 20-25°C [28].

Paul Dupiano y colaboradores [93], prepararon varios polvos de óxido de aluminio por medios mecánicos de molienda y los consideraron para la producción de hidrógeno en la reacción de hidrólisis del agua. Los polvos incluyen composiciones capaces de reaccionar de forma independiente y altamente exotérmicas entre los componentes se encuentran: Al-MoO₃, Al-Bi₂O₃, y Al-CuO, así como las composiciones químicamente inertes de Al-MgO y Al-Al₂O₃. Los experimentos mostrados en la Tabla 1.5 utilizaron un método de desplazamiento de agua para cuantificar la producción de hidrógeno. En la mayoría de los experimentos, se mantuvo un matraz que contiene agua y polvo de material compuesto a 80°C.

Tabla 1.5. Materiales compuestos preparados y condiciones de molienda utilizados [93].

Experimento	Composición	Volumen de aluminio	Molino	Relación masa de bolas y polvo	Tiempo (h)
1	Al-Al ₂ O ₃	70	vibratorio	10	4
2	Al-MgO	70	vibratorio	10	4
3	Al-CuO	78.6	Planetario	3	1
4	Al-MoO ₃ Al-	79.6	Planetario	3	0.5
5	Bi ₂ O ₃	54.3	Planetario	3	2.5
6	Al-MoO ₃	71	Planetario	3	0.5

Experimentos adicionales se realizaron a temperaturas variadas. Los productos de reacción condensados se recogieron y se examinaron utilizando microscopía electrónica y difracción de rayos X. Para todas las composiciones, la reacción de hidrólisis entre el aluminio y el agua fue alta pero no completa como se observa en la Figura 1.14. En promedio las velocidades de reacción fueron comparables a las descritas anteriormente para materiales con tamaños de partícula similares preparadas por molienda de bolas.

Las velocidades de reacción se vieron afectadas por la composición específica; el compuesto Al-Bi₂O₃ reaccionó sustancialmente más rápido que otros materiales. Se observó que la reacción de hidrólisis daba inicio a 80°C y podría ser completamente enfriada en el matraz a temperatura ambiente. La reacción no se reinicia a temperatura ambiente pero se puede reanudar a su temperatura anterior calentando el matraz de nuevo a 80°C. En el compuesto Al-MoO₃ se observó una interrupción en la producción de hidrógeno a una temperatura constante, que se asocia con la formación de MoO_{2.4}(OH)_{0.6} y a una fase hidratada de MoO₃.

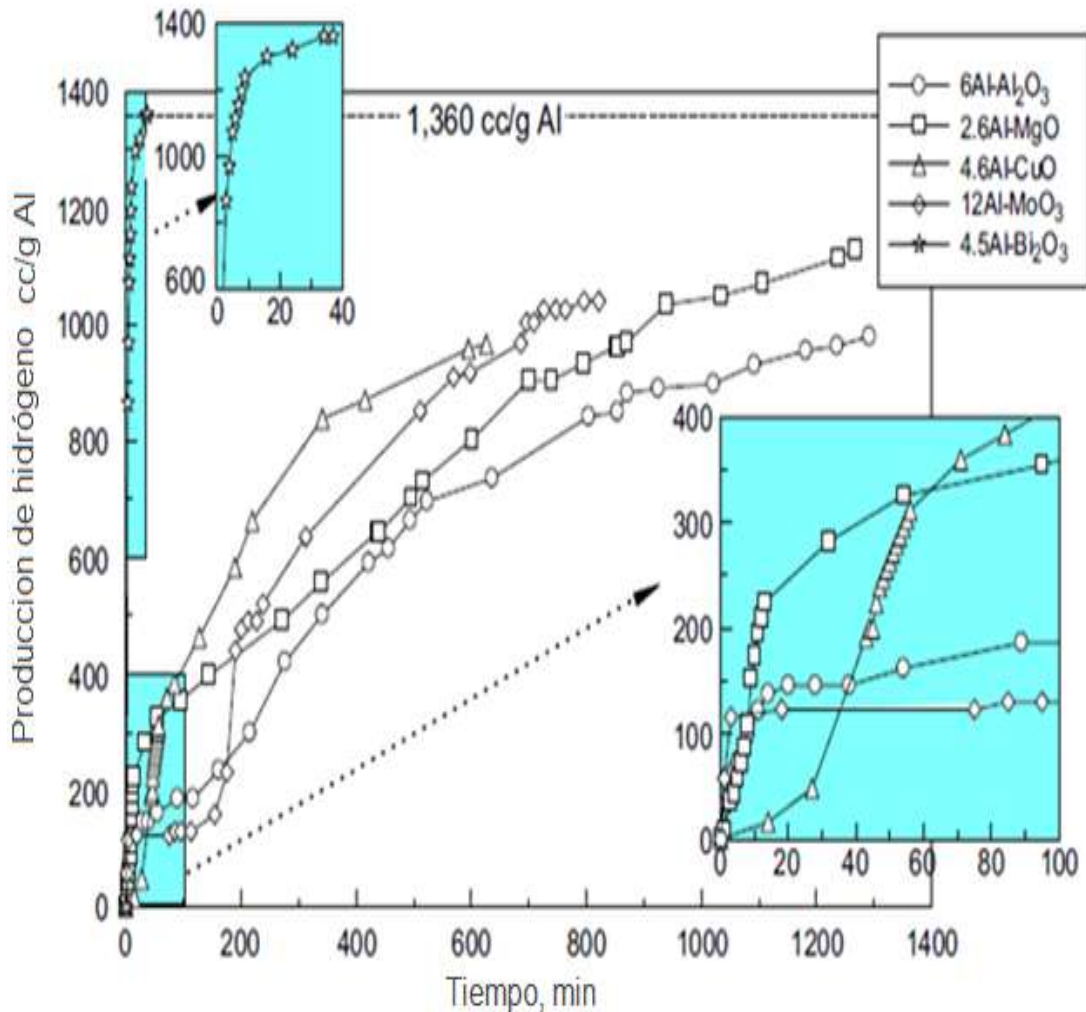


Figura 1.14. Producción de hidrógeno (H_2) para diferentes composiciones de reactivo con agua a $80^\circ C$ [93].

Evidencias de reacciones que interfieren con la reacción de hidrólisis y la generación de Bi y Cu metálico se obtuvieron para los experimentos con materiales compuestos de Al- Bi_2O_3 y Al-CuO. Se propone un mecanismo de reacción cualitativo para la asignación de diferentes procesos de control de la velocidad a las diferentes etapas de la reacción Al-agua en los materiales compuestos preparados por molienda con bolas (Figura 1.15) [93].

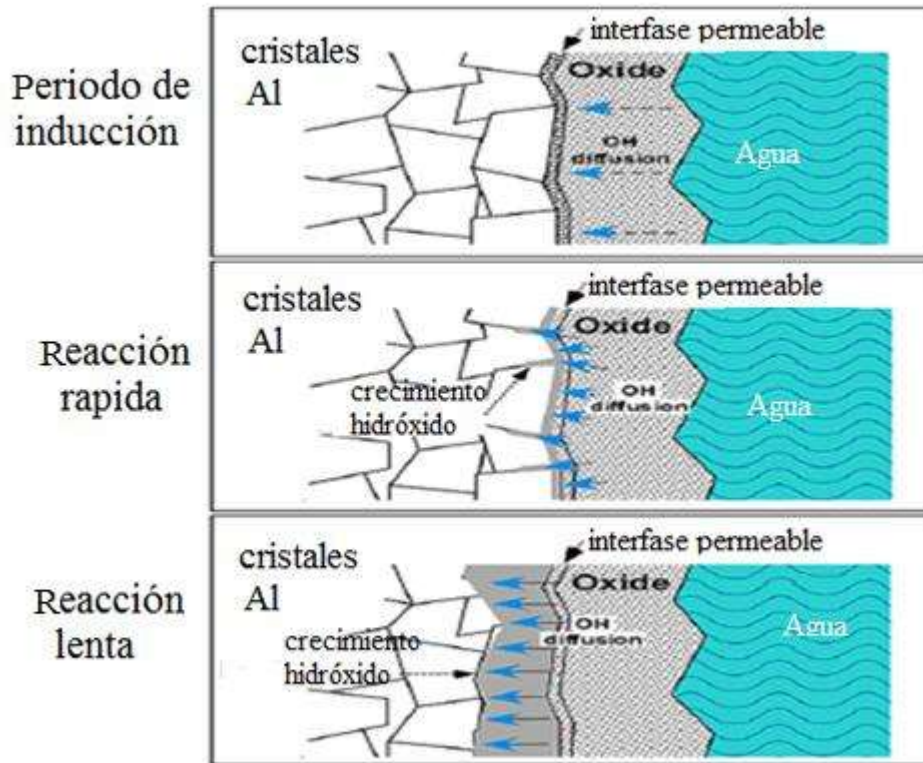


Figura 1.15. Ilustración que muestra los procesos de difusión para cada uno de las 3 velocidades de reacción [93].

Lluís Soler y colaboradores [94], describieron un procedimiento para la obtención de H_2 a partir H_2O utilizando la corrosión de aluminio con soluciones de estanato de sodio (Na_2SnO_3). Los resultados mostraron una mejora de las velocidades de producción de H_2 usando Na_2SnO_3 en lugar de soluciones con $NaOH$, ambas empleadas al mismo pH. Se observó una reacción secundaria entre el aluminio y la solución de Na_2SnO_3 , que consume aluminio para producir Sn metálico. La eficiencia de la generación de H_2 depende principalmente de la relación molar entre el aluminio y Na_2SnO_3 . A concentraciones superiores a 0.025 M, se alcanzó el mayor rendimiento. Las máximas velocidades de producción de hidrógeno, fueron proporcionales al peso de aluminio (0.2g) usado con 0.25M Na_2SnO_3 , 0.06M $NaAlO_2$ y 0.01M $NaOH$ (Figura 1.16). La idea básica detrás de esta investigación fue aprovechar las propiedades alcalinas de los oxometalatos comunes para lograr un pH suficientemente alto como para promover la corrosión del aluminio a temperaturas bajas. Los resultados preliminares sugieren que la presencia de Na_2SnO_3 en la solución acuosa también podría reducir la pasivación de aluminio en la superficie [94].

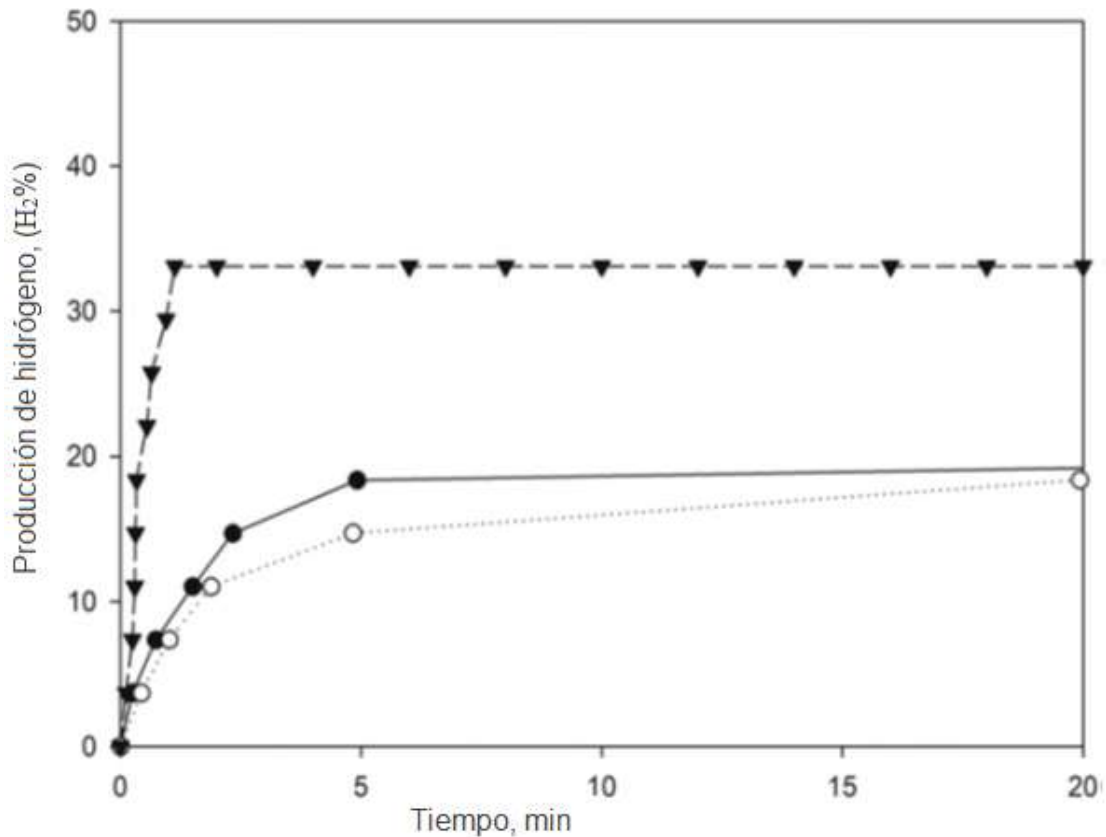


Figura 1.16. Primeros 20 min de la evolución de H₂ a un pH inicial (12.0) y una temperatura de 348K, obtenido a partir de 0.2 g de polvo de Al en 0.25M Na₂SnO₃ (-▼-), 0.06M NaAlO₂ (-○-), y 0.01M NaOH (-●-) [94].

Ang y colaboradores [95], investigaron la producción de hidrógeno a partir de aluminio y sus aleaciones con soluciones alcalinas acuosas. Este proceso se basó en la hidrólisis del aluminio, consumiéndose sólo el agua, que es una de las materias primas más barata que otros compuestos usados en la generación de hidrógeno in situ, tales como los hidruros. Este método no consume alcalinos debido a que las sales de aluminio producidas en la generación de hidrógeno (8) se someten a una reacción de descomposición (9).



Como resultado, este proceso es una alternativa viable para la producción de hidrógeno para aplicarla como una pila de combustible. En la Figura 1.17 se observa que mientras se incrementa el volumen (mol) de NaOH, la producción de hidrógeno incrementa para 0.25g de Al utilizado. Los resultados de la Figura 1.18 muestran un aumento en el volumen de

hidrógeno producido al utilizar NaOH, KOH y H₂O; se observa que la adición de NaOH produce una mayor cantidad de hidrógeno en comparación del KOH y del H₂O el cual no genera hidrógeno ya que el aluminio por sí solo no reacciona con el agua. También se puede observar el difractograma (Figura 1.19) el cual nos indica que sí hubo una mezcla entre el Al y los aditivos. Por otra parte, una mejora en la velocidad de producción de hidrógeno y su rendimiento se observó mediante la variación de tamaño de las partículas de aluminio (Figura 1.20) el hecho de que se tiene una gran reacción la combinación del Al + H₂O, pero a nivel microscópico. El desarrollo de esta idea podría mejorar los rendimientos y reducir los costos en unidades de energía basada en las pilas de combustible que utilizan hidruros como materia prima para la producción de hidrógeno [95].

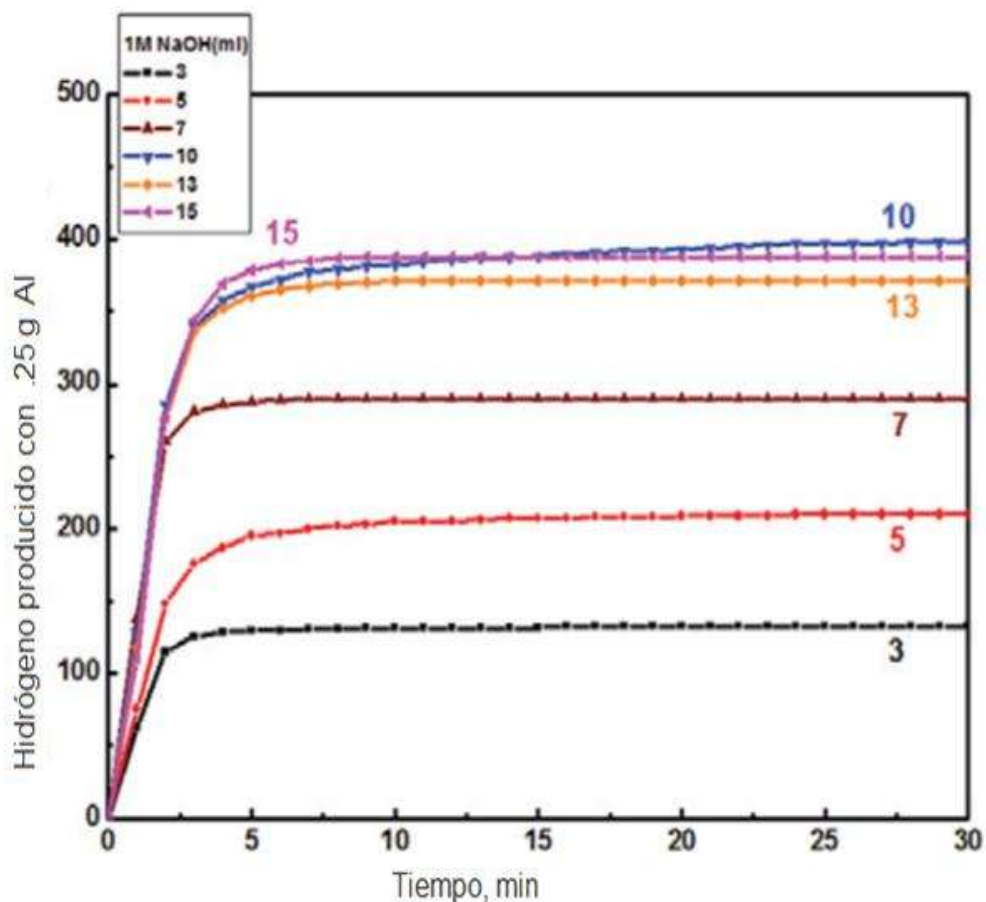


Figura 1.17. Variación de la cantidad de volumen de hidrógeno (H₂) producido de la solución de 1M de NaOH que se obtiene consumiendo 0.25 g de Al a 25°C [95].

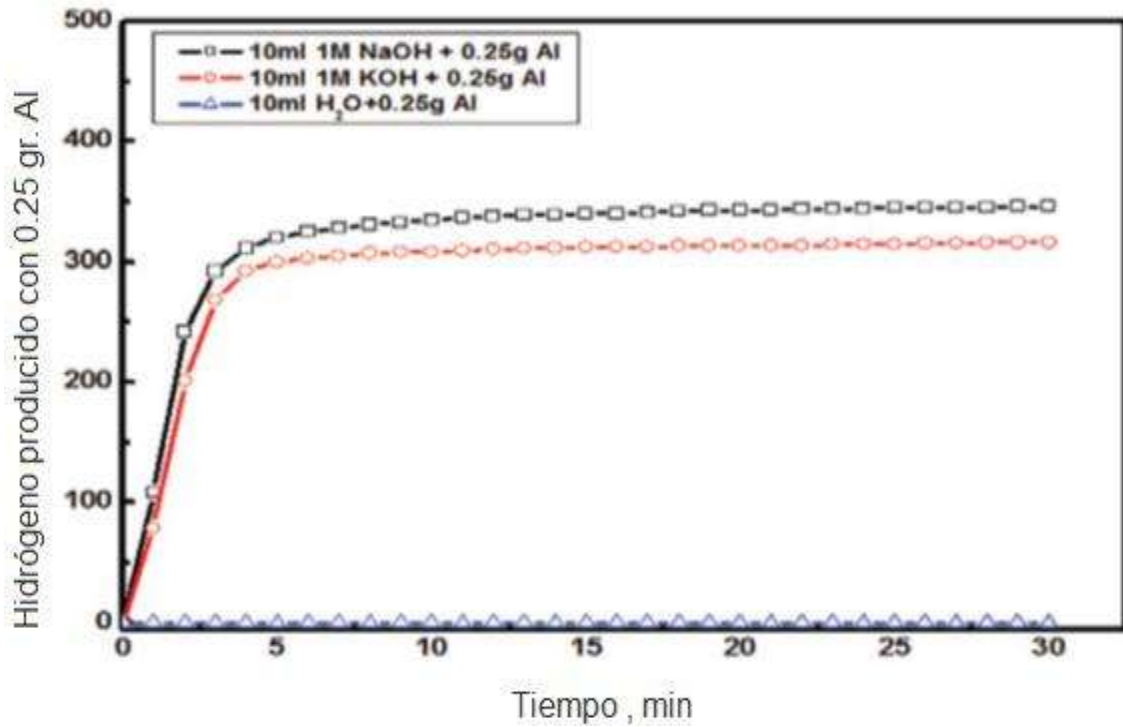


Figura 1.18. Comparación de la producción de hidrógeno (H₂) obtenido y que consume 0.25 g de Al en NaOH, KOH con agua a 25°C [95].

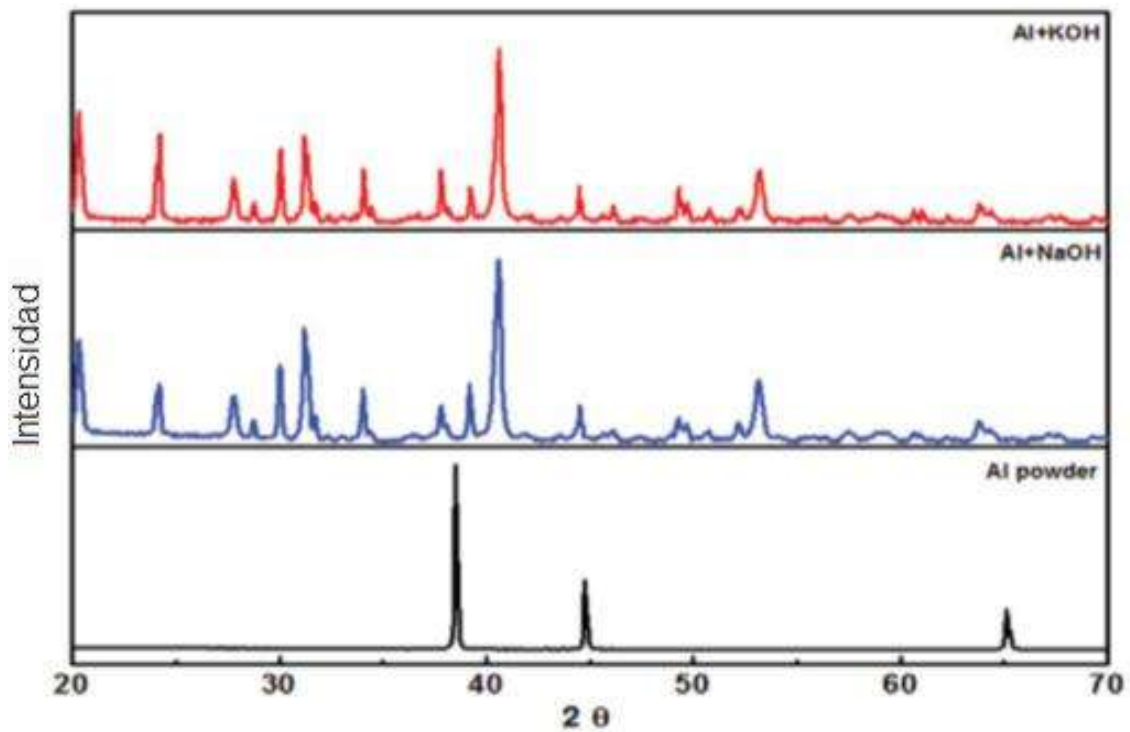


Figura 1.19. Difracción de rayos X correspondiente a polvos de Al y sólidos producidos con la hidrólisis del aluminio en 1M NaOH y 1M de KOH [95].

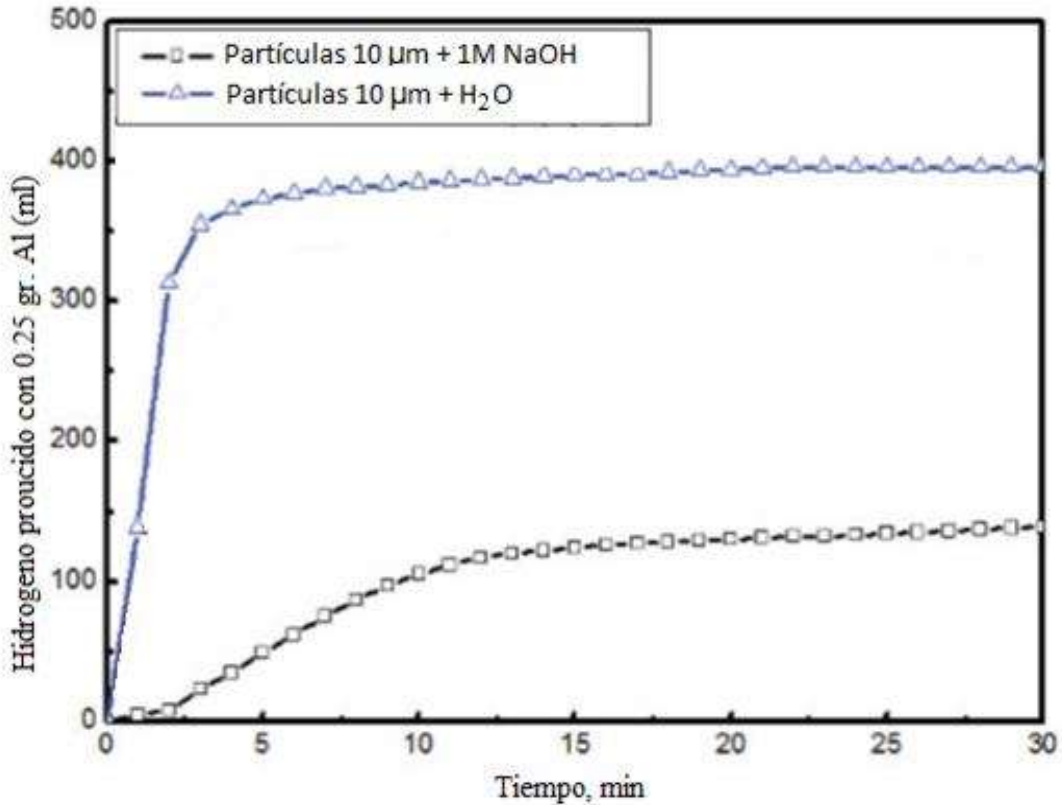


Figura 1. 20. Comparación de las partículas de Al con H₂O y NaOH para la producción de hidrógeno (H₂) el cual se obtuvo de 0.25 g de Al a una temperatura de 25°C [95].

Teng y colaboradores [96], investigaron muchos óxidos metálicos para modificar polvos de aluminio (Al) para producir hidrógeno en agua neutra a temperatura ambiente. En estos experimentos se generó hidrógeno, incluso más rápido que la solución de reacción cuando el subproducto Al(OH)₃ (bayerita) está presente. La influencia de Al(OH)₃ en la generación de hidrógeno durante la reacción de hidrólisis depende en gran medida del área superficial y la cristalinidad de la Al(OH)₃. Una gran superficie y un tamaño de cristal pequeño de Al(OH)₃ (Figura 1.21) hacen que la generación de hidrógeno aumente de una forma muy favorable (Figura 1.22). El fenómeno auto-catalítico se puede explicar por la formación de AlO(OH) (bohemita) de la reacción del subproducto β-Al(OH)₃ y la capa pasiva de óxido superficial Al₂O₃. Además, mediante el aprovechamiento del calor exotérmico de la reacción de Al/agua, el rendimiento de hidrógeno es capaz de llegar a 70% dentro de 30 minutos en una solución acuosa común con un pH <10, que contiene Al(OH)₃. Esta tecnología se basa en la generación

de hidrógeno, aditivos comunes no tóxicos, no corrosivos y por lo tanto, es un sistema muy prometedor para la generación de hidrógeno el cual tiene actualmente una gran demanda [96].

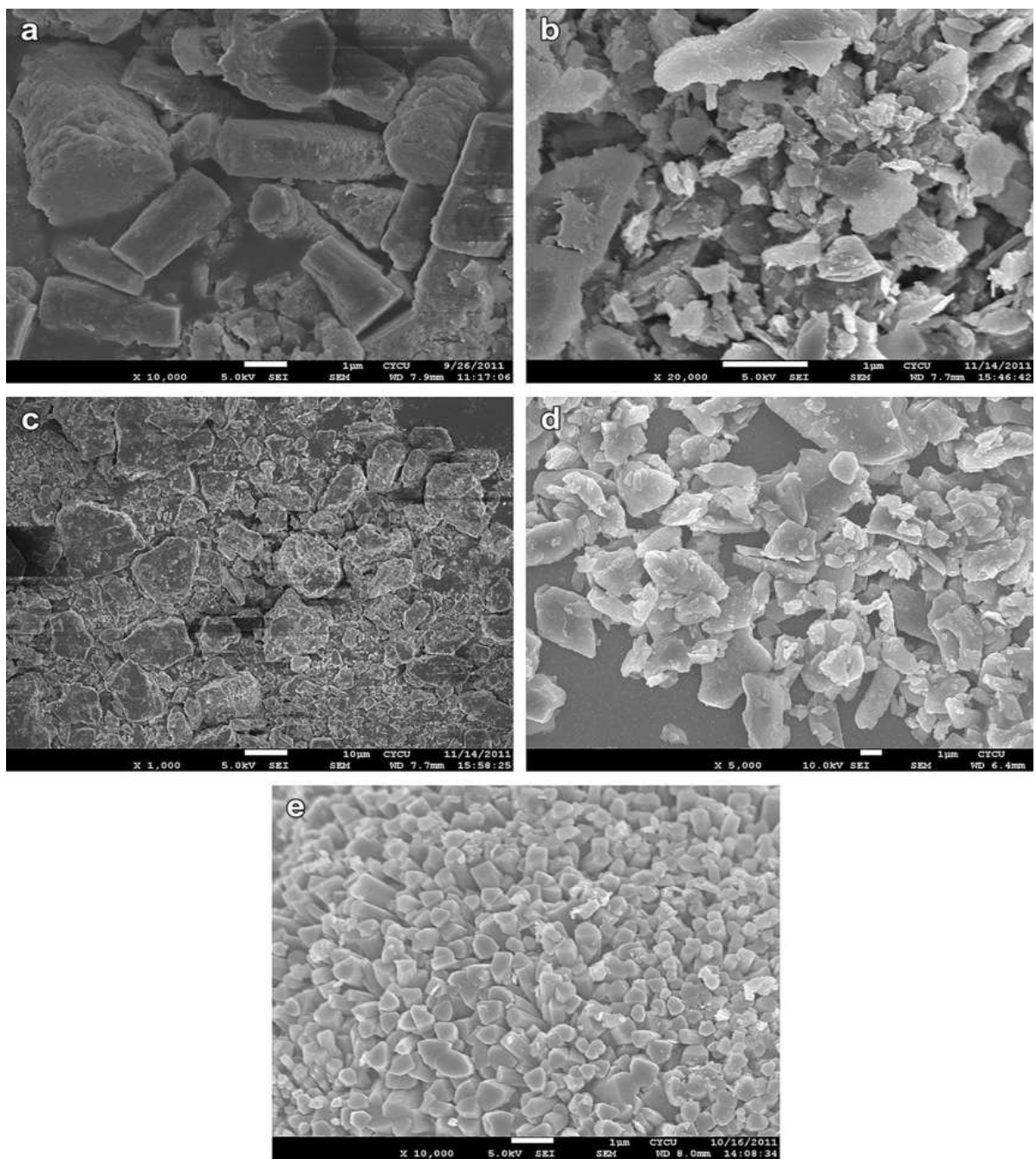


Figura 1.21. FESEM de polvos de $\text{Al}(\text{OH})_3$, (a) polvos comerciales de 5 μm , (b) fracción superior a 5 μm molida 24 h, (c) fracción inferior a 5 μm molida 24 h, (d) polvos comerciales de 0.5 μm , (e) superficie de los polvos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ después de la reacción [96].

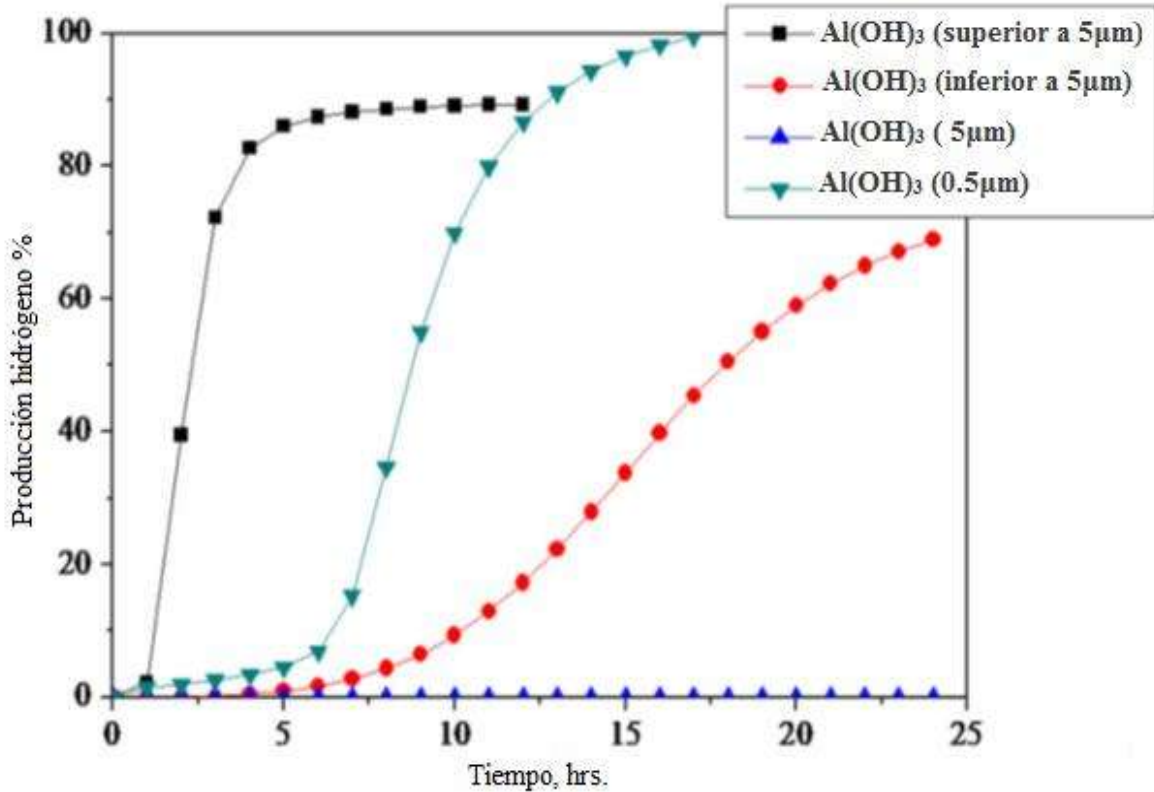


Figura 1.22. Efecto de diferentes tamaño de polvo comerciales de Al (OH)₃ sobre la generación de hidrógeno (H₂) en el sistema de Al/H₂O [96].

Huang y colaboradores [97], prepararon el compuesto de aluminio/grafito utilizando el proceso de molienda de bolas para mejorar la reactividad del aluminio. El grafito y el aluminio laminado en partículas fueron los materiales iniciales y agregando 2% en peso de NaCl como agente asistente para el aumento en la generación de hidrógeno, todo esto combinado y variando la cantidad de grafito en la reacción. Se puede observar que la producción de hidrógeno es muy favorable en comparación al hecho de no agregar grafito (Figura 1.23). La Figura 1.24, mostró que las partículas de Al están cubiertas por grafito para formar una estructura conocida como core-shell (núcleo-coraza). De tal forma que, el compuesto de grafito y aluminio, mostró una reactividad pronunciada con agua del grifo para generar hidrógeno, mientras que el Al por sí solo no reacciona con el agua.

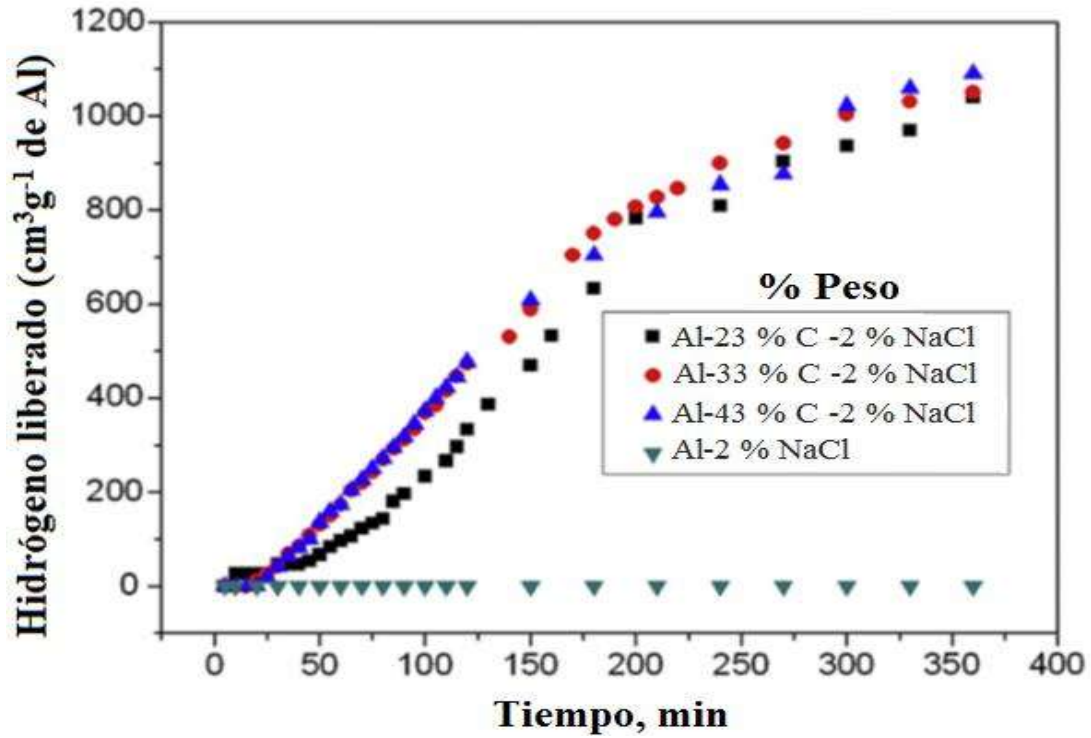


Figura 1.23. Volumen de hidrógeno (H_2) de materiales compuestos de Al/grafito que contienen diferentes cantidades de grafito con un tiempo de molienda de 15 h. Y una temperatura de reacción de $45^\circ C$ [97].

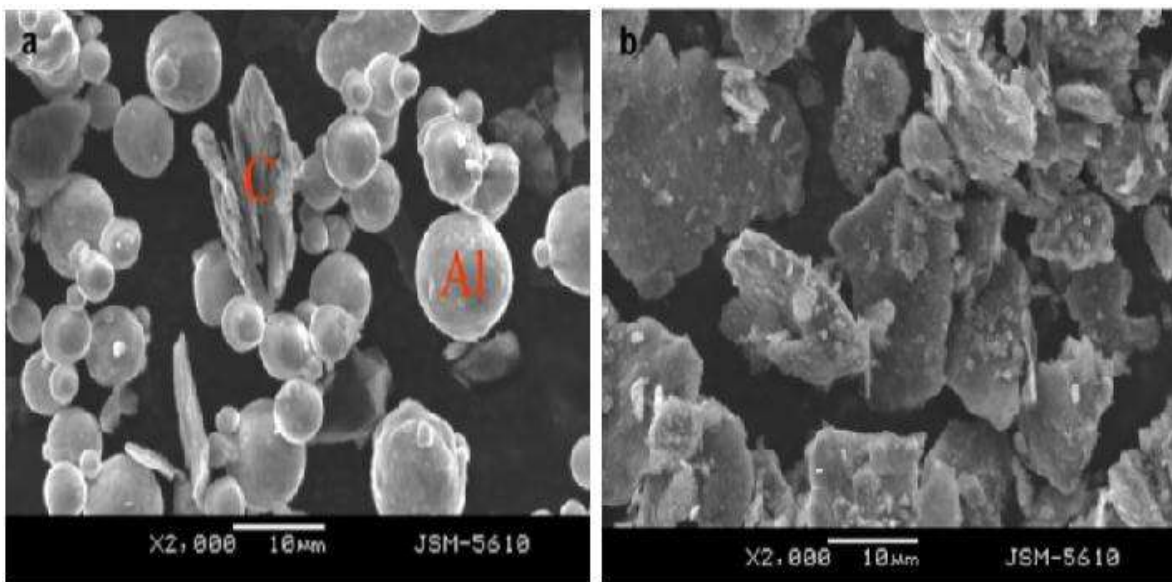


Figura 1.24. Micrografías SEM de Al, 23% C y 2% NaCl (a) antes de la molienda (b) después de la molienda por 15 h [97].

La presencia de grafito podría bajar la temperatura de la reacción para obtener hidrógeno por debajo de 45°C. El aumento de la temperatura de reacción podría aumentar la velocidad y la producción máxima de hidrógeno (Figura 1.25). El Al se obtuvo cuando la temperatura de reacción se aumentó a 75°C y se prolongó el tiempo de molienda, también podría mejorar la reactividad de la hidrólisis del Al en el material compuesto, en particular a una temperatura relativamente baja. Los resultados de DRX (Figura 1.26) identificaron que los subproductos de la hidrólisis son bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y bohemita (AlOOH), la permanencia del grafito (C) nos indica que una parte no tomó lugar en la reacción; de igual manera en el patrón de difracción se observan picos de Al, lo que nos indica que no todas las partículas de aluminio pudieron reaccionar con el agua para la producción de hidrógeno (Figura 1.25).

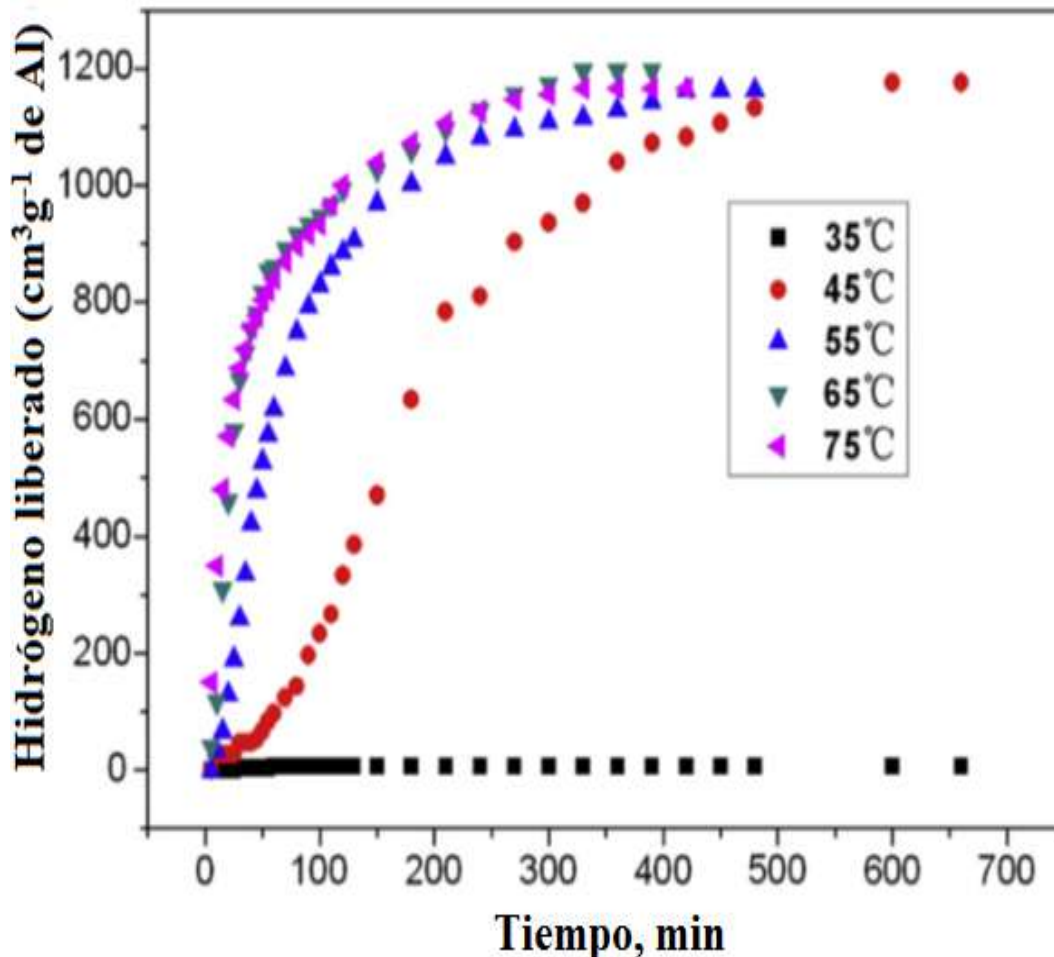


Figura 1.25. Volumen de hidrógeno (H_2) con Al, 23% C, 2% NaCl en peso. Muestras a diferentes temperaturas de reacción [97].

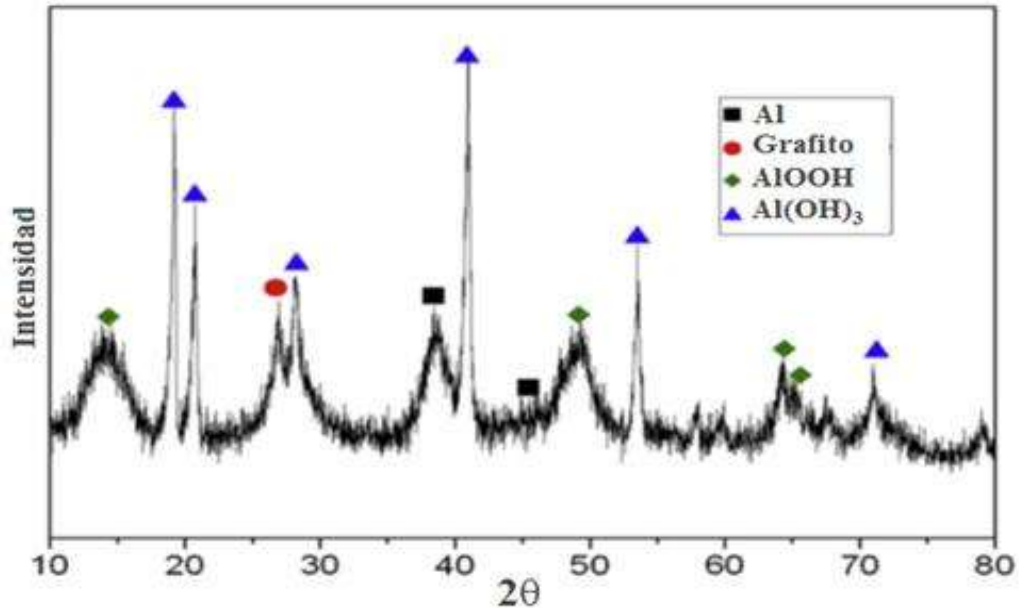


Figura 1.26. Patrón de difracción de subproductos de la hidrólisis del compuesto que contiene 23% grafito [97].

Chen y colaboradores [98], investigaron los parámetros de reacción para la generación de hidrógeno en la preparación de aleaciones con base aluminio, para esto utilizaron el proceso de molienda mecánica de bolas donde mezclaron el aluminio, CaO y sales para preparar materiales con base aluminio. Con la finalidad de obtener una mayor producción de hidrógeno utilizaron tiempos de molienda de 0.5, 1 y 2 h (Figura 1.27).

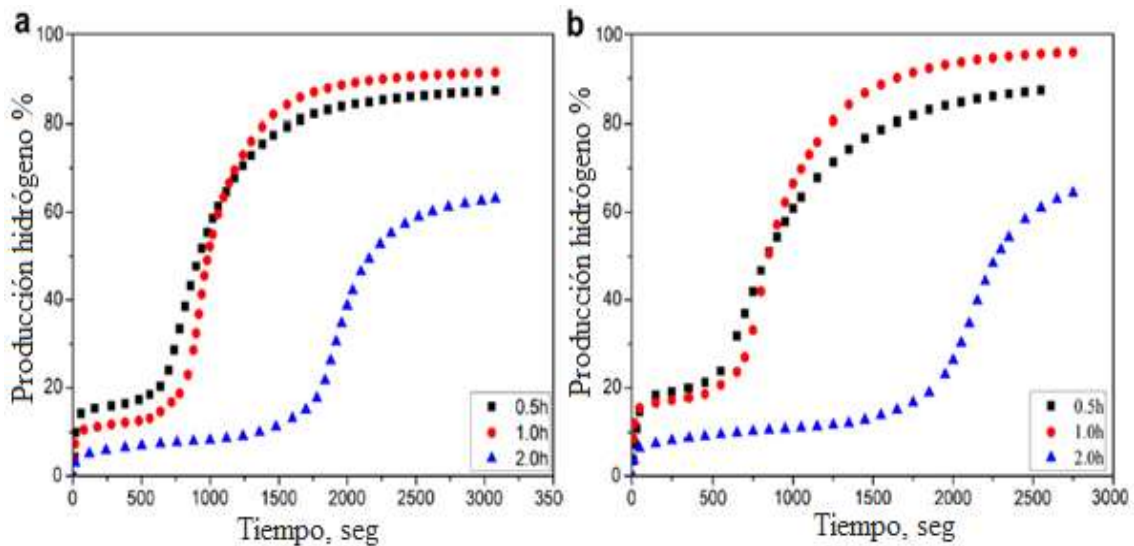


Figura 1.27. Generación de hidrógeno (H_2) para materiales con base Al(a) Al-30% CaO-5% y NaCl; (b) Al-40% CaO-5% y NaCl a diferentes tiempo de molienda [98].

Al aumentar el tiempo de molienda se redujo el tamaño de partícula y el tamaño de cristal del aluminio (Figura 1.28), con esto se logró un aumento en el área superficial lo que mejoró la activación de la reacción. Un tiempo de molienda largo, 7 horas provocaron aglomeración de partículas y además provocó la oxidación del aluminio y disminuyó la producción de hidrógeno. También se llegó a la conclusión de que el CaO puede favorecer la formación de iones OH^- para la reacción de hidrólisis y esto mejoró la generación de hidrógeno, esto se puede observar en la Figura 1.29 donde nos indica que con contenidos de 15% de CaO la producción de hidrógeno es del 26% arriba de los 5,000 segundos. Pero cuando el contenido de CaO incrementa a 30%, la producción de hidrógeno obtenido es de 76%, y el tiempo de inducción de la reacción se reduce aproximadamente 1,500 segundos. Si se incrementa a 35% de CaO se obtiene un 86.7% en la generación de hidrógeno y con un tiempo de 3,000 segundos.

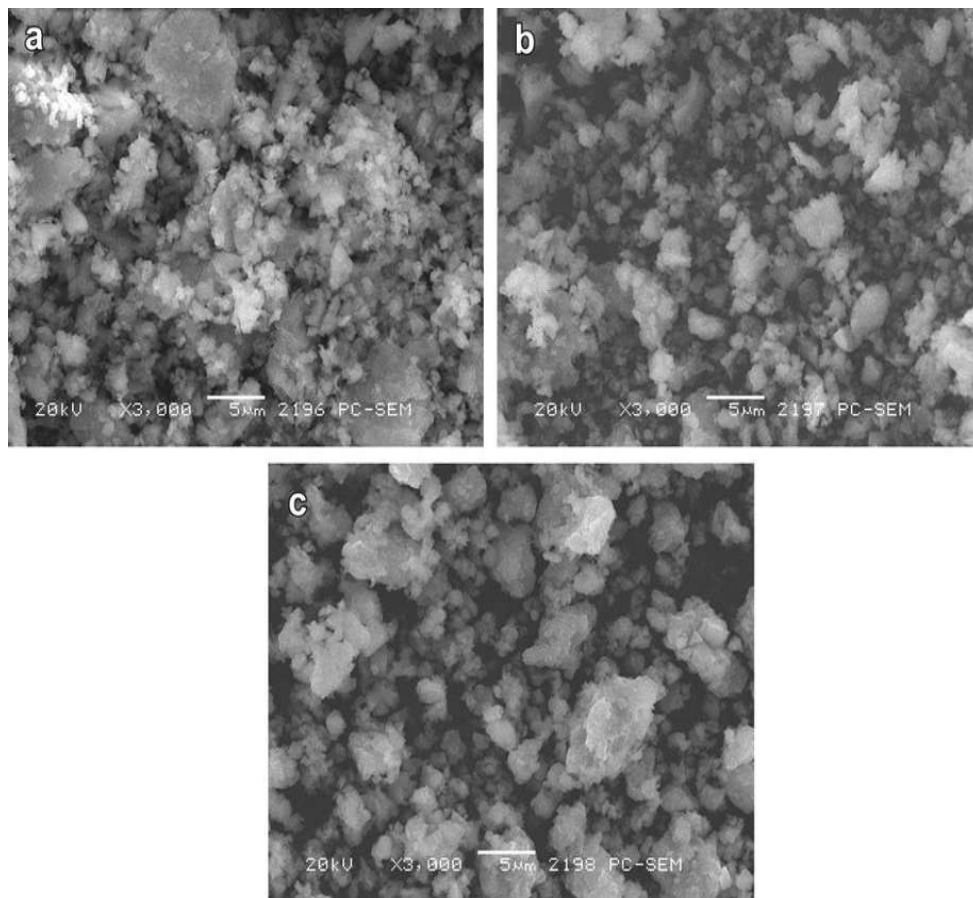


Figura 1.28. Imagen de SEM con una composición de Al-40%, CaO-5% y NaCl molida con tiempos de (a) 0.5 h, (b) 1 h y (c) 2 h [98].

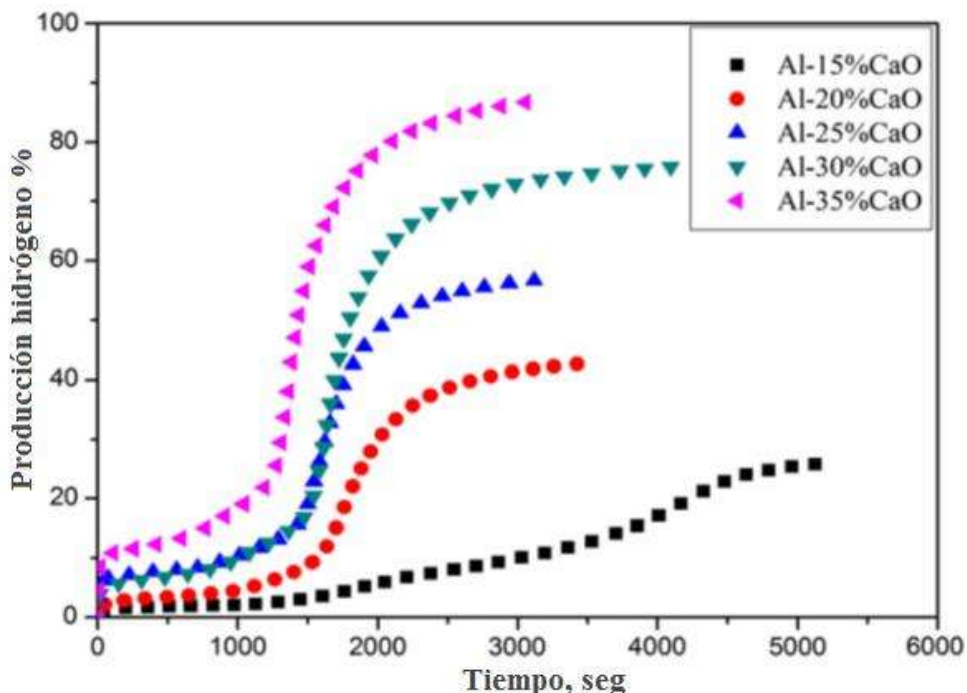


Figura 1.29. Curvas de generación de hidrógeno (H₂) para los materiales base Al y con diferentes contenidos de CaO [98].

En vista de los resultados observados con la mezcla de Al-CaO, se adicionó NaCl durante el proceso de molienda de bolas, para ver lo que sucedía con la producción de hidrógeno. Las curvas de generación de hidrógeno con base aluminio y diferentes adiciones de NaCl se muestran en la Figura 1.30, cuando la adición de NaCl va en aumento, la velocidad de inducción para Al-25% CaO disminuye desde 1,500 segundos hasta 600 segundos como se muestra en la Figura 1.29. La velocidad de reacción se incrementa en gran medida y el rendimiento total de hidrógeno puede llegar al 100%. En el sistema Al-35% CaO, cuando la adición de NaCl es de 7%, la velocidad de inducción se reduce y también, obviamente, la producción total de hidrógeno alcanza el 90%. Los resultados muestran que la adición de NaCl de hecho puede incrementar la actividad de Al y es benéfico para aumentar la producción de hidrógeno y su rendimiento. Los resultados muestran que si la temperatura en el período de inducción aumenta de 10°C a 30°C, y luego disminuye con el aumento de la temperatura inicial del agua a partir de 30°C a 80°C. En el agua a 30°C, el período de inducción es el más largo y llega a alrededor de 600 seg. A medida que la temperatura inicial del agua aumenta a 80°C, el período de inducción se reduce casi a 0 seg. El rendimiento máximo de hidrógeno se obtuvo con a una temperatura de 30°C (Figura 1.31).

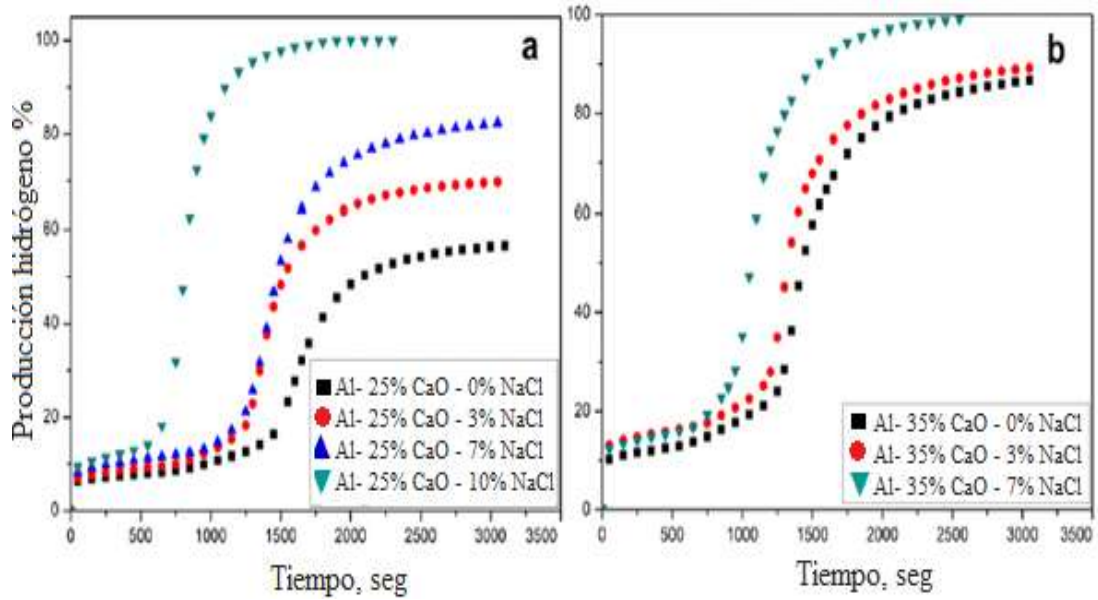


Figura 1.30. Curvas de generación de hidrógeno (H_2) para el material base Al y con diferente contenidos de NaCl [98].

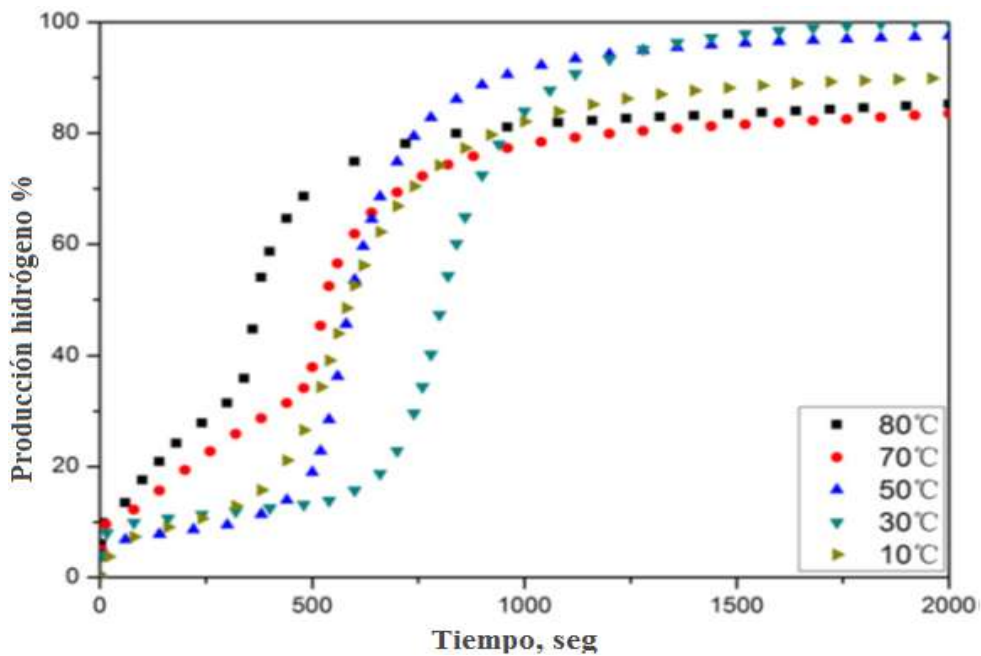


Figura 1.31. Curvas de generación de hidrógeno (H_2) para un compuesto de Al-25% CaO-10% y NaCl, al reaccionar con agua pura a diferente temperatura [34].

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En la Figura 2.1 se observa un diagrama que muestra los pasos experimentales que se llevaron a cabo en el presente trabajo. Primeramente, se pesaron y molieron los metales a diferentes tiempos para producir los intermetálicos. Una vez obtenidos los intermetálicos se realizó la reacción entre los productos sintetizados y los diferentes tipos de aguas, así mismo, agregando aditivos como (CaO y NaCl), estos experimentos se dejaron a diferentes tiempos, mientras tanto se estuvo evaluando la generación de hidrógeno. Finalmente, se dejaron secar las muestras para obtener los productos sólidos de la reacción y poder llevar a cabo la caracterización correspondiente.

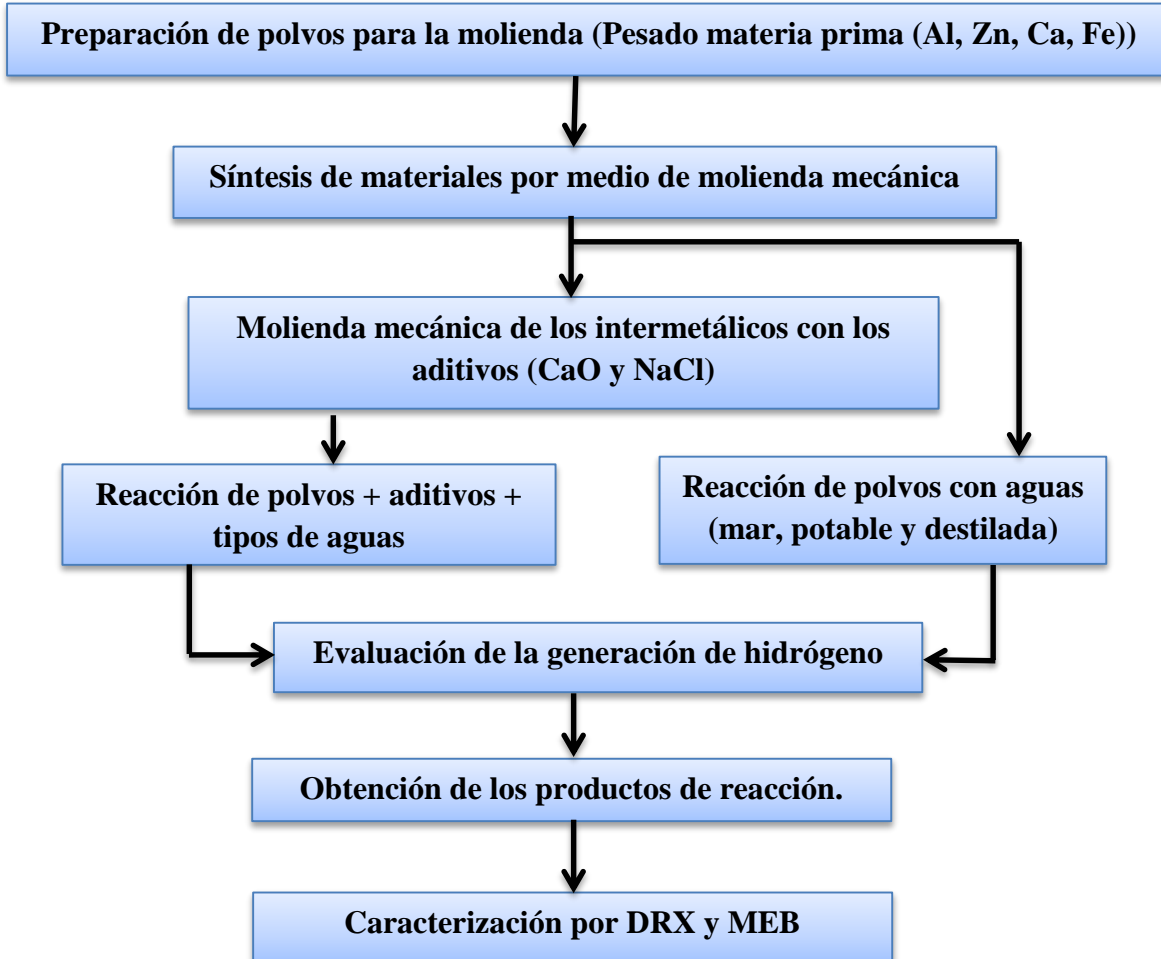


Figura 2.1. Diagrama de flujo experimental.

2.1. PREPARACIÓN DE POLVOS PARA LA MOLIENDA (PESADO MATERIA PRIMA (Al, Zn, Ca, Fe)).

Esta etapa consiste en la adquisición de la materia prima (Al, Ca, Zn y Fe), cada uno de ellos con un alto grado de pureza de (98-99%), se prepararon mezclas binarias. Una relación en peso de 4:1 teniendo en cuenta que el material en una mayor proporción es el aluminio y en cantidades menores los otros metales.

2.2. SÍNTESIS DE MATERIALES POR MEDIO DE MOLIENDA MECÁNICA.

Una vez pesada la materia prima (Al, Ca, Zn y Fe), se llevó a cabo el proceso de síntesis por medio de molienda mecánica, la cual se hizo en un molino de bolas de alta energía SPEX 8000M (Figura 2.2). Los medios de molienda empleados fueron viales de acero endurecido y bolas de 1.27cm de diámetro cada una, del mismo material con un peso de 8.40 gr. Este molino es de tipo vibratorio en donde el vial se coloca en un brazo cuyo movimiento es vibratorio y en forma de ocho. La Tabla 2.1, muestra las condiciones con las cuales se prepararon los materiales para sintetizarlos.

Tabla 2.1. Condiciones para la síntesis de los compuestos.

Compuesto	Cantidad (gramos)	Tiempo molienda (horas)
Al-Ca	2.4-0.6	0.5, 6, 9
Al-Zn	2.4-0.6	0.5, 6, 9
Al-Fe	2.4-0.6	0.5, 6, 9, 12

En todas las muestras se utilizaron 3 g en total de material en forma de polvo durante la molienda. El único parámetro de molienda mecánica que se varía fue el tiempo como se mencionó en la Tabla 2.1. Cabe señalar que el tiempo de 12 horas se le dio solamente al compuesto Al-Fe, el cual se observó que requería más tiempo para la formación del intermetálico. También se hicieron moliendas de 30 minutos esto con la finalidad de homogenizar los compuestos sintetizados con los aditivos (CaO y NaCl), estos se agregaron en cantidades muy pequeñas (0.7 gramos) y los compuestos (0.28 gramos).

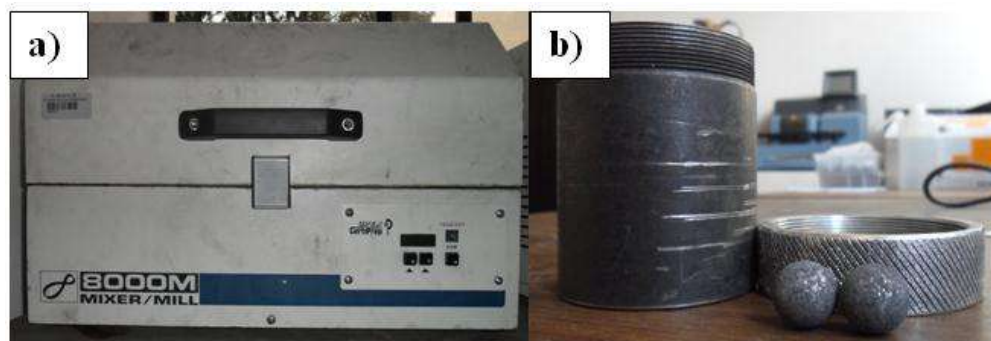


Figura 2.2. a) Molino de bolas SPEX 8000M, b) Vial y bolas de acero endurecido.

2.3. REACCIÓN DE LOS COMPUESTOS Y SU EVALUACIÓN EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.

Los experimentos realizados se presentan en la tabla 2.2. La figura 2.3 muestra el arreglo experimental utilizado construido con la ayuda de un matraz de destilación (2), Erlenmeyer y otros materiales los cuales se unieron con silicón, esto con la finalidad de que no hubiera fugas del gas de hidrógeno, el cual liberó la reacción dentro del matraz Erlenmeyer Kitasato (1). Después de que la reacción se llevó a cabo, el hidrógeno liberado se alojó dentro del matraz de destilación, esto hizo que el agua dentro de este matraz se desalojará y se depositará en una probeta graduada de 250 ml.

Todos los experimentos se observaron detenidamente con el propósito de evaluar la velocidad y cantidad de hidrógeno liberada. Se realizó además, una revisión periódica de las uniones selladas con silicón, con la finalidad de prevenir fugas y el escape del gas H_2 . El procedimiento se llevó a cabo con estopa y jabón disuelto en agua, el cual se colocó en las juntas. El burbujeo del jabón indicaba la presencia de fugas, las cuales se reportaban antes de continuar con los experimentos.

Tabla 2.2. Experimentos realizados con materiales y aditivos agregados para medir la generación de hidrógeno.

Experimento	Compuesto + aditivo		Tipo de agua (8ml)
	(0.28g)	(0.7g)	
1	Al-Ca		Destilada
2	Al-Ca		Grifo
3	Al-Ca		Mar
4	Al-Zn		Destilada
5	Al-Zn		Grifo
6	Al-Zn		Mar
7	Al-Fe		Destilada
8	Al-Fe		Grifo
9	Al-Fe		Mar
10	Al-Ca + CaO		Mar
11	Al-Ca + NaCl		Mar
12	Al-Zn + CaO		Mar
13	Al-Zn + NaCl		Mar
14	Al-Fe + CaO		Mar
15	Al-Fe + NaCl		Mar
16	Al-Ca + NaCl		Destilada

Para llevar a cabo la reacción de generación de hidrógeno, se evaluaron, los parámetros siguientes: el tiempo de molienda mecánica (h) para la activación química de los polvos de partida, tipo de agua (destilada, mar y potable), se varió el pH de las soluciones, con diferentes sustancias, CaO y NaCl. También se evaluaron los siguientes parámetros: el tiempo de inducción, que consiste en el primer instante (seg, min) en que ocurre la reacción, entre los polvos activados y el agua generando hidrógeno, la velocidad a la que el hidrógeno es generado y la cantidad total de hidrógeno generado por gramo de material. Para la medición del hidrógeno liberado se utilizó el método de medición por desplazamiento el cual se muestra en la Figura 2.3 y que consiste de:

- 1) Un matraz Erlenmeyer Kitasato de una capacidad de 50 ml perfectamente sellado en donde se depositaron los compuestos en polvo, con una jeringa de 10 ml. Se introdujo el agua que se empleó en cada experimento. Todo esto se mezcló y entonces se llevó a cabo la reacción para la generación de hidrógeno una vez que se introduce el agua en el matraz.
- 2) Un matraz de destilación lleno de agua a temperatura ambiente, en el cual se acumuló el hidrógeno liberado y comenzó el desplazamiento de agua por el hidrógeno, además, de tener la función de condensar el vapor de agua que llevó la manguera como resultado del incremento de la temperatura durante la reacción.
- 3) Una probeta graduada de 250 ml, en la cual, se desplazó el agua y donde se llevó a cabo la medición del hidrógeno generado por medio del desplazamiento que éste ejerce sobre el agua hasta llenar la probeta.

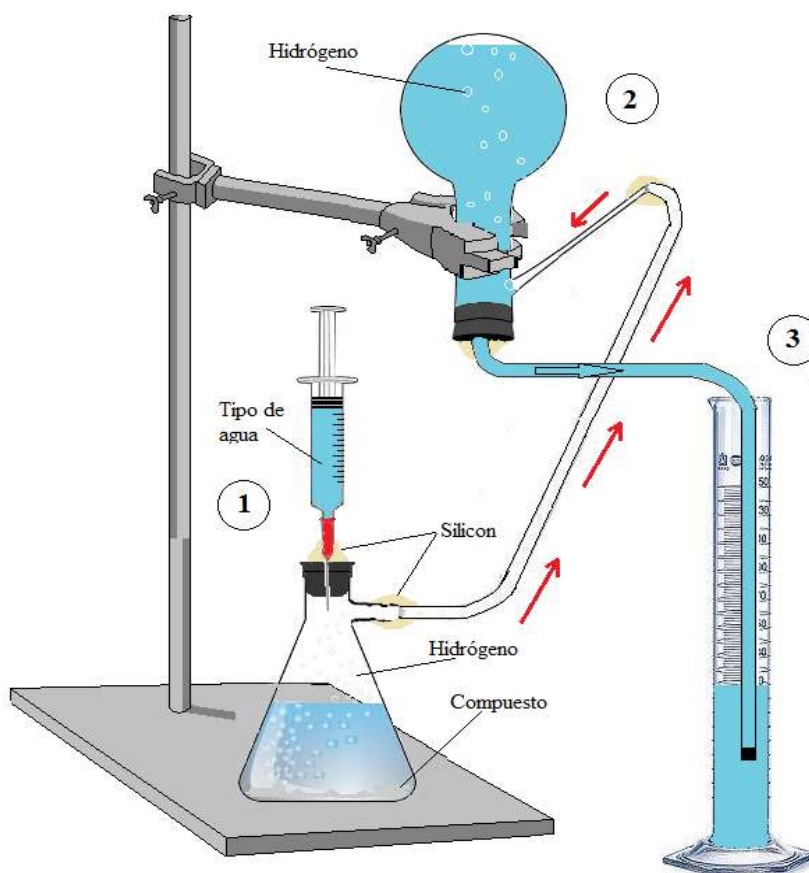


Figura 2.3 Método de medición por desplazamiento.

La cantidad total de hidrógeno liberada por cada uno de los experimentos realizados, se empleó el mismo dispositivo (Figura 2.3) y la cantidad de material se determinó por medio de la ecuación (2.2), partiendo del conocimiento de que 1g de aluminio puede liberar 1.36 litros de hidrógeno. Además, se estableció un volumen de 250 ml de hidrógeno (que es la capacidad aproximada de los dos matraces) y el de la probeta, como base de cálculo y de esta forma se determinó el peso necesario del compuesto para liberar dicha cantidad de hidrógeno. El mismo método de medición por desplazamiento, para la mezcla de los compuestos con adiciones de CaO y NaCl.

$$m_I = \frac{V_I}{m_{Al} * V_{H_0}} \quad (2.1)$$

Donde

m_I = Cantidad de compuesto necesario para liberar 250 ml de H₂ (g).

V_I = Volumen total de los dos matraces (250 ml).

m_{Al} = Cantidad de aluminio presente en 1g del compuesto (g).

V_{H_0} = Volumen de hidrógeno teórico liberado empleando 1g de Al puro (ml).

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN.

Una vez terminada la reacción para la generación de hidrógeno, en todas las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente, hasta quedar únicamente los productos sólidos de la reacción, para caracterizarlos posteriormente, esto se hizo mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) para de este modo determinar los productos generados (fases presentes, tamaño de grano y composición química).

2.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La caracterización por DRX se efectuó en un difractómetro de marca SIEMENS D5000 (Figura 2.4), que trabaja con una radiación K α de Cu. Para un rango angular de 20-80° utilizando un paso de 0.02° y un tiempo por paso de 2 segundos. Se empleó un tubo de cobre para la generación de rayos X cuya longitud de onda es de 1.5406 Å, y los polvos se dejaron

en un porta muestras de cavidad convencional hecho a base de vidrio. Los resultados fueron evaluados utilizando el programa EVA y el programa MATCH versión DEMO.

En este equipo se colocaron los primeros tres compuestos (Al-Ca, Al-Zn y Al-Fe), los cuales fueron molidos a diferentes tiempos (Tabla 2.1) y en donde se observó si el tiempo de molienda fue el necesario para crear los intermetálicos. Si los intermetálicos no se habían formado a los primeros tiempos se les dio mayor tiempo de molienda como en el caso de Al-Fe que se le dio un tiempo de molienda de 12 horas, todo esto se analizó y se explican en el capítulo de resultados. Los productos de la reacción para la generación de hidrógeno se dejaron secar completamente, para evaluar la fase o fases existentes y corroborar de esta forma la reacción que tuvo lugar.



Figura 2.4. Difractómetro de Rayos X Siemens D5000.

2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó para observar el tamaño y morfología de los polvos de inicio y realizar un análisis químico para asegurar que solo los elementos de interés estén presentes. Los productos de la reacción, una vez secos, también se analizaron por esta técnica para observar la morfología particular y el comportamiento estructural de los materiales. La preparación de las muestras en los polvos molidos se realizó

colocando una cantidad de polvo en cinta de carbono, para evitar que las partículas se desprendan dentro del microscopio y principalmente asegurar la conductividad entre las mismas y el portamuestras, cuya geometría es cilíndrica y se introduce hasta la zona de observación después de someterse a una cámara de prevacío en el microscopio. Para caracterizar los polvos producto de la reacción fue necesario llevar a cabo un metalizado de cobre sobre las muestras ya que los productos fueron materiales no conductores y esto es un impedimento para realizar su clara observación. El tiempo de metalizado fue de 30 minutos.

En la Figura 2.5, se muestra el microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL 6400, el cual tiene un filamento de emisión termoiónica que se mantiene bajo una operación de 15 KeV. Este microscopio cuenta con un detector de EDS para efectuar un análisis químico puntual cuya sensibilidad es de alrededor de 1000 ppm.



Figura 2.5 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400.

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se analizó y se discutieron los resultados arrojados por los experimentos realizados. Todos estos se revisaron detalladamente en su momento con la ayuda de los equipos de difracción de rayos X (DRX) y con el microscopio electrónico de barrido. (MEB).

3.1 CARACTERIZACIÓN POR DRX Y MEB DE LOS POLVOS OBTENIDOS POR ALEADO MECÁNICO.

La primera parte de este proyecto consistió en obtener las aleaciones intermetálicas a partir de metalurgia de polvos empleando la técnica de aleado mecánico y partiendo de polvos elementales. La Figura 3.1(a) muestra el difractograma obtenido para la mezcla de polvos elementales Al + Ca con un tiempo mínimo de molienda mecánica de 30 min, efectuada únicamente para la comparación entre estos patrones y las muestras molidas. En este patrón (Figura 3.1a) puede notarse la estructura del aluminio la cual es FCC con un parámetro de red de 0.405 nm, además, también puede identificarse la estructura FCC del calcio con un parámetro de red de 0.558 nm. Como se comentó las relaciones peso utilizadas fueron de Al-Ca20% peso.

Después de 6 horas de molienda se puede constatar de la Figura 3.1 (b), la formación del intermetálico Al_4Ca , así como la presencia de aluminio. Es importante señalar que, en el diagrama de fases para la composición 20% peso antes señalada, se obtiene una mezcla de fases, que es justo el objetivo de las aleaciones mecánicas, ya que se está trabajando con los tres materiales en la parte rica de aluminio esperando se formen dos fases una intermetálica y la otra una solución sólida de aluminio. El propósito de tener esta mezcla es reducir los tiempos de activación ya que, para el caso del aluminio puro, son altos y las eficiencias de generación de hidrógeno son bajas. Así que, con la mezcla de ambas fases, se espera que el propio intermetálico sirva de compuesto para la activación del proceso generando más rápido el H_2 y aumentando la generación total por la activación con la reacción del Al, dada la presencia inmediata de H_2 gas que es un buen catalizador. Esta composición de los polvos también fue molida a un tiempo mayor, con el fin de saber claramente si el material se había formado cabalmente, como logramos apreciar de la Figura 3.1 (c), los picos pertenecientes al

intermetálico Al_4Ca , se deprimen como resultado de la reducción del tamaño de cristal y el incremento de esfuerzos internos, de tal forma que el tiempo adecuado para la formación del intermetálico de calcio fue precisamente a las 6 horas de atrición mecánica.

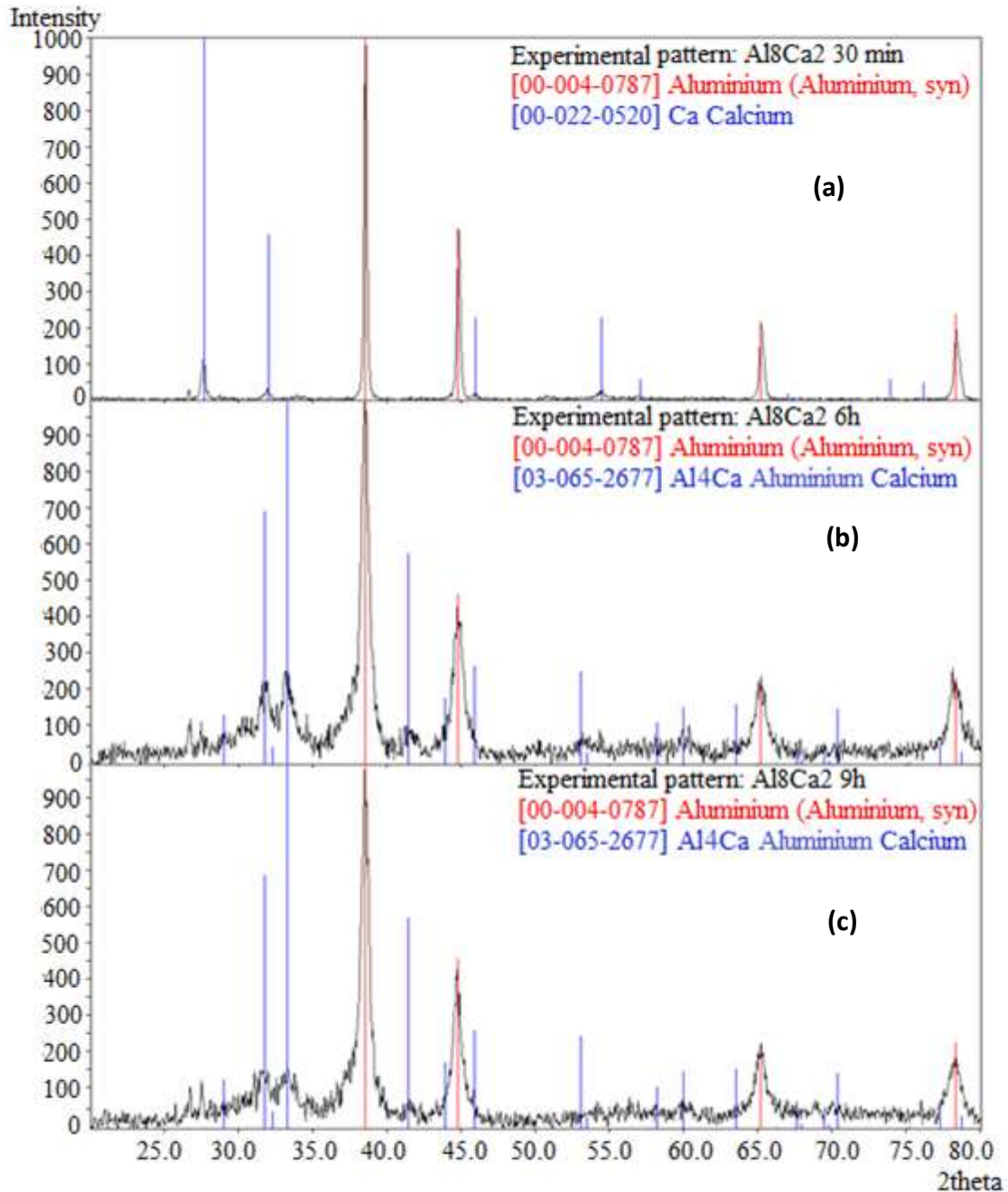


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de la mezcla Al-Ca, para tiempos de molienda de 30 min (a), 6h (b) y 9h (c).

Según el diagrama de fase (Figura 1.12) para esta relación porcentual en peso y de acuerdo a la regla de la palanca, debe haber un 20% del compuesto intermetálico y lo demás debe ser aluminio. Con el fin de conocer cuanta fase se forma a través de esta técnica que se constituye como una fuera de equilibrio y utilizando un software de cuantificación de fase, después de la molienda mecánica, tenemos aproximadamente un 40 % de intermetálico y lo demás es la solución sólida de aluminio.

La Figura 3.2, muestra los resultados obtenidos por difracción de rayos X de las muestras aleadas mecánicamente del sistema Al-Zn. Al igual que en el sistema anterior, en la Figura 3.2(a) aparecen los polvos de Al y Zn molidos únicamente por 30 min. Del diagrama de fase (Figura 1.11) se puede observar que, en este sistema, existe una mezcla de soluciones sólidas de ambos elementos. Según el diagrama de fase para la composición de Al-Zn 20% peso, se tiene una proporción de fase de 20% Zn y 80% Al. Los patrones de rayos X, de las Figuras 3.2 (b) y 3.2(c), ilustran el mismo comportamiento, es decir, la presencia de ambas soluciones sólidas de Al y Zn. Este sistema se empleó para compararlo con los otros dos sistemas en cuanto a sí, el intermetálico funciona efectivamente como un agente activador del proceso. Puede también notarse que para 9 horas de molienda se presenta una ligera reducción en los picos y ensanchamiento de los mismos por causa de la reducción en el tamaño de cristal y esfuerzos internos originados por la presencia de defectos cristalinos que se acumulan en la medida que la energía mecánica es suministrada. En este caso, la estructura hexagonal del zinc presenta un parámetro de red de 0.266 nm, difiriendo de la del aluminio FCC. De acuerdo a las estimaciones en la proporción de fases calculadas a partir de un software de cuantificación de fases, existen en el difractograma de 6 horas una proporción de 20 % de zinc y el resto de aluminio, la cual difiere del formulado inicialmente debido a que este proceso incrementa la solubilidad de las fases.

Finalmente, para el sistema Al-Fe, se pueden apreciar en la Figura 3.3 los resultados de difracción de rayos X (DRX), para los diferentes tiempos de molienda. La Figura 3.3(a) muestra el patrón de DRX correspondiente a 30 min, de las muestras anteriores como se puede constatar una mezcla de Al y Fe es obtenida, este último cuya estructura es BCC con un parámetro de red de 0.287 nm.

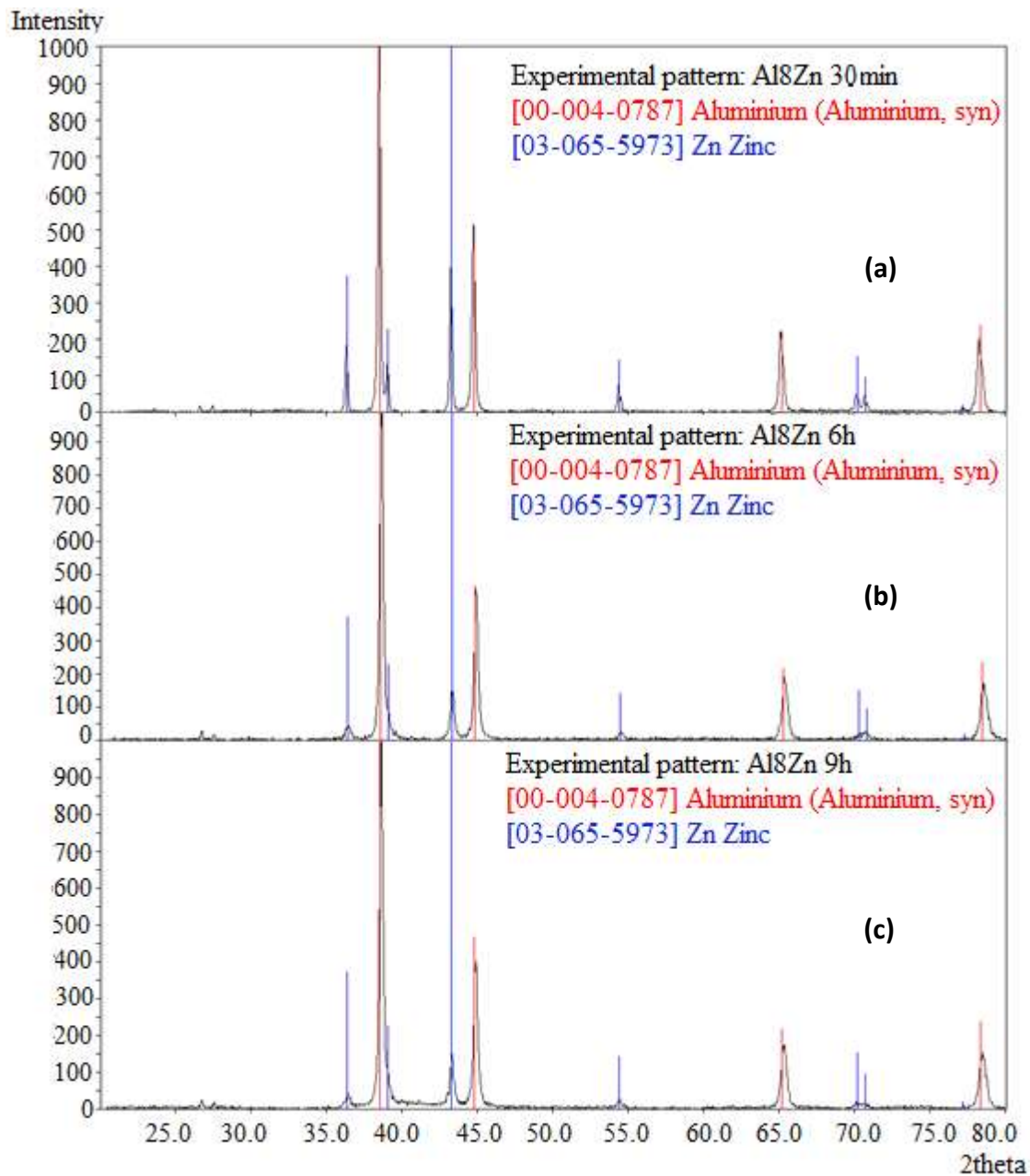


Figura 3.2. Patrón de difracción del compuesto Al-Zn, para tiempos de 30 min (a), 6h (b) y 9h (c).

Como en este caso los picos de difracción se encuentran muy cercanos a los del compuesto intermetálico esperado y los elementos individuales, para entender la formación del compuesto hay que dirigir la observación hacia algunos detalles del patrón de DRX. Por ejemplo, se puede notar a las 6 horas del proceso (Figura 3.3b) como la reflexión arriba indicada para el Al, se deprime progresivamente con el tiempo de molienda, además, el pico de difracción marcado para el hierro se ensancha progresivamente también con el tiempo de molienda, todos

los picos del patrón de difracción del hierro se recorren, aunque ligeramente, hacia ángulos menores, lo que indica un cambio estructural en el material, además se debe observar hacia ángulos menores de la posición de estos picos la presencia de nuevos picos de baja intensidad que coinciden con los planos de la tarjeta del material intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. La mejor presencia del intermetálico se presenta cuando los polvos se han molido por 9 horas (Figura 3.3c), mientras que para 12 horas (Figura 3.3d) algunos de los picos ya se han deprimido por el efecto de la reducción en el tamaño de cristal y la incorporación de defectos cristalinos causando esfuerzos internos en el material. La presencia entonces del intermetálico mencionado y el pico de aluminio como una solución sólida, es justamente lo que se esperaba de la molienda de este sistema Al-Fe. De acuerdo al diagrama de fase presente en la Figura 1.10, se puede medir mediante la regla de la palanca que para un 80% peso de Al, existe una proporción de fase de 20 %, mientras que, al estimar la proporción en forma directa a través de un programa de cuantificación de fase, indica que se presenta un 20 % de fase intermetálica siendo el resto la solución sólida de Al.

De estos resultados, se puede concluir que las fases esperadas se obtuvieron para todos los sistemas de aleación a partir de polvos elementales usando aleado mecánico. Esta técnica además de la fabricación de la aleación, nos permite contar con un tamaño de cristal pequeño y por tanto una gran cantidad de superficie de frontera, lo que se espera ayude en el proceso de reacción. También, en este proceso, la incorporación de defectos cristalinos por el suministro de la energía ayuda a obtener polvos activados en los que existen más espacios para la difusión. En este sentido, los objetivos se han alcanzado entonces para esta parte experimental. Además, de las características nanoestructurales para la reacción entre los polvos de reacción y el agua, es importante hacer notar el tamaño distribución de tamaño y aglomeración de los polvos obtenidos en el proceso de molienda mecánica, es decir, observar ahora la microestructura y la morfología de los polvos obtenidos después de la aleación mecánica. Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), es una técnica específica para estos análisis.

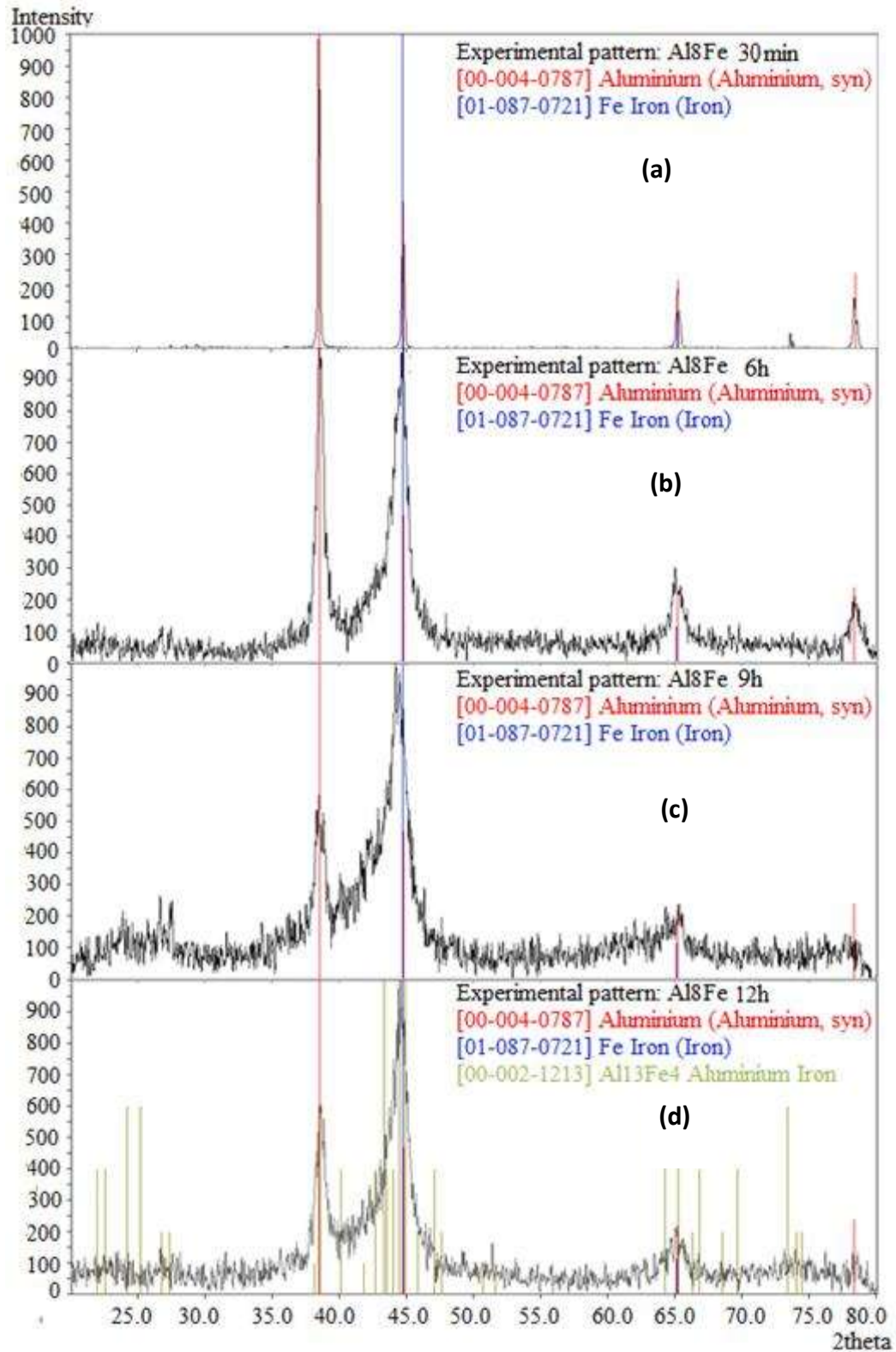


Figura 3.3. Patrón de difracción del compuesto Al-Fe, para tiempos de 30 min (a), 6 h (b), 9 h (c) y 12 h (d).

La Figura 3.4, muestra las imágenes representativas de microscopía electrónica de barrido de los polvos obtenidos para cada sistema de aleación, muestra la micrografía (a) para el sistema Al-Ca, la micrografía (b), para los polvos del sistema Al-Zn y finalmente, la micrografía (c) para los polvos del sistema Al-Fe. Como se podrá apreciar algunos aspectos estructurales varían entre las tres muestras, las micrografías (a) y (c) corresponden a polvos de materiales intermetálicos y uno podría esperar que estos presenten un tamaño promedio de partícula menor en comparación a las muestras del sistema Al-Zn (micrografía b). Se observa en las micrografías antes mencionadas que las partículas de este último sistema son las de mayor tamaño.

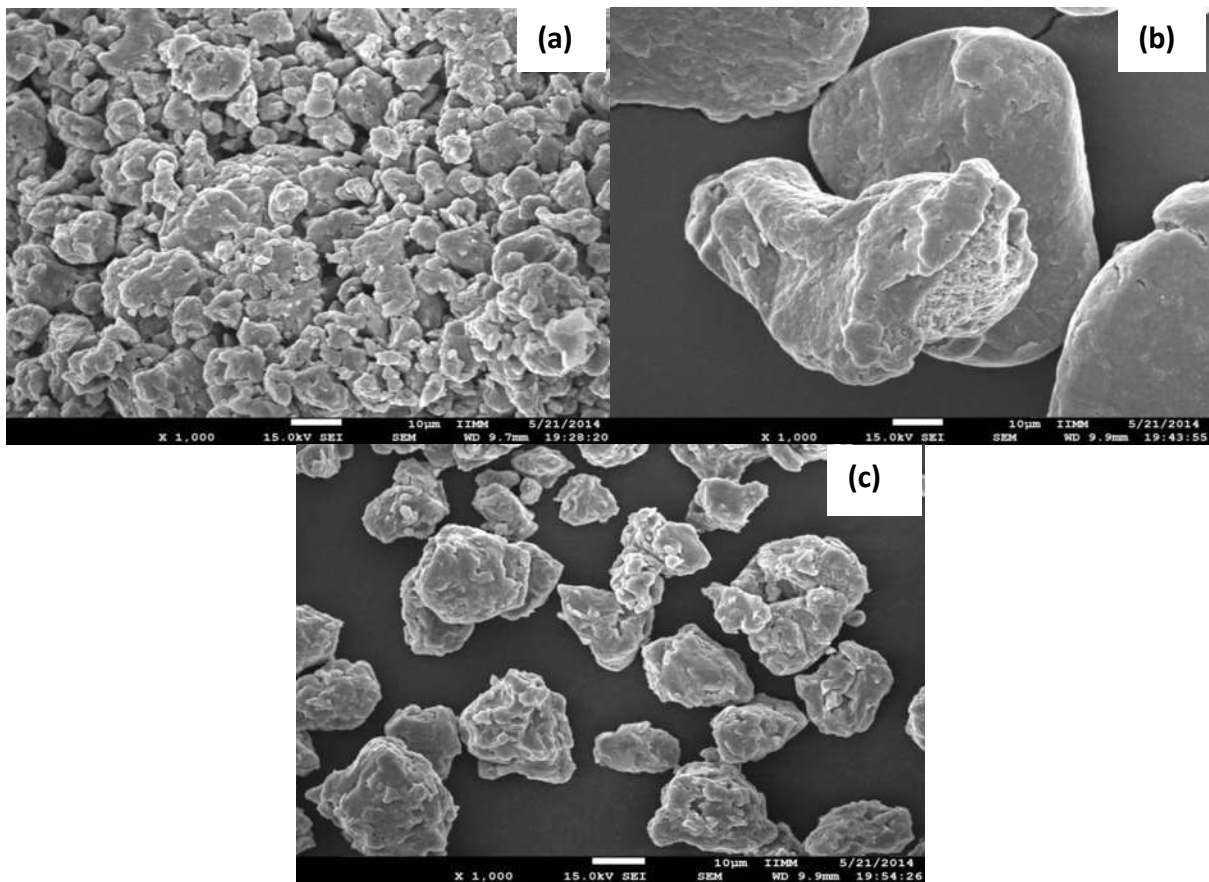


Figura 3.4. Micrografías a 1,000 X de los compuestos, después de molienda mecánica, Al-Ca (a), Al-Zn (b), Al-Fe (c).

Se podría esperar que, al contar con una mayor área superficial en los polvos intermetálicos, la reacción de oxidación del aluminio para liberar hidrógeno debe proceder. Como se aprecia, los

polvos del Al-Ca presentan un tamaño de partícula aún menor en comparación con los polvos del intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, lo que sugiere una mejor disposición para la reacción. Otra característica que se debe de comentar es que en el caso del Al_4Ca , los polvos aparecen aglomerados y aparentemente, soldados entre ellos. Esto quiere decir que, aunque su tamaño de partícula es menor en comparación al otro intermetálico, no existe un aumento en el área superficial por la unión entre partículas y esto sería reflejado en crecimiento de la reacción de oxidación.

Una de las desventajas que se puede presentar durante la molienda mecánica es en relación a que las bolas o el contenedor pueden presentar contaminación hacia los polvos por la abrasión de las bolas o el contenedor. Sin embargo, esto sucede principalmente cuando los tiempos de proceso son muy prolongados, afortunadamente en este trabajo los tiempos son relativamente cortos. Con el fin de conocer la composición química de los polvos después de la molienda fueron realizados, análisis químicos puntuales por EDS. La Figura 3.5, muestra los elementos contenidos en los polvos del sistema Al-Ca, en donde se aprecia también el Cu del soporte y el O, el calcio es un elemento que suele oxidarse fácilmente dependiendo del cuidado que se tenga, en este caso se tuvo casi nula oxidación y esto permitió lograr la aleación obteniendo el intermetálico Al_4Ca .

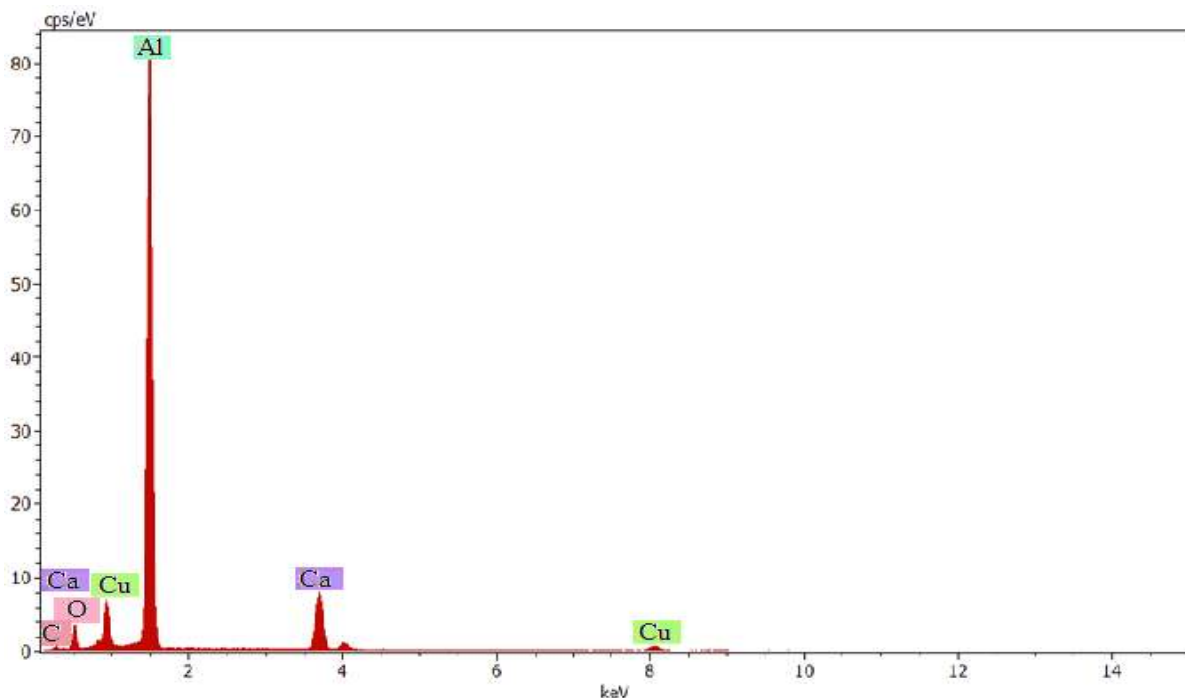


Figura 3.5. EDS del compuesto Al-Ca.

El espectro mostrado en la Figura 3.6, muestra los resultados del análisis para la aleación del sistema Al-Zn, como se puede observar, además de los elementos de interés, y se observan dos más, uno de C que es la tintura con la que se asegura la conductividad entre el portamuestras y la muestra, además de un poco de O, que aparece como resultado de una oxidación parcial en la superficie de los polvos que es justo en donde se realiza el análisis por lo que puede detectarse el O un poco más elevado. De cualquier forma, los estudios de DRX mostraron que la fases obtenidas después de la molienda mecánica fueron las soluciones sólidas de Al y Zn.

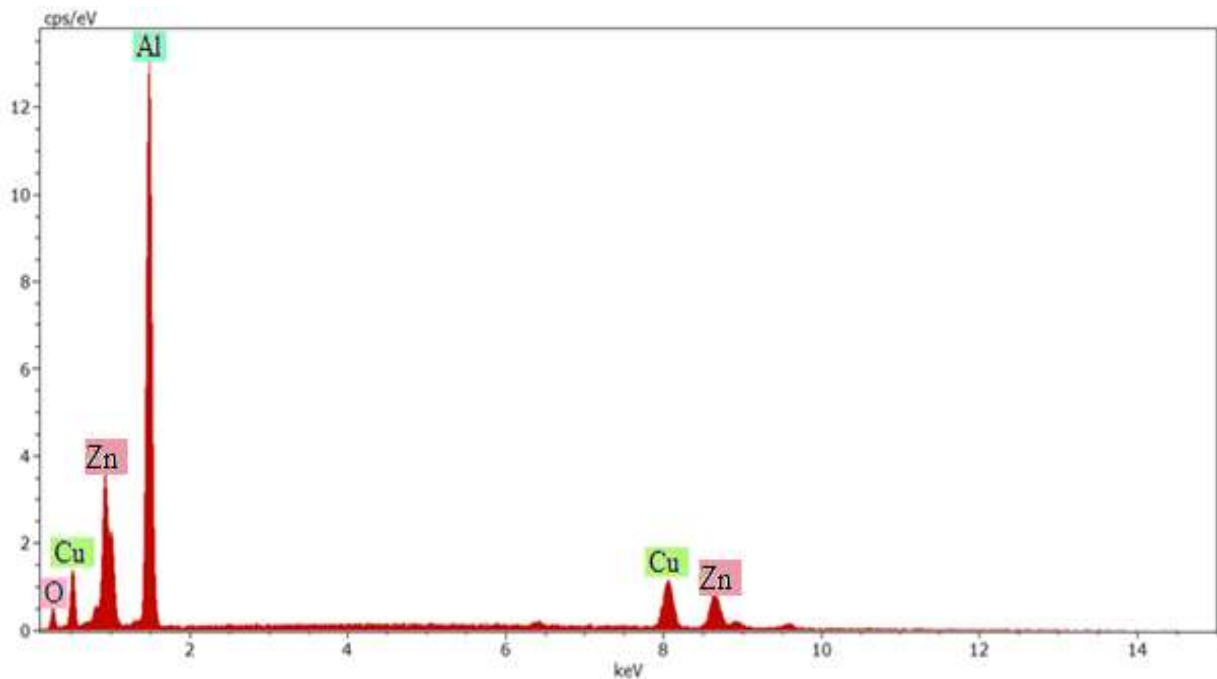


Figura 3.6. EDS del compuesto Al-Zn.

Finalmente, el espectro que se muestra en la figura 3.7, ilustra los resultados del análisis químico para el sistema Al-Fe. En donde se pueden observar los elementos de interés (Al y Fe) y aparece Cu del portamuestras y un poco de O. Este resultado se ha comentado en todas las muestras, sin embargo, como también se ha mencionado, la difracción de rayos X, mostró que las fases obtenidas fueron las adecuadas, por tanto la contaminación superficial de los polvos pudo originarse durante el proceso de molienda y no afectar los resultados esperados.

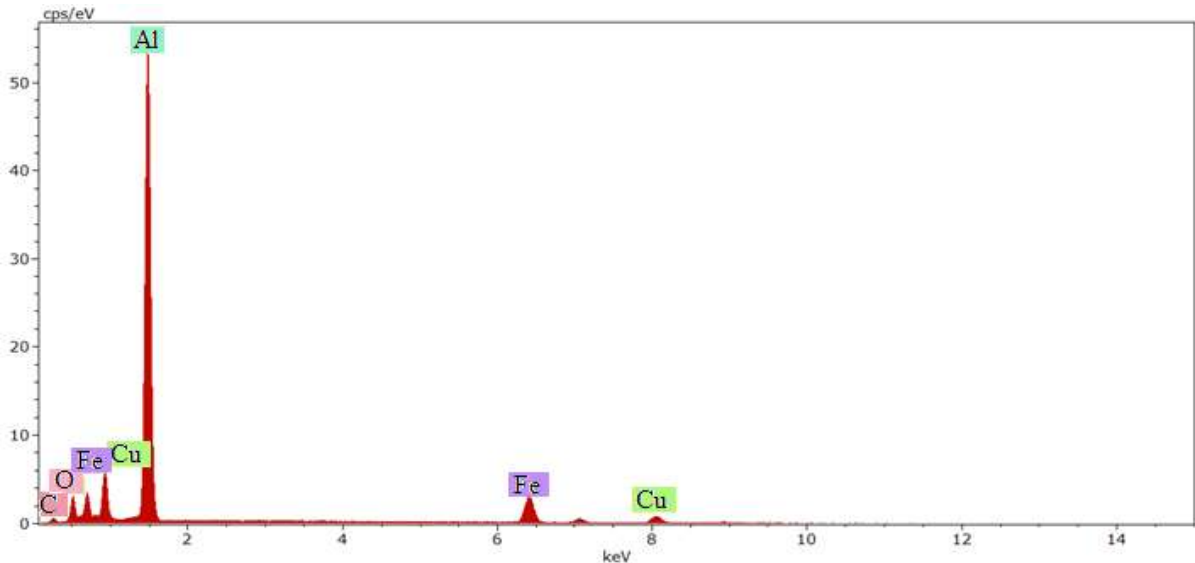


Figura 3.7. EDS del compuesto Al-Fe.

3.2. EFECTO DEL TIPO DE AGUA EN LA EVALUACIÓN DEL HIDRÓGENO DE LOS POLVOS ACTIVADOS DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE ALEACIÓN.

3.2.1. MEDICIÓN DIRECTA DEL H₂.

Los resultados observados de la evaluación de H₂ en función del tiempo para cada una de las aleaciones sometidas (Al-Ca, Al-Zn y Al-Fe) a la reacción con agua destilada, de la llave o grifo y agua de mar, se muestran en la Tabla 3.1, en ésta se compara el volumen de hidrógeno liberado, así como el tiempo de producción y de inducción para cada combinación antes mencionadas. Se observa generación de hidrógeno para el caso del sistema de aleación Al-Ca es superior reaccionado con cualquier tipo de agua, siendo el mejor caso de generación, aquel en donde se utiliza agua destilada. Mientras que como se podrá notar de la misma tabla, no hubo resultados apreciables de generación de hidrógeno para ningún caso en los que se utilizaron las aleaciones Al-Zn y Al-Fe activadas por molienda mecánica.

Se debe recordar que se está evaluando el peso de material requerido para el desplazamiento de los 250 ml de agua. De cualquier forma, la generación en el sistema Al-Ca combinado con agua de mar, no es lo que se espera, siendo de solo 15 ml de H₂ después de 56 hrs, mientras que con agua potable fue mayor generando 120 ml en 27 hrs y aún mejor con agua destilada de 155 ml después de aproximadamente 47 hrs, siendo este el mejor resultado obtenido hasta

este momento, aunque no es muy prometedor ya que se requiere que los tiempos de generación sean cortos y controlados.

Otra variable a monitorear en este trabajo es el tiempo de inducción, es decir, el tiempo en que dura la reacción en proceder desde que el agua entra en contacto con los polvos y genera la primera burbuja de H₂. En este sentido la última columna de la Tabla 3.1, muestra el tiempo de inducción para el sistema Al-Ca reaccionando con las tres calidades de agua. Como se puede observar el tiempo de inducción con agua destilada fue de aproximadamente 6 segundos, mientras que el mejor resultado se obtuvo con agua de grifo en donde la reacción inició, después de solo 3 segundos. Estos tiempos de inducción se consideran que son buenos para aplicaciones industriales, desafortunadamente en el mejor de estos casos, la cinética de generación es aún muy lenta. El peor resultado fue cuando se usó agua de mar en donde el tiempo de generación, queda fuera de los propósitos de este trabajo siendo de 540 segundos.

Tabla 3.1. Volumen de hidrógeno, tiempo de producción y tiempo de activación obtenidos de las mediciones directas, para cada uno de los sistemas de reacción empleando tres calidades de agua diferentes.

No. de muestra	Compuesto + aditivo	Tipo de agua	Volumen H ₂ (ml)	Tiempo de producción (h: min)	Tiempo de inducción (s)
1	Al-Ca	Destilada	155	46:42	6
2	Al-Ca	Grifo	120	27:32	3
3	Al-Ca	Mar	15	56:06	540
4	Al-Zn	Destilada	0	0	0
5	Al-Zn	Grifo	0	0	0
6	Al-Zn	Mar	0	0	0
7	Al-Fe	Destilada	0	0	0
8	Al-Fe	Grifo	0	0	0
9	Al-Fe	Mar	0	0	0

3.3. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, ANÁLISIS QUÍMICO Y DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X, DE LAS MUESTRAS Al-Mt (Mt=Zn, Fe y Ca) SOMETIDAS A DIFERENTES CALIDADES DE AGUA.

3.3.1. REACCIÓN DE POLVOS DEL SISTEMA Al-Zn.

Los resultados fueron evaluados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La Figura 3.8, muestra las micrografías correspondientes al sistema de Al-Zn reaccionando con agua destilada, agua de grifo y agua de mar. Como se puede notar, respectivamente en la micrografía (a) de esta Figura, a 1,000 X las partículas se aglomeraron, formando partículas más grandes lo que significa que no hubo fragilización o reacción del aluminio con el agua, mientras que en la imagen ampliada de la misma zona a 5,000 X (b), se puede apreciar la superficie del material, la cual presenta una clase de ampollas y varias fracturas, esta información nos sugiere la presencia de alguno óxidos y consecuentemente ningún efecto de la reacción entre el aluminio del material y el agua, sin embargo, generando muy poca cantidad de H₂ tal y como se observó del apartado anterior.

Las micrografías 3.8 (c) y (d), muestran los resultados obtenidos del mismo material reaccionando con agua de grifo, como se logra apreciar en la micrografía 3.8 (c), cuya imagen fue obtenida a 500 X ampliaciones, las partículas se observan más fracturadas en comparación a la muestra anterior, y su acercamiento a 1500 X correspondiente a la imagen 3.8 (d), muestra indicios de reacción, puesto que aparecen formaciones tipo óxidos en superficies fracturadas y ampolladas, similares a lo observado en la imagen 3.8 (b) de la muestra anterior. Sin embargo, los resultados en estas muestras fueron bajos en cuanto a la generación de H₂.

La superficie de los polvos de esta aleación se ve claramente afectada cuando se utiliza agua de mar para la reacción, tal y como se observa de las imágenes 3.8 (e) y (f). En la primera de éstas se aprecia una gran rugosidad en la superficie de los polvos, lo cual puede deberse, tanto a la reacción con ésta calidad de agua, como a la depositación o solidificación de las diferentes sales contenidas en el agua de mar. Como se muestra en las curvas de generación de hidrógeno Figura 3. 30 (pág. 96), esta rugosidad parece deberse en mayor forma, a la presencia de residuos depositados contenidos en solución en grandes cantidades en el agua de mar.

Otra forma de conocer más acerca de este fenómeno y de comprobar y comparar los resultados obtenidos en este trabajo, fue la realización de los respectivos análisis químicos obtenidos por la técnica de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) anexa en el microscopio de barrido. Estas determinaciones provienen justamente de la superficie de las partículas sujetas a reacción, en donde la presencia de O, puede sugerir la formación de óxidos de la pieza por causa de la reacción con agua destilada.

En este sentido, la Figura 3.9 (a-c) muestra los resultados obtenidos del análisis químico por EDS para la muestra de Al-Zn, la cual se sometió a reacción con agua destilada, grifo y de mar, respectivamente. Se observa en general, los picos integrados con las cuentas generadas de los elementos de la aleación Al-Zn, además, como se podrá notar en el primero de estos incisos, el pico de O, que básicamente es de la misma intensidad que el obtenido para los polvos después de la aleación mecánica, sugiere que los polvos reaccionaron muy poco, estando de acuerdo estos datos, con las fotografías tomadas de la superficie y que fueron observadas mediante MEB, así, como los resultados de la medición directa del hidrógeno.

En cambio para el caso de la reacción con agua de grifo (Figura 3.9 (b)), se aprecia un pico prominente de oxígeno, el cual puede asociarse con la formación de óxidos, lo que coincide con las imágenes de MEB, sin embargo, como ya se mencionó la cantidad de H₂ generada en esta muestra también fue escasa. En este espectrograma, puede notarse la presencia de los elementos Cu y C, provenientes del portamuestras y la cinta de carbono en donde los polvos son depositados para su observación. Finalmente el espectro de EDS, identifica a los elementos Mg, Na y Cl (Figura 3.9 (c)) en cantidades apreciables, los cuales provienen de las sales de mar y en donde estos residuos generaron una transformación importante en la morfología de los polvos, en esta muestra se ubica un pico de O, lo que indica formación de óxidos o hidróxidos los cuales pueden ser el resultado de la reacción. Para conocer exactamente la composición de los residuos y posible reacción entre los polvos y las diferentes calidades de agua, se realizaron estudios de difracción de rayos X (DRX). La Figura 3.10 muestra los resultados obtenidos para las distintas aguas utilizadas reaccionando con los polvos de Al-Zn, producidos y activados mecánicamente.

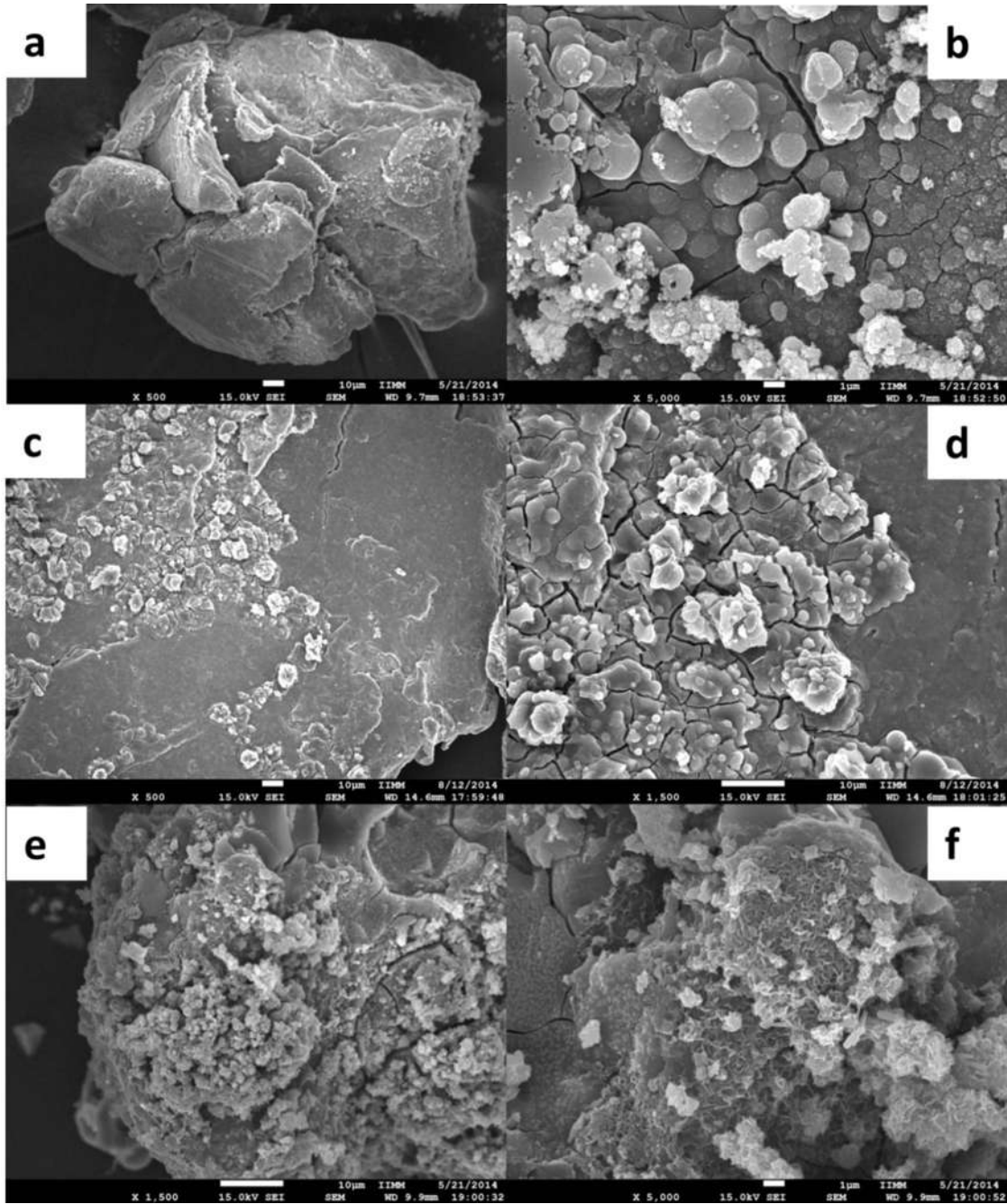


Figura 3.8. Micrografías obtenidas a diversas ampliaciones del sistema Al-Zn reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) y (b) destilada, (c) y (d) grifo, (e) y (f) de mar.

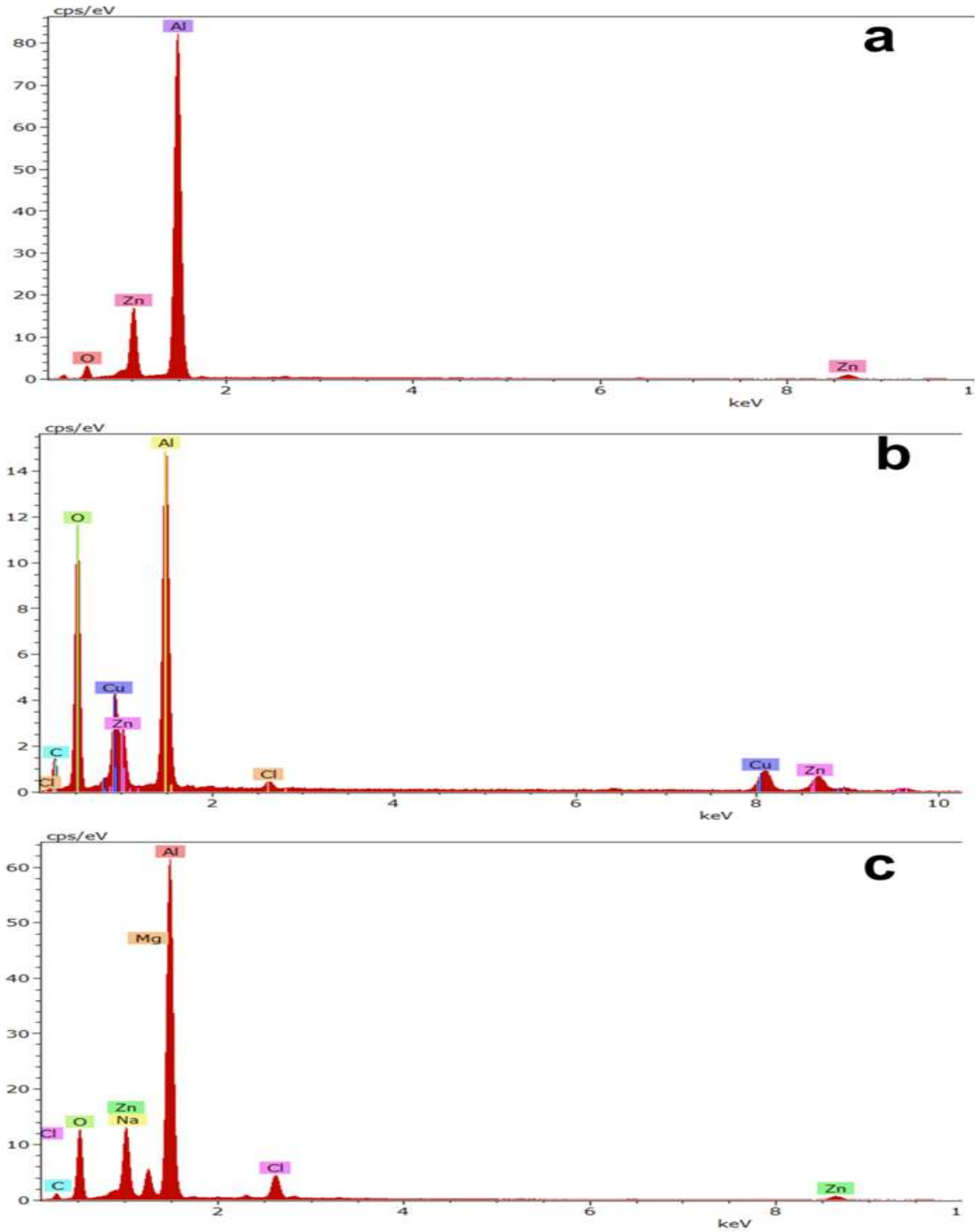


Figura 3.9. Análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al-Zn reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) destilada, (b) grifo y (c) de mar.

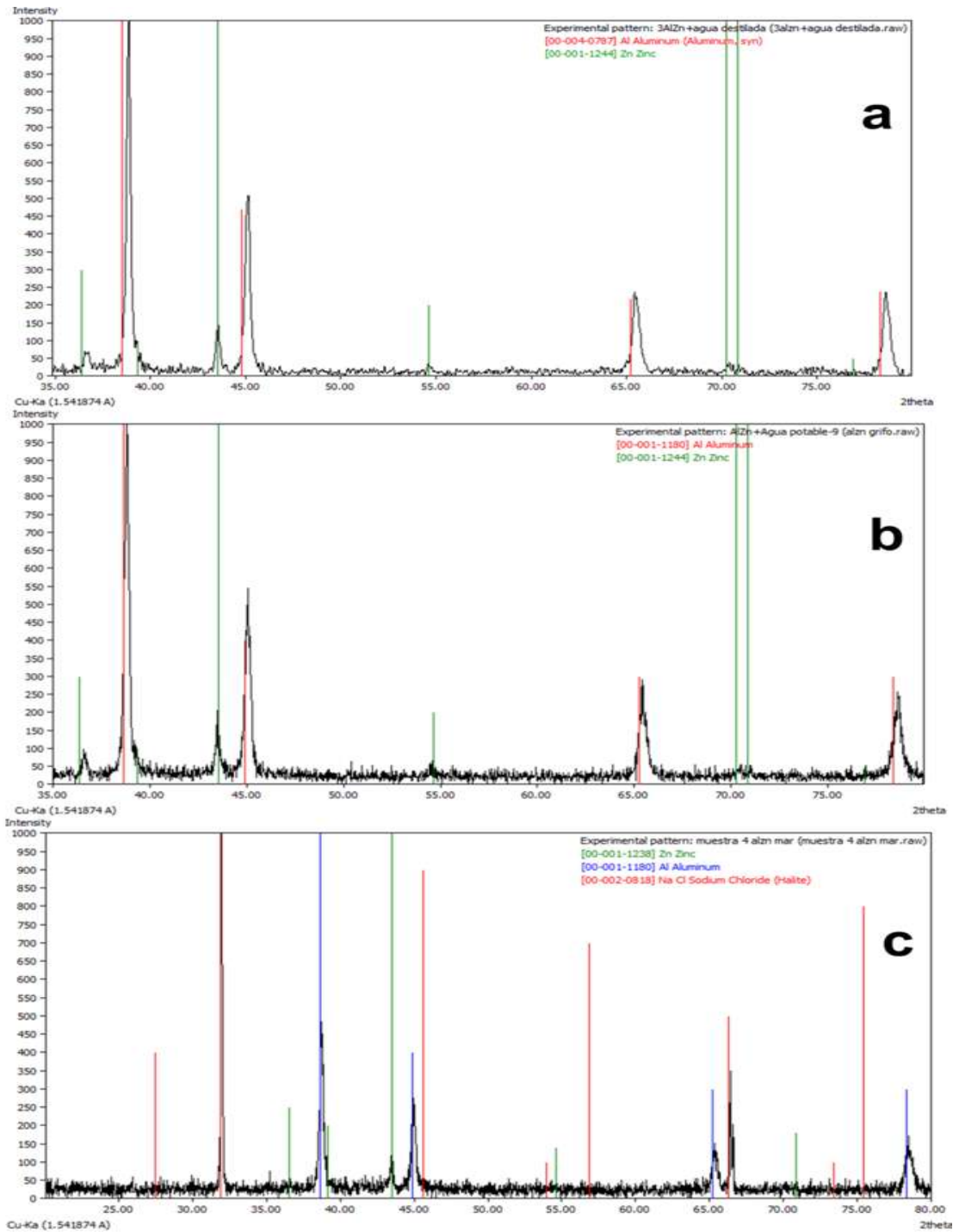


Figura 3.10. Patrones de DRX para el sistema Al-Zn reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) destilada, (b) grifo y (c) de mar.

Como se aprecia de los difractogramas de las figuras 3.10 (a) y (b), únicamente aparecen los picos de difracción de la estructura FCC del aluminio y la HCP del Zn, de tal forma que no hubo picos asociados con la presencia de óxidos de metal, ni de intermetálicos por lo que estos

resultados confirman ampliamente la pobre generación de H_2 en este tipo de muestras. Sin embargo, con respecto a la reacción con agua de mar se aprecia, además de las estructuras ya citadas, de Al y Zn, la cristalización de cloruro de sodio NaCl, en grandes cantidades proveniente del agua de mar (Figura 3.10 (c)). Esto explica el porqué de la morfología rugosa observada en las micrografías de MEB para esta muestra, junto al pobre resultado obtenido en la generación de H_2 . En este caso la gran abundancia de las sales minerales presentes en el agua de mar, sugieren una menor cantidad de agua pura que puede reaccionar bajo las mismas condiciones con los polvos metálicos. En este sistema y a partir de los resultados anteriores, se puede manifestar que la reacción entre los polvos de Al-Zn y el agua de mar fue mayor que con las otras calidades de agua, aunque no se hubiera registrado H_2 generado a través de las mediciones directas.

3.3.2. REACCIÓN DE POLVOS DEL SISTEMA Al-Fe.

La Figura 3.11, muestra los resultados obtenidos para el sistema Al-Fe combinado con las distintas calidades de agua (destilada (a) y de mar (b)), igualmente se presentan unas imágenes a 5000X donde se notan partículas más grandes en comparación a la muestra anterior y donde no se logra observar algún indicio de reacción, los cuales, no son resultados prometedores para este material. Para el caso de la reacción con agua de mar Figura 3.11 (b), las partículas siguen contando con aproximadamente el mismo tamaño, aunque su superficie se ve un poco alterada por la presencia del agua de mar mostrando una superficie rugosa y porosa, además de cristales solidificados por la sal marina. Los análisis químicos correspondientes efectuados por EDS, también son consistentes ya que en el primero de estos casos (Figura 3.11 (c)) se aprecian únicamente los elementos Al y Fe correspondientes a la aleación y muy poca cantidad del elemento O, el cual nos podría dar un indicio de la formación de óxidos e hidróxidos, sin embargo, el pico es muy bajo. En lo referente al análisis realizado a los polvos sometidos a reacción con agua de mar (Figura 3.11 (d)), se aprecian los elementos comunes que pueden solidificar a partir de las sales ordinarias en este medio, como el Mg, Cl y Na, además de los elementos O y C, el primero de estos como resultado de sales de Mg contenidas en el agua de mar y probablemente un poco de oxidación del Al, aunque nada eficiente en cuanto a la generación de H_2 lo que coincide con los resultados obtenidos a través de la medición directa de H_2 .

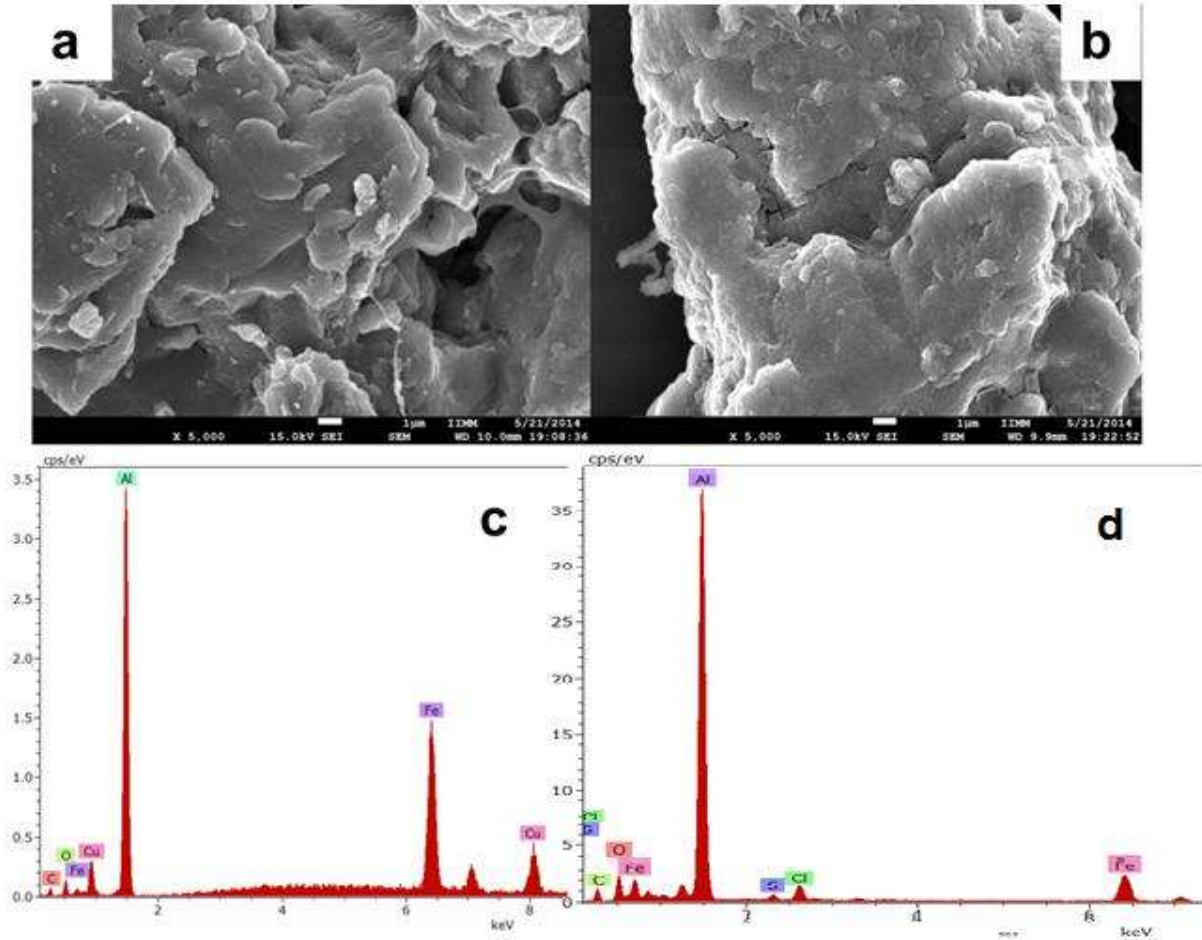


Figura 3.11. Micrografías de MEB y análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al-Fe reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) y (c) destilada, (b) y (d) de mar.

El análisis de la estructura para ambos polvos sometidos a la reacción con agua destilada y agua de mar, se realizó mediante DRX. La Figura 3.12 es consistente con los resultados obtenidos anteriormente por las demás técnicas, en donde se logran apreciar en ambos difractogramas sólo las estructuras del intermetálico $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ y el Al, las cuales fueron obtenidas por molienda y se encuentran inertes ante la reacción independientemente del tipo de agua utilizado. Únicamente en la muestra con agua de mar se aprecia la sal de NaCl, como compuesto extra además de los componentes normales.

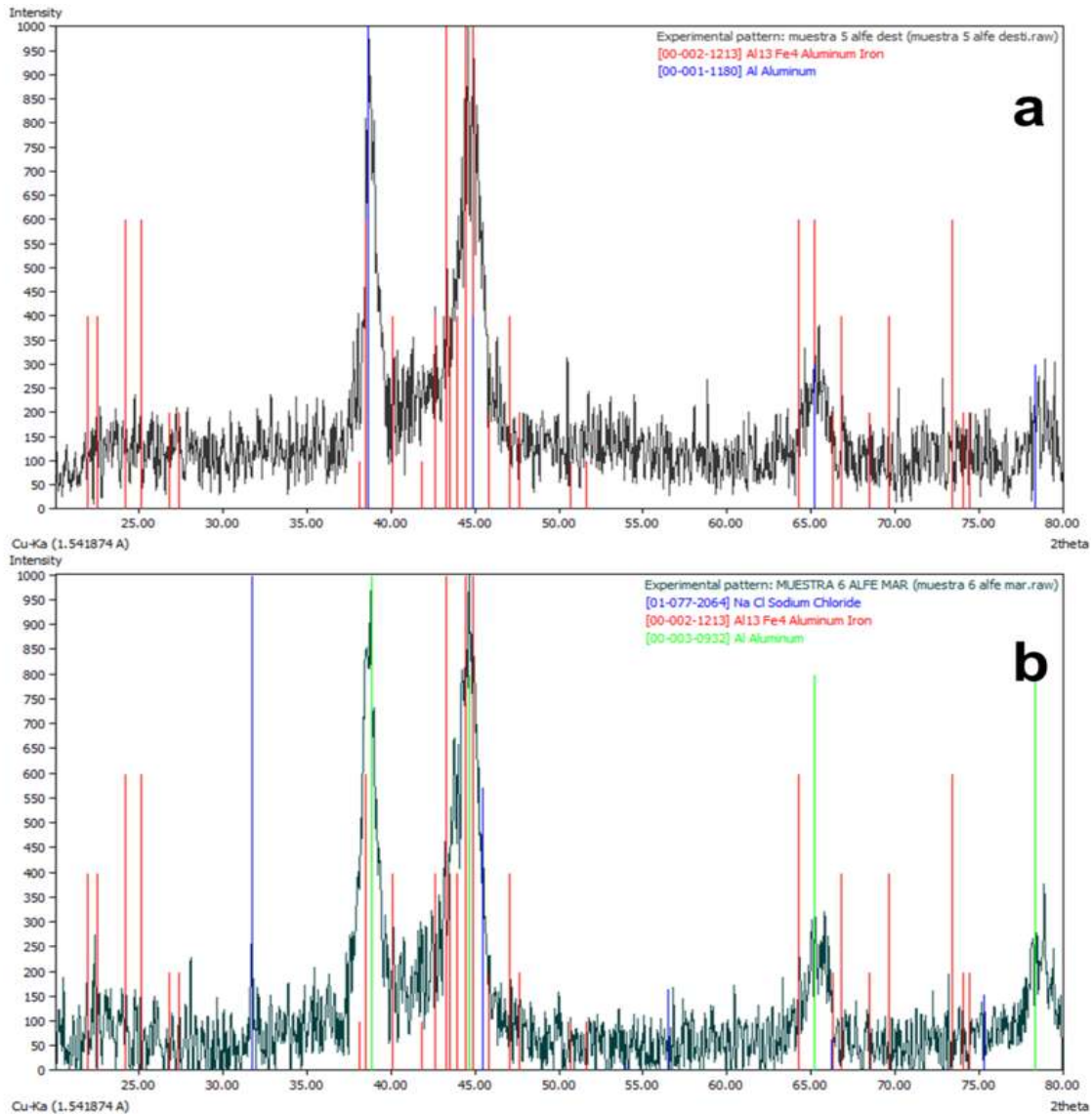


Figura 3.12. Patrones de DRX para el sistema Al-Fe reaccionando con diferentes tipos de agua: (a) destilada y (b) de mar.

3.3.3. POLVOS DE REACCIÓN DEL SISTEMA Al-Ca.

a) Al + Al₄Ca + AGUA DESTILADA.

Dado que los polvos de este sistema fueron los mejores en cuanto a generación de H₂, evaluando el tipo de agua de reacción, el tratamiento en esta parte será diferente a las demás composiciones. En la Figura 3.13 se ilustran las imágenes correspondientes al sistema de reacción Al + Al₄Ca + agua destilada, como se podrá apreciar del inciso (a), las partículas son claramente distintas en comparación a las observadas después del proceso de aleación

mecánica (Figura 3.4 (a)), lo cual es un indicativo de que la reacción procede fragilizando a las mismas. Además, la Figura 3.13 (b) registrada a 10,000X, muestra que en su superficie se encuentran depositados varios cristallitos presumiblemente de algún hidróxido como consecuencia de la reacción con el agua destilada, en este caso, estos resultados coinciden claramente con los obtenidos a través de las mediciones directas de H_2 , en donde, esta muestra fue la mejor en cuanto a la generación de este gas, demostrado aquí, por la presencia de cristales recubriendo la superficie de las partículas lo que sugiere la existencia de productos de corrosión.

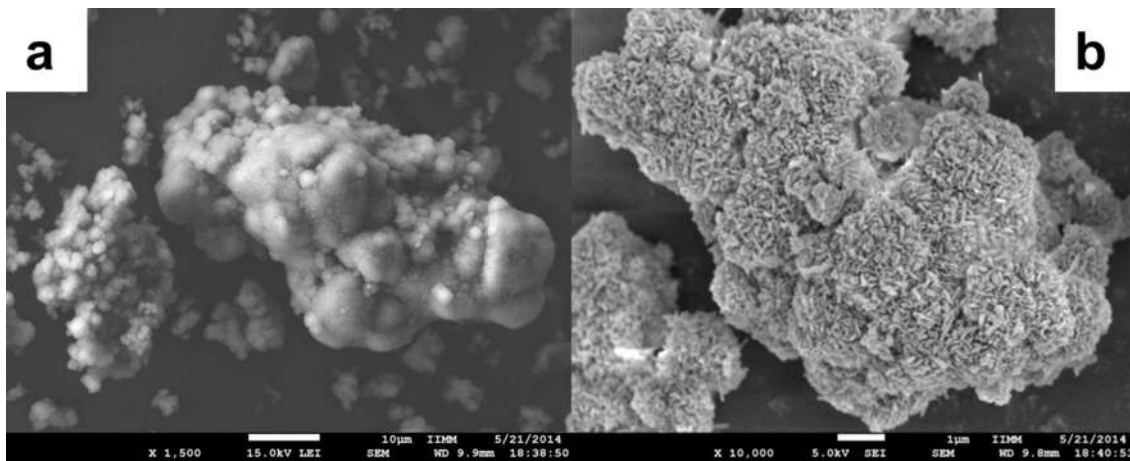


Figura 3.13. Micrografías obtenidas a 1,000X (a) y 10,000X (b) del sistema Al-Ca reaccionando con agua destilada.

Con el objeto de comprobar la composición en la superficie de las partículas fueron realizados análisis químicos registrados mediante EDS. La Figura 3.14, muestra los resultados obtenidos para esta combinación (Al-Ca + agua destilada). Como se podrá observar en el espectrograma se presenta un pico prominentemente intenso de O, lo que demuestra que la superficie de estos polvos podría estar saturada efectivamente de cristales generados como productos de la reacción. Para comprobar la naturaleza de esos productos fueron realizados estudios mediante difracción de rayos X (DRX) los cuales son mostrados en la Figura 3.15. La indexación del difractograma indica la ausencia del compuesto intermetálico ($CaAl_4$), por lo que todo este material fue consumido durante la reacción, además, se observan picos de difracción relacionados al Aluminio, indicando que no todos los polvos de la composición inicial

reaccionaron, lo cual es muy consistente con los resultados obtenidos de las mediciones directas de hidrógeno.

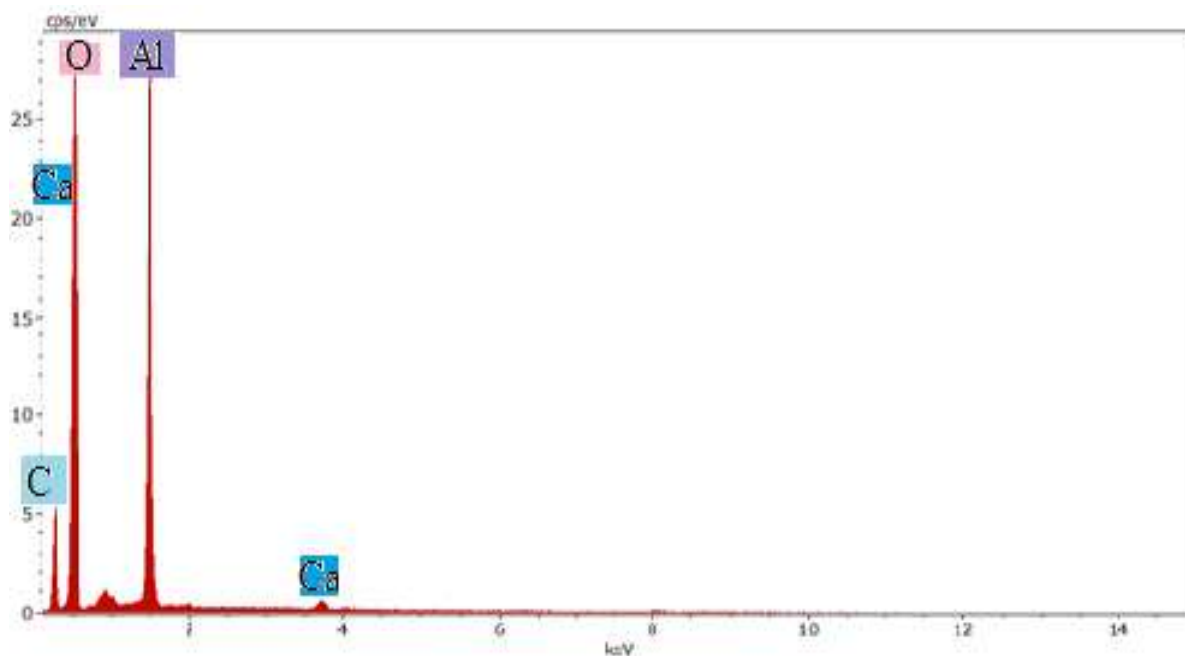


Figura 3.14. EDS del compuesto Al-Ca reaccionando con agua destilada.

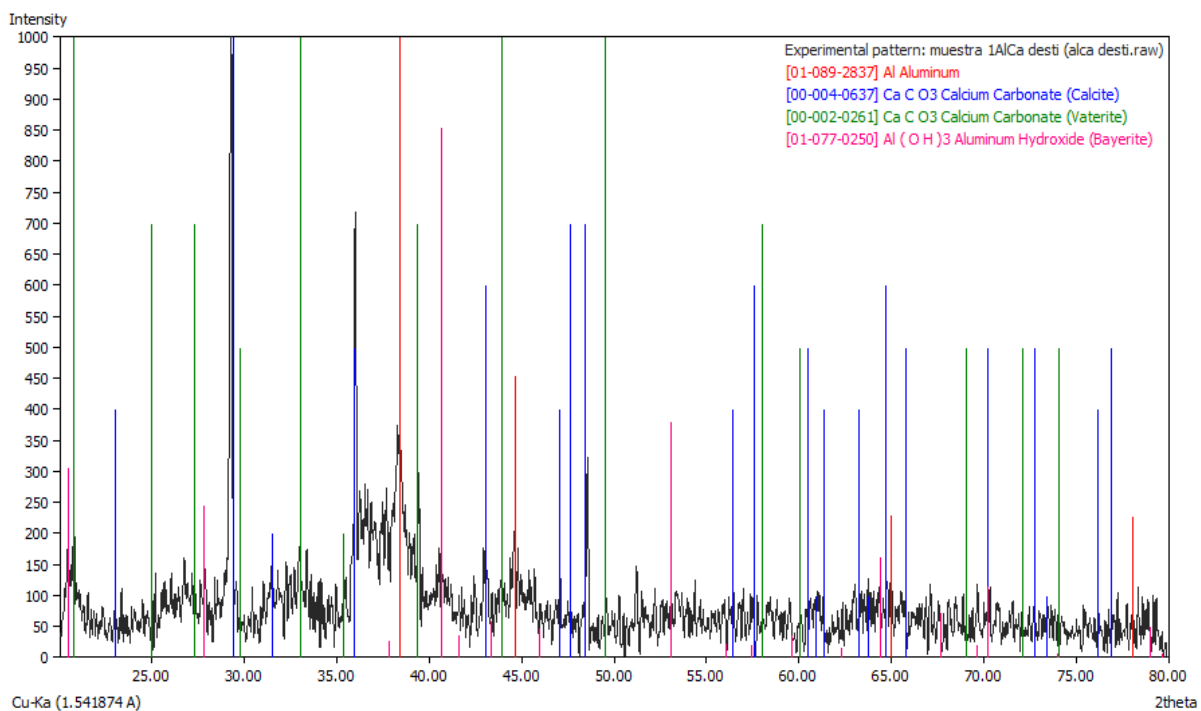


Figura 3.15. Patrón de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua destilada.

En esas mediciones fue determinado que esta muestra reacciona muy bien con el agua destilada aunque no hay un 100 % de conversión. Otros productos determinados en esta composición fueron los oxi-hidróxidos de aluminio: bayerita de composición $\text{Al}(\text{OH})_3$ y gibbsita de la misma composición, estos materiales difieren sólo en sus valores de parámetros de red cristalina, ya que ambos cuentan con una estructura monoclinica. De igual manera, fueron determinadas dos formas del compuesto calcita, siendo este un carbonato de calcio (CaCO_3).

Se ha reportado que el origen de la calcita se debe a la reacción del Ca con el CO_2 del medio ambiente, lo que indica la descomposición del intermetálico para dar lugar a esa otra reacción, empero, liberando Al para la reacción con el agua destilada.

b) Al + Al_4Ca + AGUA DE GRIFO.

De todos los resultados registrados para este sistema de polvos (Al-Ca), los menos prometedores se presentaron cuando fue empleada agua de grifo, en este caso, la figura 3.16, muestra una imagen de barrido (a) en donde únicamente se aprecian partículas grandes aglomeradas con otras menores, cuyas superficies son relativamente lisas, no evidenciando productos de reacción con el agua. La Figura 3.16 (b) muestra el resultado del análisis químico efectuado por EDS, en donde se hace constatar que los elementos principales de la aleación son Al y Ca, además de un pico de oxígeno muy inferior en intensidad a lo esperado, resultados que son muy consistentes con las imágenes y mediciones directas de H_2 , ya señaladas.

El patrón de difracción de rayos X mostrado en la Figura 3.17, indica la presencia de los componentes iniciales de la pieza tales como el Al, y el compuesto intermetálico CaAl_4 , además de la presencia de pequeñas cantidades de carbonato de calcio (CaCO_3), compuesto que se forma por la reacción del calcio con el CO_2 del medio ambiente. Sin embargo, en este patrón no se observó indicio alguno de fases oxi-hidróxido, las cuales indicarían la reacción del aluminio de ambos compuestos con el agua de grifo y la co-producción de H_2 .

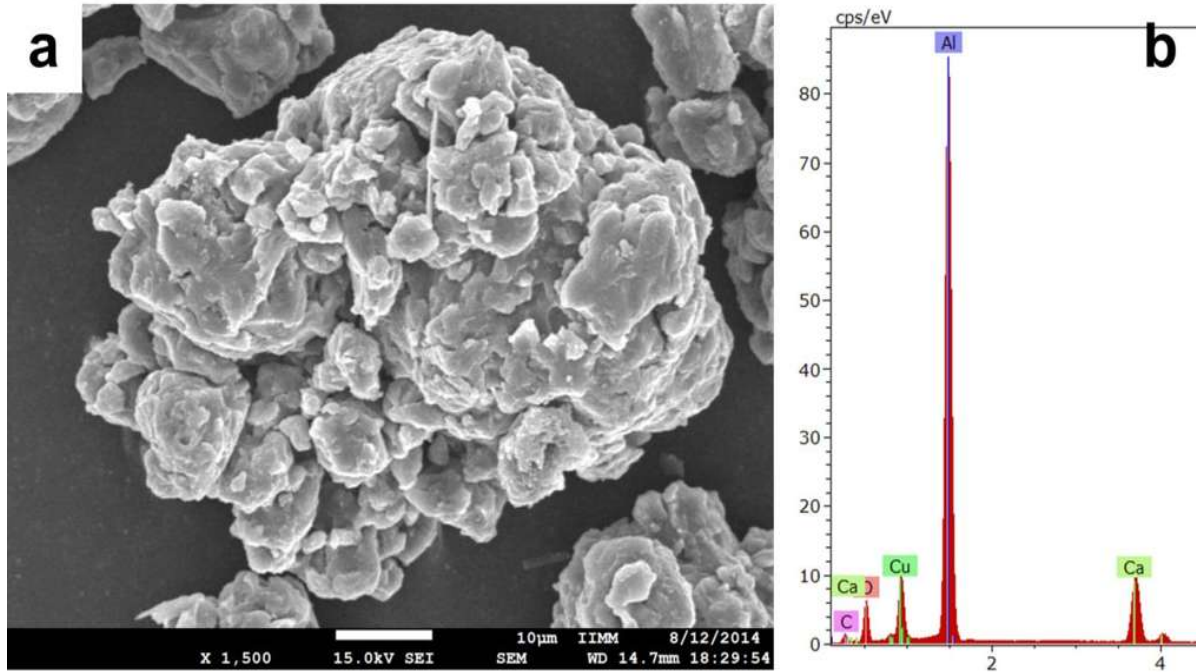


Figura 3.16. (a) Micrografía obtenida a 1,500X y (b) EDS del sistema Al-Ca reaccionando con agua de grifo.

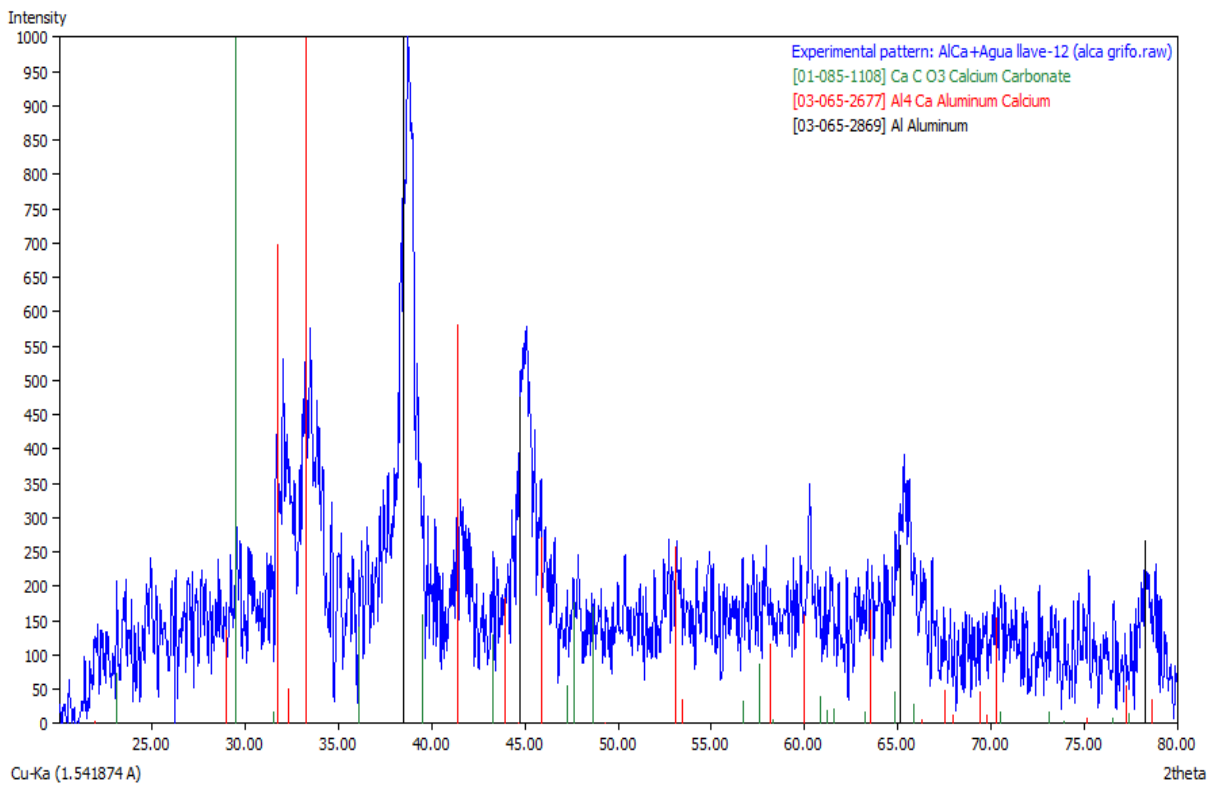


Figura 3.17. Patrón de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua de grifo.

a) Al + Al₄Ca + AGUA DE MAR.

En el caso del uso del agua de mar para la reacción, la constitución de los polvos fue claramente diferente, la Figura 3.18 (a) muestra una imagen de MEB, en donde se puede apreciar una superficie rugosa de partículas las cuales sugieren reacción superficial de los polvos. Con el aumento en el número de ampliaciones (Figura 3.18 (b) y (c)) se constata la evidencia de productos de reacción sobre la superficie en donde puede notarse una estructura de crecimiento anisotrópico (alargada) la cual presumiblemente corresponde a óxidos de aluminio.

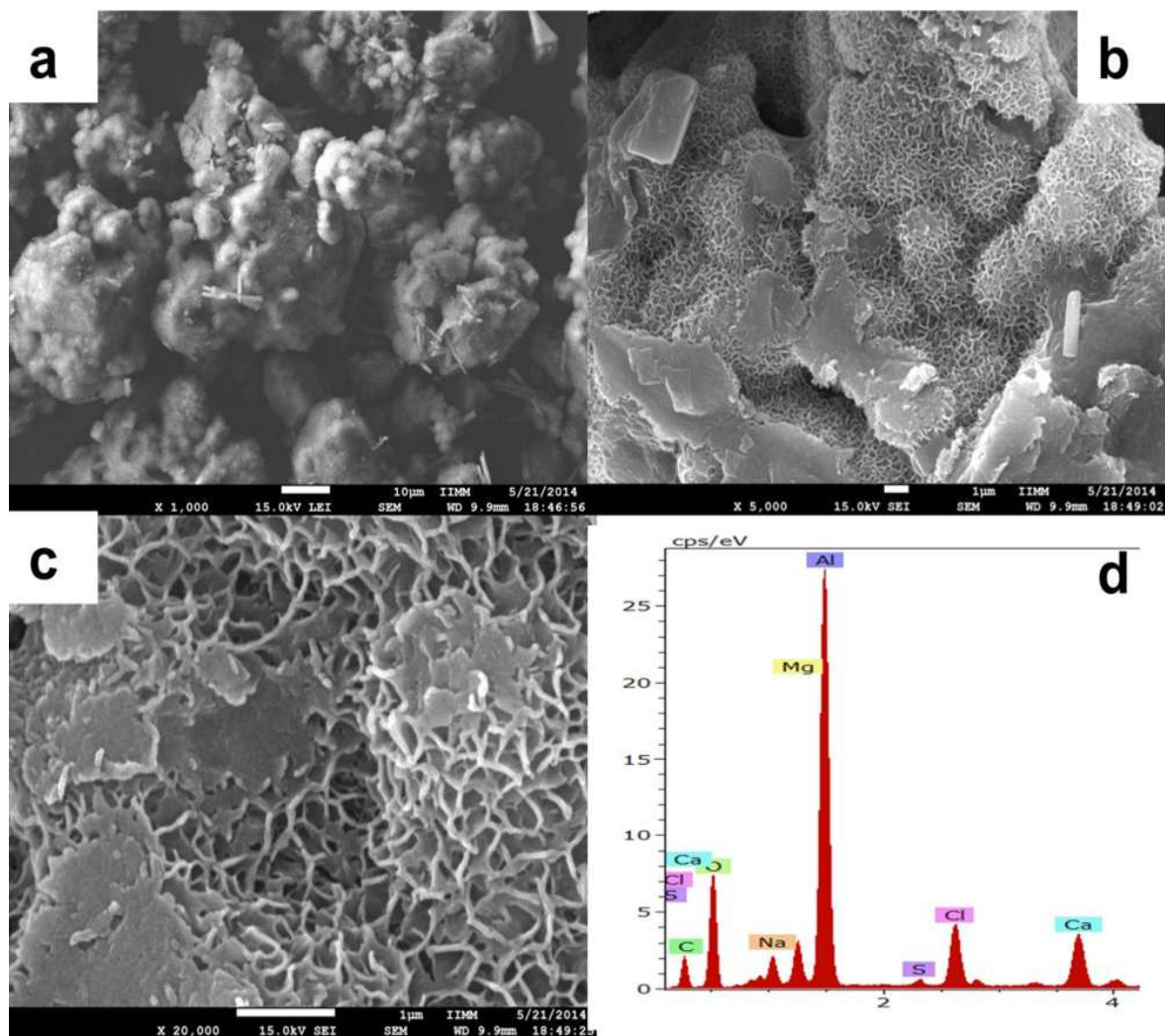


Figura 3.18. (a)-(c) Micrografías obtenidas por MEB a diferentes ampliaciones y EDS (d) del sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar.

El análisis químico efectuado a esta muestra se indica en la Figura 3.18 (d), en donde claramente se pueden notar la identificación de los elementos iniciales de la aleación Al y Ca junto a elementos típicos en forma de sales cuyos residuos del agua de mar son: Mg, Cl, Na, y S, además de la presencia de O, ya que este último, puede estar asociado a los residuos o bien, es consecuencia de la reacción del Al, con el agua de mar para liberar H₂. Considerando que esta muestra no fue muy buena en cuanto a las mediciones directas de H₂ y que la intensidad del pico de O tampoco es muy grande, se puede deducir que todos los productos superficiales de esta muestra son únicamente debidos a los residuos sólidos de las sales depositadas sobre la superficie de los polvos originales.

La Figura 3.19, representa un mapeo químico elemental de la muestra tratando de confirmar la composición de las fases presentes en la superficie de los polvos. Puede notarse que el mapa de Al coincide muy bien con el de O, empero, también el elemento Ca se encuentra distribuido en toda la pieza al igual que el Cl, aunque este último preferencialmente en las zonas más lisas de la pieza notadas en la imagen superior en gris, lo que permitiría suponer la presencia de NaCl. Este resultado indica que es posible contar con fases oxidadas de aluminio, sin embargo, esto solamente puede ser verificado mediante los estudios de DRX.

La Figura 3.20 muestra el difractograma de la pieza en donde se puede identificar claramente la presencia de las fases iniciales como el Al (*fcc*) y la fase intermetálica Al₄Ca (tetragonal), lo que indica la pobre reacción de los materiales iniciales con el agua de mar. Además, se identifican las fases: cúbica de cloruro de sodio, NaCl y la fase carbonato de calcio CaCO₃, cuya estructura es romboedral. Es importante señalar que no hubo detección de fases oxidadas de Al, lo que rotundamente indica que el poco oxígeno determinado mediante EDS, se refiere principalmente a la presencia de residuos del agua de mar depositados sobre la superficie de los polvos iniciales y que comprueba en este tipo de muestras, los escasos resultados obtenidos de la medición directa de H₂. Estos resultados coinciden ampliamente con los análisis de EDS y con las mediciones directas de H₂.

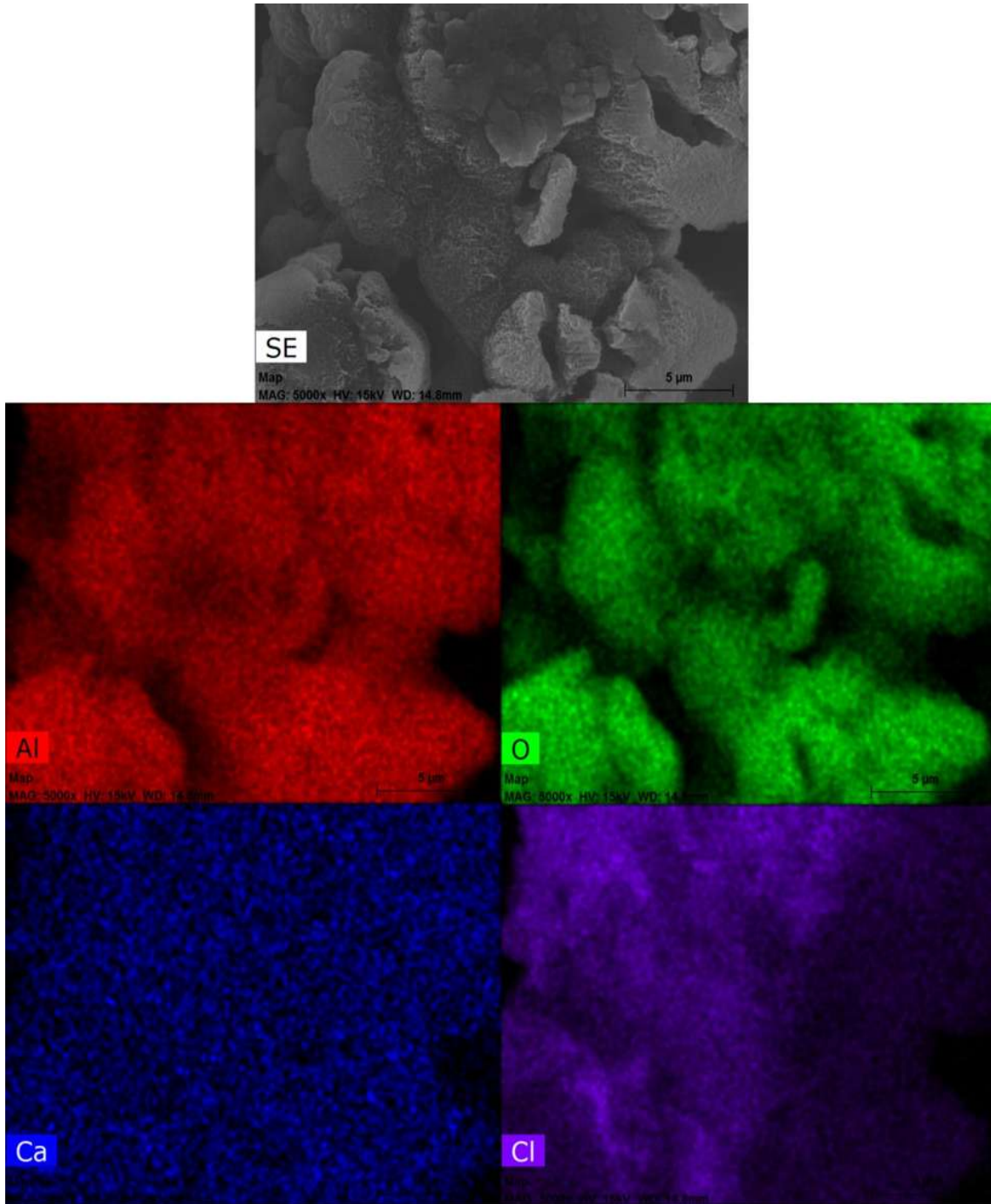


Figura 3.19. Mapeos químicos de la distribución de los elementos del sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar, la primera imagen es la referencia.

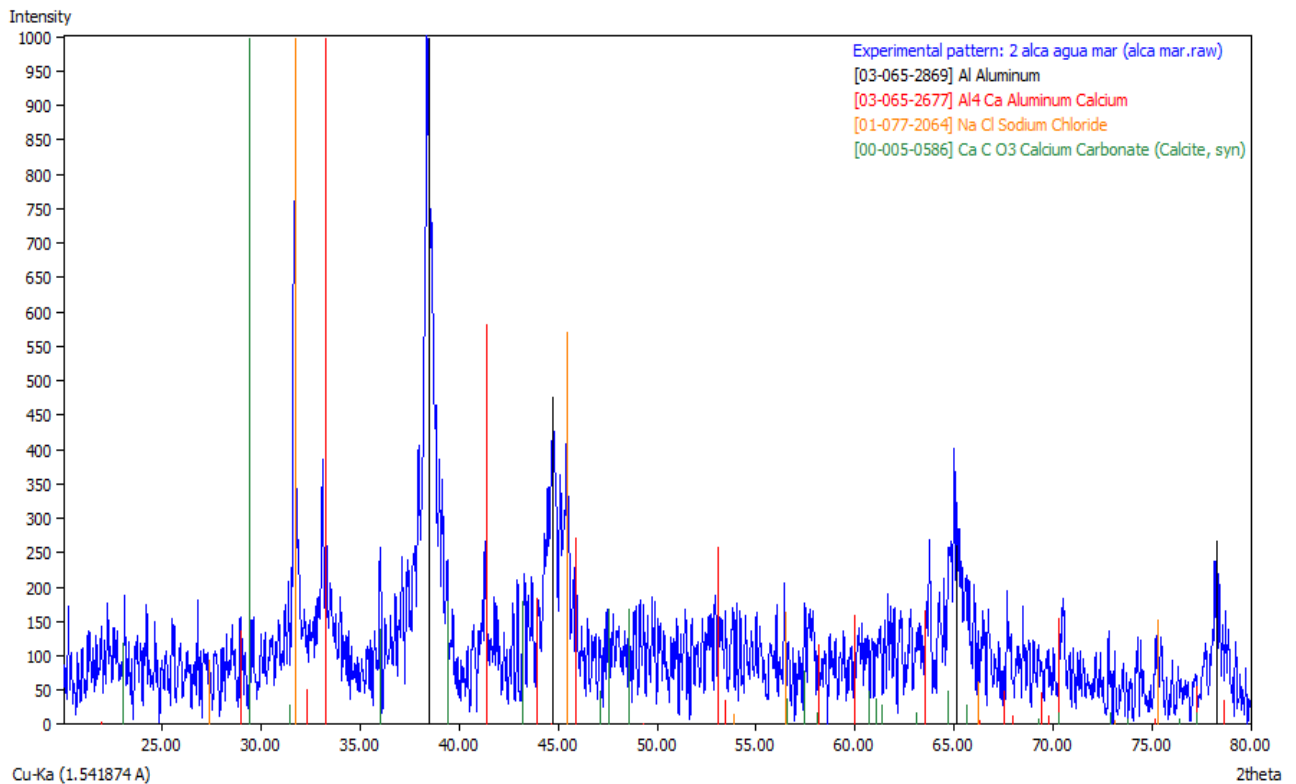


Figura 3.20. Patrón de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar.

3.4. EFECTO DE LOS ADITIVOS CaO Y NaCl.

Los tres sistemas de aleación fueron sometidos a su evaluación utilizando ahora los aditivos CaO y NaCl. La justificación de la adición del CaO, consiste en que es un material bastante económico y se espera que afecte el pH haciéndolo más alcalino por la posible formación de un hidróxido de calcio según diagramas de Pourbaix; de igual modo la reacción de este aditivo con agua es exotérmica lo cual puede favorecer energéticamente al sistema. En cuanto a la sal común (NaCl), también se constituye como un material económico que se disuelve favorablemente en agua liberando calor, el cual puede ser utilizado por la reacción entre el agua y la aleación aumentando la velocidad del proceso. Los resultados obtenidos para la producción de H₂ en este sistema se presentan en la Tabla 3.2. Como se observa claramente los mejores resultados fueron logrados en el sistema Al + Al₄Ca + NaCl + agua destilada, en donde se obtuvo una eficiencia del 100%, es decir, fueron desalojados los 250 ml de agua de la bureta por el gas generado. Otro buen resultado fue el obtenido para el sistema Al + Al₄Ca + NaCl + agua de mar, en donde de igual forma se desalojaron los 250 ml (eficiencia 100%).

Sin embargo, en el primero de estos casos el tiempo que tomo liberar la bureta fue mejor, ya que fue de solo 26 min. Como tercer lugar, se observa que la muestra Al + Al₄Ca + CaO + agua de mar, generó un volumen de 86 ml de H₂, lo que significa que este aditivo también influye en la reacción de generación. Las demás muestras en general estuvieron por debajo de los 26 ml de H₂ liberados. Otro importante parámetro que se puede observar de esta tabla, es que el tiempo de producción para las muestras 10, 11 y 16, también fueron los mejores tiempos de generación, inclusive siendo mejores para el tercero de estos casos, el cual duró alrededor de 1.44 horas para completar el desalojo de la bureta constituyéndose en una cinética de generación rápida.

De esta tabla, también se debe reconocer que es en el sistema de aleación Al + Al₄Ca, en donde la generación de hidrógeno se presenta con mejores resultados, los demás intermetálicos generan, a pesar de las adiciones de NaCl y CaO, poco volumen de H₂. De igual modo, el aditivo NaCl fue el más efectivo en comparación con el CaO, ya que como se observa siempre las muestras del sistema Al + Al₄Ca, con este aditivo generaron mejores resultados en la liberación de H₂, además, también se determinó que el agua destilada funciona mejor que el agua de mar, sin embargo, aquí se debe considerar que en realidad el agua destilada tiene un potencial mayor de reacción, debido a que el agua de mar contiene muchas sales disueltas y proporcionalmente menos cantidad de agua se encuentra disponible para la reacción con el material. De cualquier modo, el resultado con agua de mar es muy interesante y se considera que fue el mejor de todos dejando muchas expectativas para futuras investigaciones. Con referencia al tiempo de inducción que básicamente es el tiempo en el cual se genera la primera burbuja de hidrógeno en la columna invertida, se observó que justamente en las muestras 11 y 16 el tiempo de inducción fue cero, es decir, inmediatamente después de que se agregó la solución la reacción con los polvos comenzó. En cuanto a la muestra no. 10 se puede notar que hubo 10 s, antes de que la reacción iniciara lo que sigue considerándose como un buen resultado, ya que en los demás casos los tiempos de inducción ya se prolongaron por varios minutos. De estos resultados también se puede concluir que la muestra no.16, fue la que presentó las mejores características, sin embargo, es la muestra no. 11 la que industrialmente podría tener implicaciones. Ya que en este caso se está evitando el uso de aditivos tóxicos como el NaOH entre otros, en cuyo caso los resultados son muy similares a los obtenidos en este trabajo.

Tabla 3.2 Resultados obtenidos agregando CaO y NaCl a los polvos metálicos.

No. De muestra	Compuesto + aditivo	Tipo de agua	Volumen H₂ (ml)	Tiempo de producción (h: min)	Tiempo de inducción (s)
10	Al-Ca + CaO	Mar	86	77:30	10
11	Al-Ca + NaCl	Mar	250	1:44	0
12	Al-Zn + CaO	Mar	26	113:37	902
13	Al-Zn + NaCl	Mar	23	81:14	797
14	Al-Fe + CaO	Mar	24	76:58	669
15	Al-Fe + NaCl	Mar	1	42:28	1,233
16	Al-Ca + NaCl	Destilada	250	0:26	0

3.4.1. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, ANÁLISIS QUÍMICO Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DE LAS MUESTRAS EVALUANDO EL EFECTO DE LOS ADITIVOS CaO Y NaCl.

A sabiendas de los resultados discutidos en la sección anterior se procederá a presentar los resultados de la caracterización de las muestras más interesantes, resaltando alguna en donde el aspecto con la mezcla de agua de mar resulta en una microestructura novedosa.

3.4.2. REACCIÓN DE POLVOS DEL SISTEMA Al-Ca + NaCl + AGUA DESTILADA.

La Figura 3.21, muestra el análisis químico por EDS realizado a esta muestra en donde se puede notar los elementos del sistema de aleación Al y Ca, además de los elementos Na y Cl provenientes del aditivo. La presencia del elemento O en una proporción considerable sugiere la reacción de los polvos con el agua destilada tal y como se expresó en la sección anterior, siendo esta muestra la que en general presentó los mejores resultados para la generación de hidrógeno.

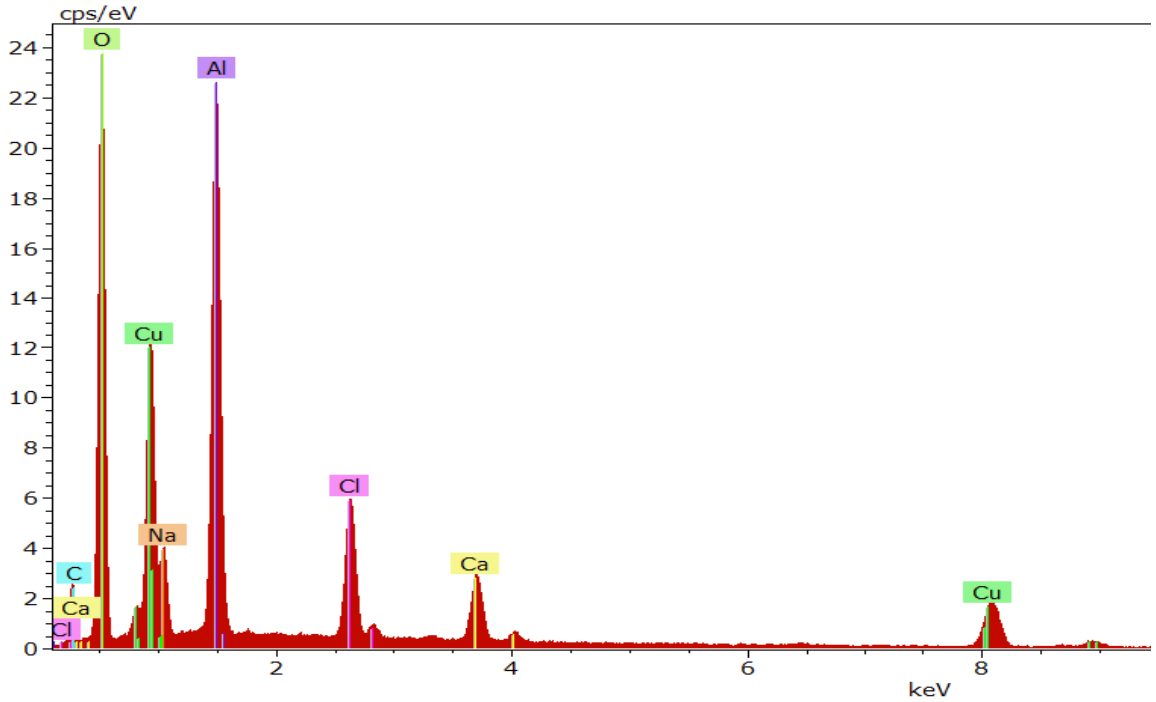


Figura 3.21. Análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al + Al₄Ca reaccionando con agua destilada en presencia del aditivo NaCl.

La Figura 3.22 muestra la morfología de los polvos después de la reacción obtenida mediante MEB. Como se aprecia las partículas son relativamente homogéneas de tamaño, mostrando aún los efectos de la deformación durante la molienda por su morfología tipo hojuelas. El tamaño de las partículas más grandes es de aproximadamente 10 μm .

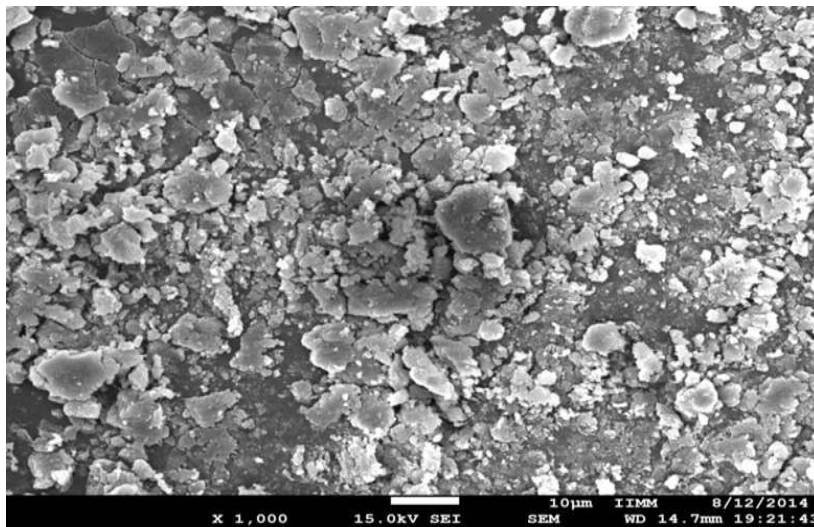


Figura 3.22. Micrografía de MEB del sistema Al + Al₄Ca reaccionando con agua destilada en presencia del aditivo NaCl.

Los estudios obtenidos por DRX para esta muestra son presentados en la Figura 3.23, para propósitos de comparación el difractograma no indexado (a) es también incluido. En este patrón no se observó ninguno de los materiales de partida, es decir Al o Al₄Ca, en cambio se nota la existencia principalmente de la fase CaCO₃, siendo esta de red romboedral, la cual se forma, como antes ya se ha mencionado, por la reacción del Ca con el CO₂ del medio ambiente.

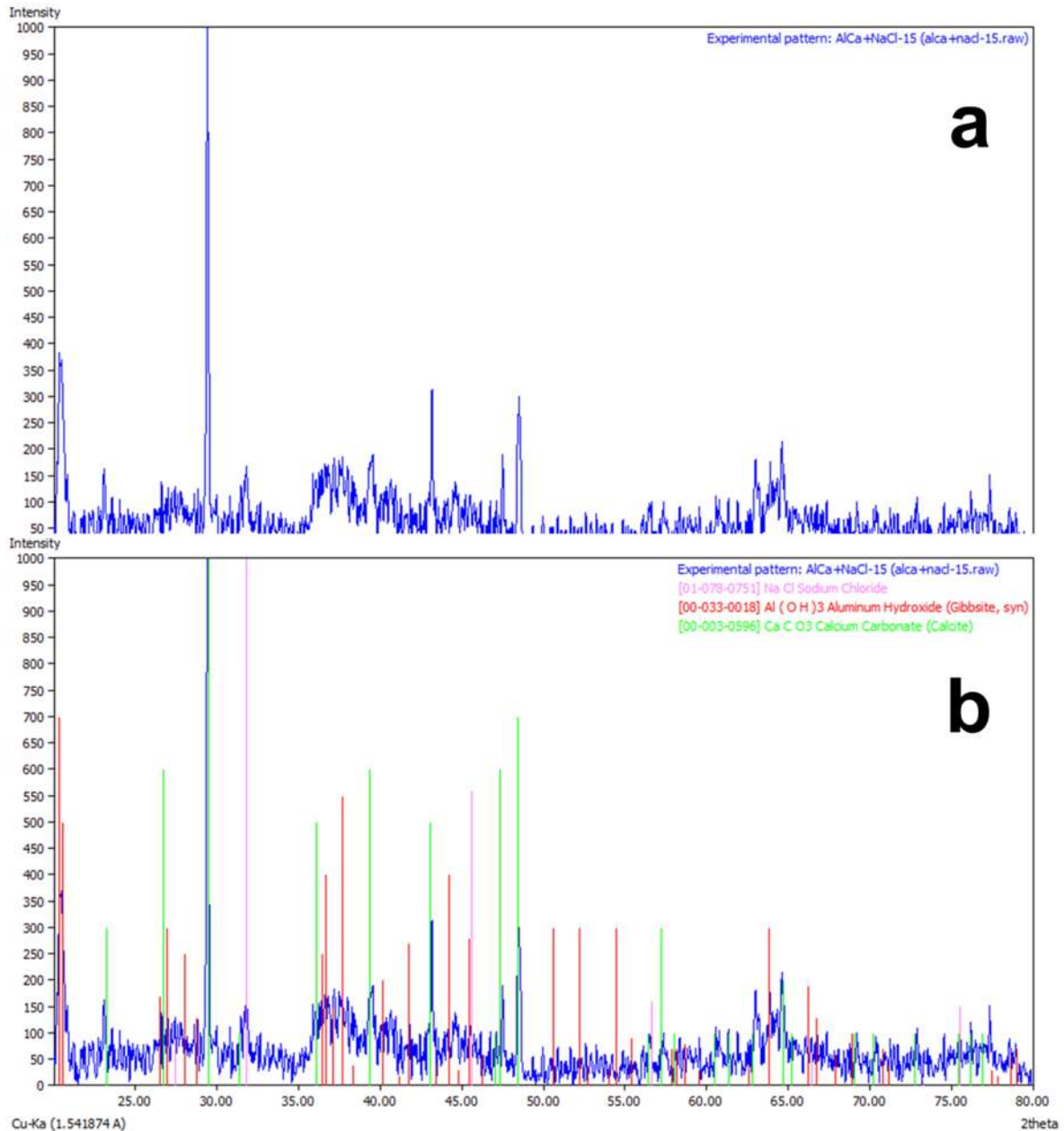


Figura 3.23. Patrones de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua destilada y en presencia del aditivo NaCl: (a) patrón sin indexar y (b) indexado.

Puede ser visto que, este mecanismo ayuda a que pueda reaccionar más aluminio el cual está libre por la descomposición del intermetálico. Puede identificarse también de este patrón, al compuesto NaCl, el cual es agregado como aditivo y al secarse aparece como residuo sólido. Otros compuestos que son identificados son precisamente los productos de la reacción del material inicial, entre estos se encuentra la gibbsita, que es un hidróxido de aluminio de estructura monoclinica, aunque no aparece indexado, fue posible identificar a otro hidróxido de aluminio llamado bayerita, estos últimos compuestos indican que la generación de H₂ procedió tal y como se midió directamente y se presentó en la sección anterior.

3.4.3. REACCIÓN DE POLVOS DEL SISTEMA Al-Ca + NaCl + AGUA DE MAR.

Esta muestra ocupó el segundo lugar en cuanto a los resultados de generación de hidrógeno y en realidad se considera que por su reacción con agua de mar, fueron los mejores de este trabajo, los cuales pueden aún ser considerados para su aplicación comercial. La Figura 3.24, muestra el espectrograma obtenido por EDS que indica la composición química elemental derivada de la reacción.

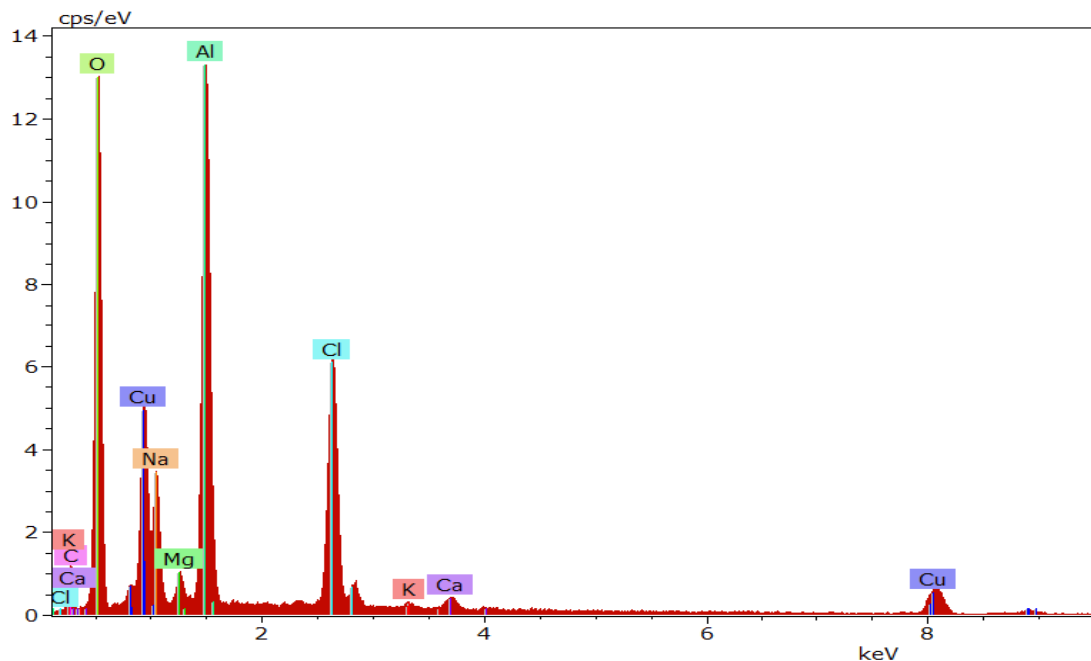


Figura 3.24. Análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al + Al₄Ca reaccionando con agua de mar en presencia del aditivo NaCl.

Como se puede notar en primer lugar se observan los elementos Al y Ca correspondientes a los materiales de partida, otros elementos como el Mg, K, Cl y Na, pertenecen a los residuos de la sal contenida en el agua de mar y a las adiciones de NaCl, mientras que el O, proviene de las sales de esos elementos y también puede ser debido a los subproductos de la reacción tal y como se ha determinado en otras composiciones. Finalmente, el Cu proviene de la rejilla o portamuestras en donde se depositan los polvos para hacer este análisis. Esta composición es absolutamente consistente con lo desarrollado para este espécimen.

La Figura 3.25, corresponde a la imagen de MEB de la misma muestra en donde se puede notar una superficie rugosa en los polvos afectada tanto por la presencia de las sales contenidas en el agua de mar, como por los productos derivados de la reacción.

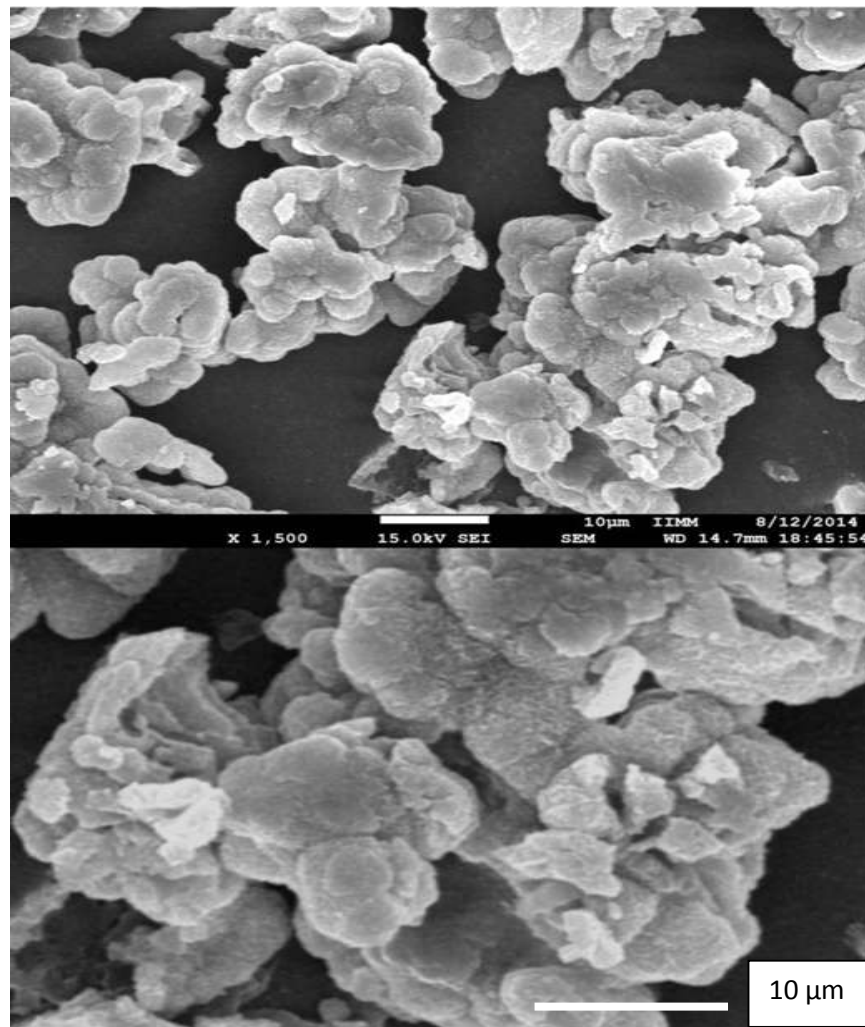


Figura 3.25. Micrografías a 1,500 X, de MEB del sistema Al + Al₄Ca reaccionando con agua de mar en presencia del aditivo NaCl.

Se puede apreciar que hay una gran proporción de partículas menores a 10 μm , las cuales se encuentran aglomeradas. El tamaño de partícula en general es menor que el tamaño antes de la reacción, como se podrá comparar con la imagen del inciso (a) en la Figura 3.4, lo que permite suponer que hubo una fragilización de las partículas como consecuencia de la reacción con el agua de mar y durante la generación de H_2 .

El análisis estructural ensayado por DRX para esta composición se presenta en la Figura 3.26, en donde, se puede observar que no hay evidencia de los materiales de partida, es decir tanto el Al como el intermetálico CaAl_4 fueron descompuestos durante la reacción para producir H_2 .

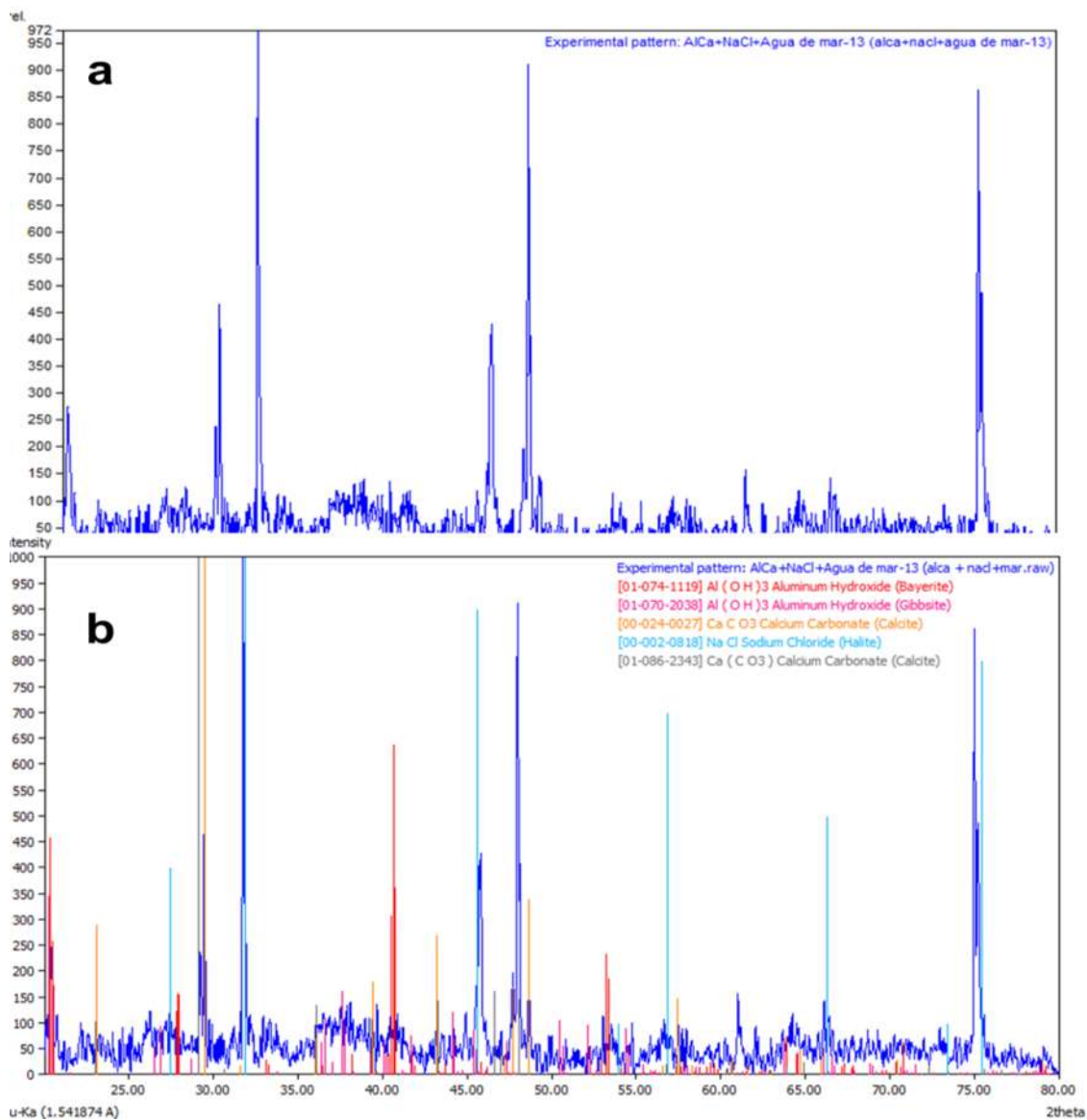


Figura 3.26. Patrones de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar y en presencia del aditivo NaCl: (a) patrón sin indexar y (b) indexado.

De acuerdo al análisis químico por EDS, hay presencia de los elementos Na y Cl, los cuales se muestran en el patrón de DRX como el compuesto cloruro de sodio, además, también se aprecia que el calcio reaccionó con el medio ambiente dando en este caso dos diferentes tipos de compuestos de carbonato de calcio, es decir, hubo polimorfismo en la muestra, ya que una estructura es ortorrómbica y la otra romboedral. De cualquier forma el aluminuro de calcio fue descompuesto para generar hidrógeno. De esa reacción se aprecia que los productos principales fueron los hidróxidos de aluminio, bayerita y gibbsita ambos de composición $\text{Al}(\text{OH})_3$, los cuales son los productos de la reacción de hidrólisis a través de la cual hay generación de H_2 . Estos resultados explican también por qué en este material fue generada la cantidad total (250 ml) según las mediciones directas efectuadas, en donde todo el aluminio reaccionó generando ese gas.

3.4.4. REACCIÓN DE POLVOS DEL SISTEMA Al-Ca + CaO + AGUA DE MAR.

Continuando con la jerarquía de aleaciones las cuales fueron las mejores para la generación de H_2 cuando se agregaron los aditivos, encontramos que esta composición, ocupó el tercer lugar al respecto, de esta forma se comprobó que el CaO es un buen aditivo para acelerar la reacción, empero, debe ser aún optimizado el proceso. La Figura 3.27, muestra los análisis químicos realizados por EDS, en donde, se nota un consistencia en los elementos que participaron en el sistema de reacción, por ejemplo, se identifican picos de Al y Ca, provenientes de la aleación original, además, el Ca y el O aparecen también por la adición del aditivo CaO, aunque el O puede ser debido, de igual forma, a las sales minerales formadas con los elementos Mg, S, Cl y K, provenientes del agua de mar.

Como se ha mencionado el elemento Cu se presenta porque el portamuestras está hecho de este material. Al observar estos resultados se concluye que los elementos que deben estar en los sólidos remanentes únicamente corresponden tanto a los materiales de partida como a los productos de la reacción.

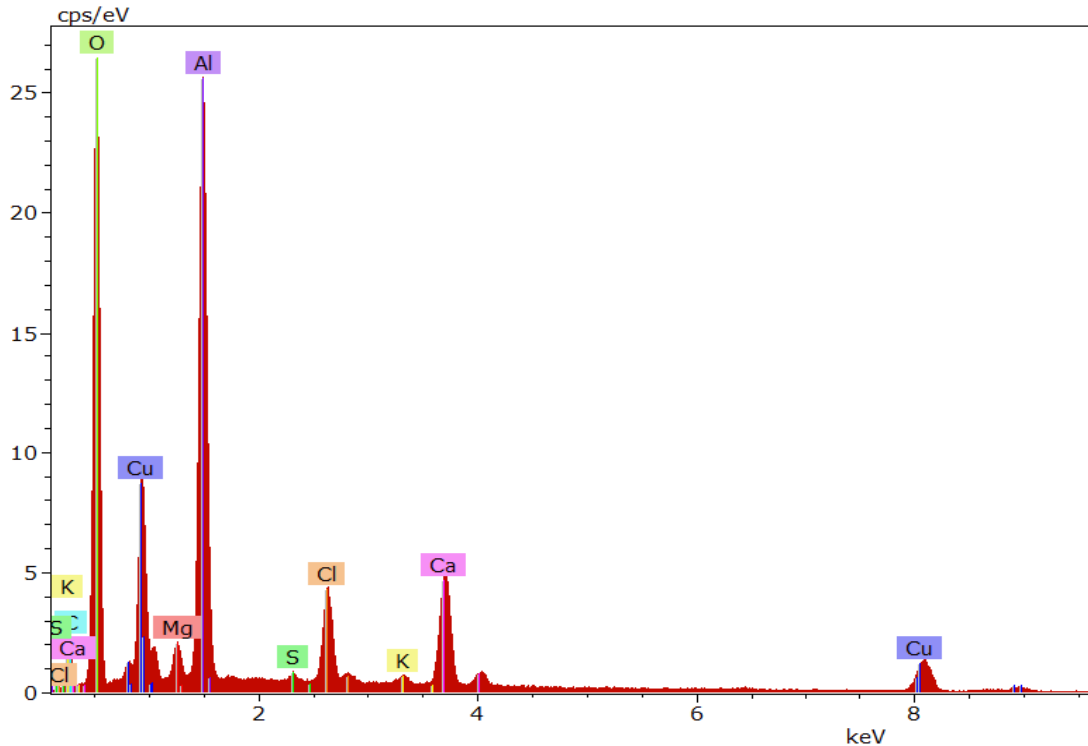


Figura 3.27. Análisis químicos obtenidos por EDS para el sistema Al + Al₄Ca reaccionando con agua de mar en presencia del aditivo CaO.

Por otro lado, la Figura 3.28 muestra una imagen de MEB de los polvos de reacción, en la que se pueden constatar los efectos de la adición del agua de mar a los mismos, induciendo la reacción del Al con el agua para la generación de H₂. En la micrografía de la figura 3. 28 (a) se observa que las partículas aún conservan los efectos de la deformación por su superficie en forma de hojuelas, sin embargo, un acercamiento a las mismas (Figura 3.28 (b)) demuestra la presencia de los productos de reacción, apareciendo entre las partículas zonas en donde se observa un crecimiento anisotrópico típico de hidróxidos de aluminio. Para comprobar los resultados obtenidos en cuanto al tipo de fases presentes fueron realizados análisis mediante DRX. La Figura 3.29 muestra el difractograma obtenido en donde se puede apreciar el compuesto NaCl, como resultado de la depositación de la sal marina en la superficie y el secado de los polvos. De igual forma, se pueden apreciar fases polimorfas del compuesto carbonato de calcio, en este caso las fases presentan la estructura ortorrómbica y romboedral.

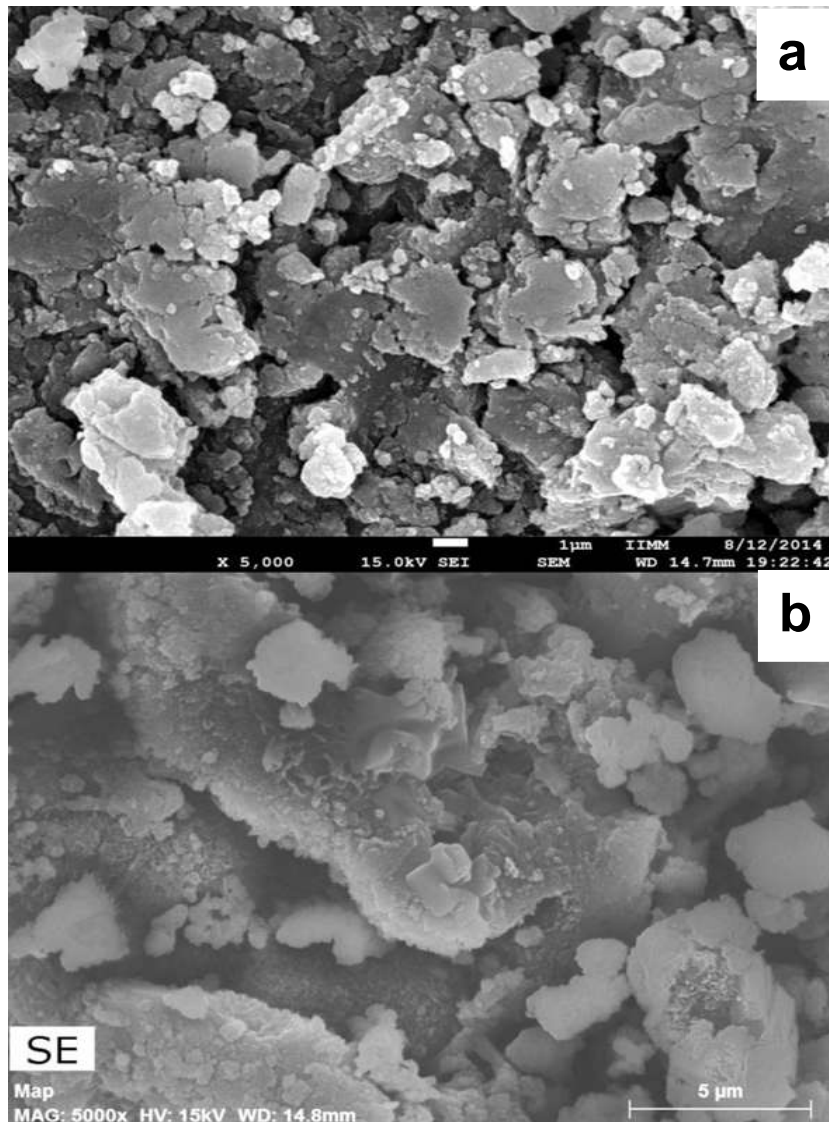


Figura 3.28. Micrografía de MEB del sistema Al + Al₄Ca reaccionando con agua de mar en presencia del aditivo CaO.

Cabe mencionar que este mismo fenómeno sucede en la muestra anterior cuya diferencia es solo el tipo de aditivo usado. Finalmente se aprecia aunque un poco tenue la fase hidróxido de aluminio en este caso llamada mineralógicamente Gibbsita, esta como resultado de la reacción entre el aluminio de la aleación y el agua de mar. Este resultado fue el más pobre de los tres de cualquier forma es recomendable, considerarlo para futuras investigaciones ya que el aditivo es económico.

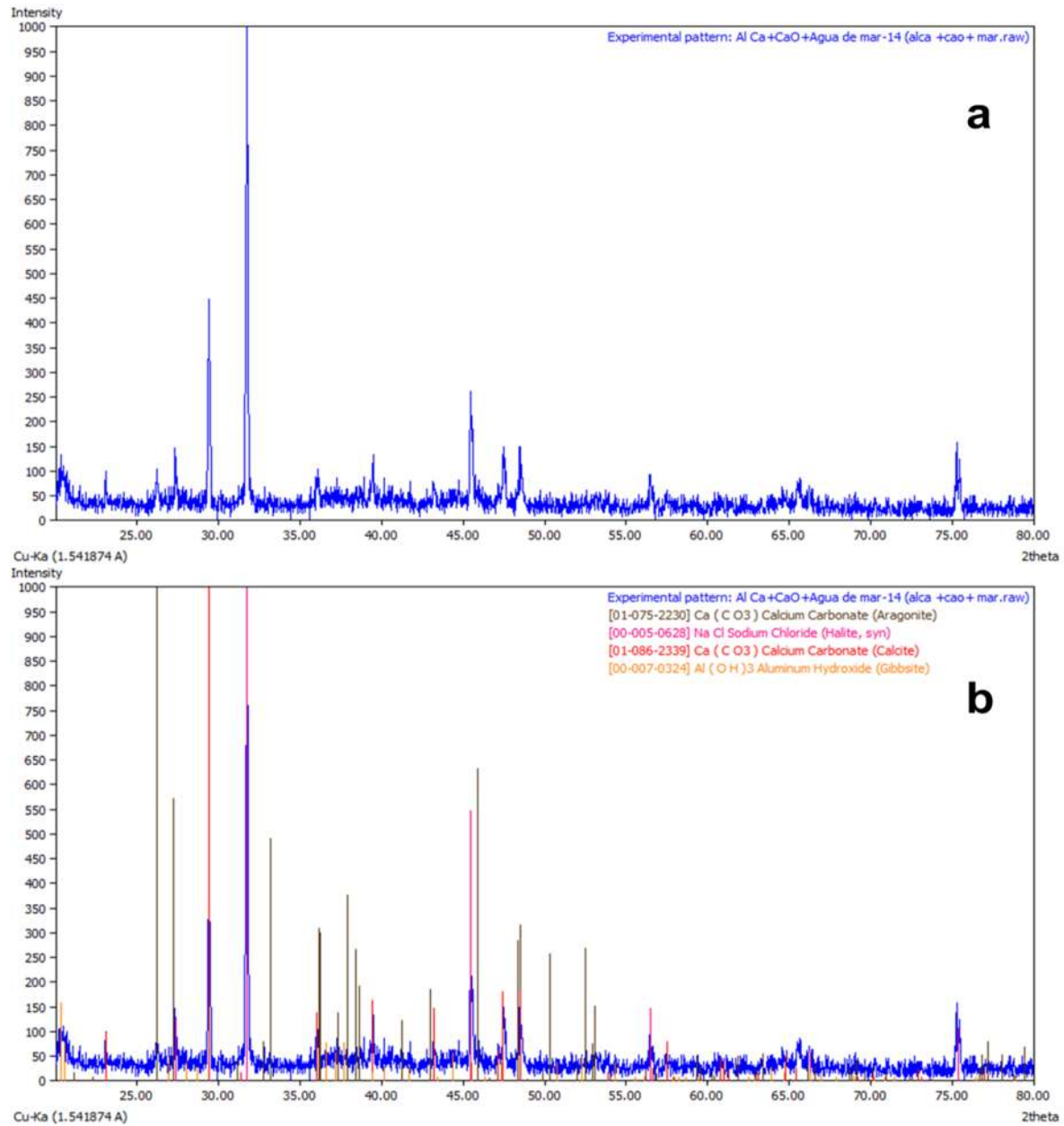


Figura 3.29. Patrones de DRX para el sistema Al-Ca reaccionando con agua de mar y en presencia del aditivo CaO: (a) patrón sin indexar y (b) indexado.

3.5. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y SU EVALUACIÓN.

En esta última parte de los resultados, se mostrará la gráfica (Figura 3.30) y un inserto de una porción magnificada de los primeros tiempos del proceso de reacción, se pueden comparar todos los experimentos realizados, para los diferentes compuestos. Así como para los diferentes tipos de aguas (destilada, de grifo y de mar). En el grafico 3.30 (b) se observan

todos los experimentos que se realizaron y en donde se puede observar y corroborar lo ya explicado anteriormente, como es el caso de que los experimentos que contienen Al-Zn y Al-Fe, no reaccionan con ningún tipo de agua (destilada, de grifo y mar), solo reaccionan al mezclarlos con los aditivos (CaO y NaCl).

De igual manera se puede observar en el grafico 3.30 (a), el inserto presenta una especie de ampliación, ya que los tiempos de inducción son relativamente muy pequeños y por ende fue necesario mostrarlos de esta forma para poder hacer la comparación de los experimentos donde se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a producción y tiempo de inducción. Los cuales fueron los experimentos realizados con AlCa + NaCl + agua destilada y AlCa + NaCl + agua de mar. Lo que corrobora todos los análisis de caracterización mencionados en los apartados anteriores.

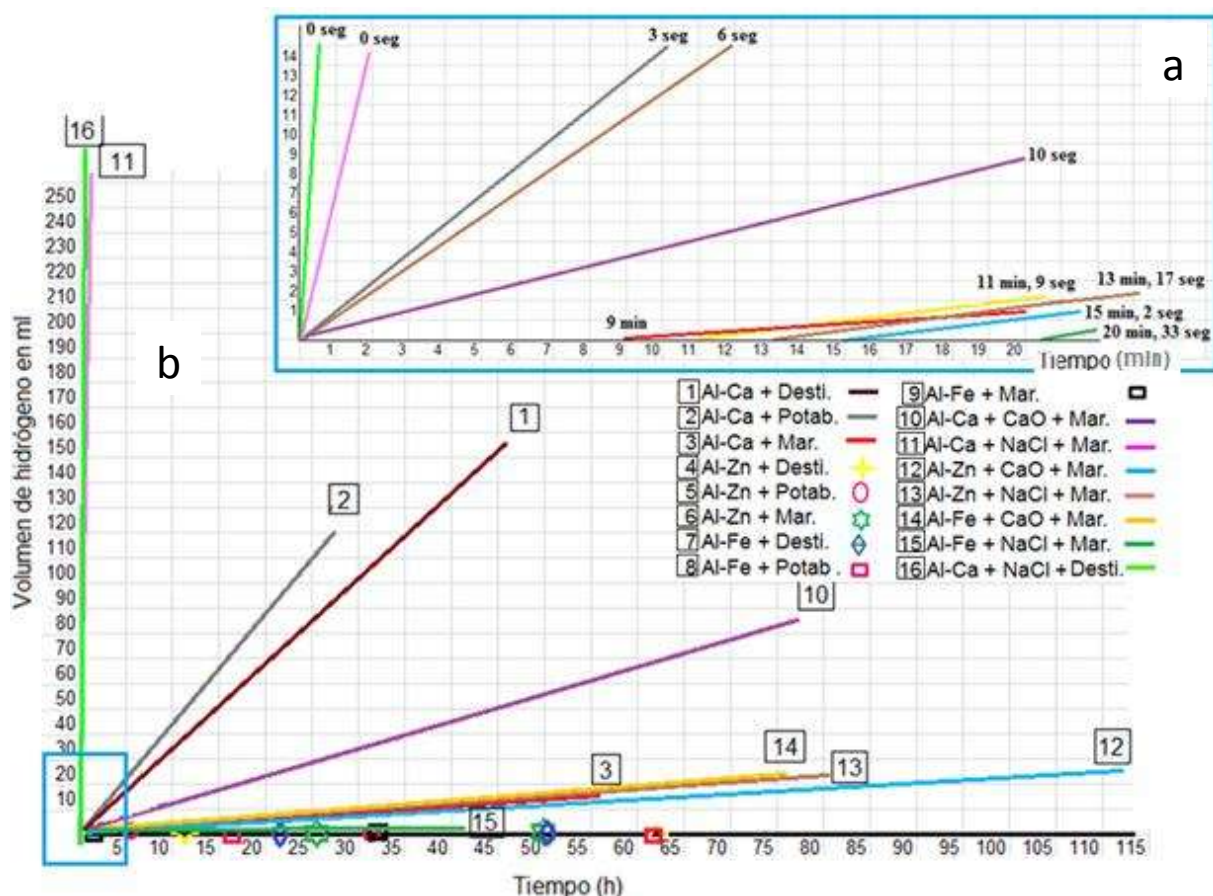


Figura 3.30 Gráfica de producción y tiempos de inducción de hidrogeno de los experimentos realizados.

CAPITULO IV. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

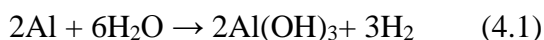
La Tabla No. 4.1, muestra un resumen de los mejores resultados obtenidos en este trabajo, se aprecia que bajo las condiciones experimentales impuestas, los primeros resultados fueron para el sistema Al-Ca, mientras que los sistemas Al-Zn y Al-Fe, no presentaron ninguna propiedad que se deba resaltar de las tres mencionadas y mostradas en la tabla. Dentro de lo que se logró constatar, de los resultados presentados sobre el sistema de reacción de polvos Al-Ca, el agua destilada con adiciones de NaCl, presenta los mejores valores en comparación con el agua de mar con NaCl, aunque este último resultado se considera que es el mejor dado que tiene más potencial para ser empleado industrialmente. Se debe considerar que debido a los altos contenidos de sales minerales presentes en el agua de mar, es obvio que la cantidad de iones (OH) en la misma es menor en comparación con el agua destilada, esto le confiere un potencial de reacción menor y por lo tanto, menores posibilidades de reacción o generación de H₂. Es por eso que en este trabajo, el resultado obtenido mediante el uso del agua de mar, se considera el más prometedor considerando escala industrial. Esto mismo sugiere que en futuras investigaciones se deba emplear una cantidad mayor equivalente de agua de mar para su comparación con otras calidades de agua.

De la misma forma, se aprecia que el mejor de los aditivos fue el NaCl, y que, él mismo activa el proceso de alguna forma para impulsar la reacción con agua de mar, esto en comparación con el empleo únicamente de agua de mar (renglón 3 de la Tabla 2.2) y también en la comparación con la muestra en la que no se usó NaCl, y la reacción fue usando solo agua destilada (muestra No. 1).

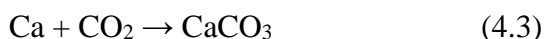
Las adiciones realizadas con CaO, no son malas en general, ya que en otros trabajos se ha mencionado que se presenta un consumo de este reactivo hasta agotarse, por lo que en futuros trabajos debe considerarse el efecto de la variación de este aditivo en la generación de H₂.

Como se aprecia de la Tabla 4.2 debe notarse que en todas las muestras de este sistema el calcio reacciona para dar CaCO₃, lo que es un indicativo de la presencia de ese elemento. En la muestra con adiciones de CaO, inclusive dos tipos de estructuras calcita y aragonita fueron determinadas, ambas siendo de la misma composición pero diferente estructura romboedral y ortorrómbica, respectivamente. Mientras que en las muestras No. 11 y 1, mostraron la formación de dos tipos de calcita, es decir, con diferentes parámetros de red, lo que indica

también un sistema de reacción muy activo en la presencia del elemento Ca. De igual forma, los hidróxidos de aluminio de composición química $\text{Al}(\text{OH})_3$ llamados mineralógicamente, bayerita y gibbsita fueron los productos más importantes de la reacción de hidrólisis de las aleaciones para generar H_2 , siendo el último más común determinado en las muestras. Cabe mencionar que la presencia de este compuesto obedece a la reacción:



Mientras que en el caso de la formación de carbonato de calcio el mecanismo puede venir de acuerdo a las reacciones 11, 12 y 13.



A juzgar por los datos de la tabla 4.2, se puede notar que en la muestra 1, en donde aparece todavía Al del material de partida, se puede deducir que el material intermetálico es el primero que se descompone o reacciona para generar H_2 .

Tabla 4.1. Resumen de los mejores resultados obtenidos en cuanto a volumen, tiempo de producción y de inducción de H_2 .

Muestra	Tipo de agua	Volumen H_2 (ml)	Tiempo de producción (h: min)	Tiempo de inducción (s)
16.-Al-Ca + NaCl	Destilada	250	0:26	0
11.-Al-Ca + NaCl	Mar	250	1:44	0
1.-Al-Ca	Destilada	155	46:42	6
10.-Al-Ca+ CaO	Mar	120	27:32	3
3.-Al-Ca	Mar	86	77:3	10
2.-Al-Ca	Grifo	15	56:06	540

Tabla 4.2. Resumen de las fases encontradas en el sistema Al-Ca.

Muestra	CaAl ₄	Al	CaCO ₃ Calcita/Aragonita	NaCl Halita	Al(OH) ₃ Gibbsita/ Bayerita
16.-AlCa+NaCl+dest	No	No	Si/No	Si	Si/No
11.-AlCa+NaCl+mar	No	No	Si (2T)/No	Si	Si/Si
1.-AlCa+dest.	No	Si	Si (2T)/No	No	No/Si
10.-AlCa+CaO+mar	No	No	Si/Si	Si	Si↓/No
3.-AlCa+mar	Si↑	Si↑	Si↓	Si↑	No
2.-AlCa+ Grifo	Si↑	Si↑	Si↓	No	No

(2T) Dos tipos de estructuras cristalinas

Si↓ poca, Si↑ mucha

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

Las fases cristalinas necesarias para el desarrollo de este trabajo fueron exitosamente obtenidas mediante aleado mecánico y correspondieron a los diagramas de fase de los sistemas Al-Ca, Al-Fe y Al-Zn, las cuales corresponden a: Al + Al₄Ca, Al + Al₁₃Fe₄ y Al (Zn) + Zn (Al), respectivamente.

Tanto los estudios realizados de las mediciones directas de H₂, como DRX, MEB y EDS, señalaron que los mejores resultados obtenidos fueron para el sistema intermetálico Al + Al₄Ca con agua destilada y agua de mar.

Los resultados obtenidos para la reacción de los sistemas de aleación Al-Zn y Al-Fe muestran muy escasa reacción entre ya sea el agua de mar o la destilada.

Los resultados obtenidos de las adiciones de CaO y NaCl, indicaron que la generación de hidrógeno mejoró mucho con las adiciones de NaCl, ya sea reaccionando los polvos con agua destilada o con agua de mar.

Sin embargo, se considera que aunque la velocidad de generación fue menor con la reacción de agua de mar en presencia de NaCl, el resultado es mejor por el interés industrial.

REFERENCIAS

1. Sánchez, J.A. Almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos. Cicy.URL:http://www.cambioclimatico.yucatan.gob.mx/energias-renovables/documentos_posgrados_cicy/Almacenamiento_hidrogeno_en_solidos_Jose_Tec.pdf>[20 mayo 2013].
2. AYALA, C, and Grandett, C, *Estado del arte sobre la obtencion de hidrógeno molecular a partir de algas verdes*. thesis, Departamento de posgrado y educacion continúa, Universidad de San Buenaventura at Cartagena de India. pp. 1. 2012.
3. El-Meligi, A. A. *Hydrogen production by aluminum corrosion in hydrochloric acid and using inhibitors to control hydrogen evolution*. International Journal of Hydrogen_Energy, 36(17): 10600-10607. 2011.
4. Macanás, J., et al. *Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters: The AlHidrox process*. Energy, 36(5): 2493-2501. 2011.
5. Pudukudy, M., et al. *RETRACTED: Hydrogen production from sea water using waste aluminium and calcium oxide*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(9): 7451-7456. 2012.
6. Gupta, R. B. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*, Taylor & Francis: 5-9. 2008.
7. Gupta, R. B. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*, Taylor & Francis: 9-10. 2008.
8. LURUEÑA, R., et al. *El hidrógeno y las pilas de combustible: Domènec e-learning multimedia*. 2009.
9. ENE-FARM.URL:<http://www.fayerwayer.com/2011/02/panasonic-lanza-mejoradas-celdas-de-combustible-para-el-hogar/>.
10. URL:http://www.fuelcell.no/applications_stationary_es.htm
11. J,A, Botas, et al. *La economia del hidrógeno-una vision global sobre la evolucion energetica del siglo XXI*. Departamento de ingenieria quimica y ambiental. Universidad Rey Juan Carlos. pp 9.
12. Garcia BH.*Generacion fotocatalitica de hidrógeno a partir de mezclas agua/metanol usando como sensibilizador grafenos halogenados*. Ph.M. tesis, departamento de ingenieria quimica, Universidad Politecnica de Valencia, España. pp 9-10. 2013.
13. Heben, M.J.; Dillon, A.C.; Gilbert, K.E.H.; Parilla, P.A.; Gennett, T.; Alleman, J.L.; Hornyak, G.L.; Jones, K.M. *Hydrogen in Materials and Vacuum Systems; American Institute of Physics*, Vol. CP 671, 77. 2003.
14. Channing Ahn. *Hydrogen Storage in Metal-Modified Single-Walled Carbon Nanotubes*. California Institute of Technology. DOE 2003.
15. Ahn, D. *Hydrogen Storage in metal-modified single-walled carbon nanotubes*. Other Information: PBD: 30 Apr 2004; Medium: ED; Size: 11 pages. 2004.
16. V.V Simonyan and J.K. Johnson, *Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes and Graphitic Nanofiber*, Journal of Alloys and compounds 330-332, 659-665. (january 17, 2002).
17. Ragaiy Zidan, Apparao M. Rao, Ming Au. *Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage*. Hydrogen Technology Laboratory. Savannah River Technology Center (SRTC). DOE 2003.

18. Schlapbach. L, A. Zuttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature, 2001, vol. 414, pp. 353-358.
19. B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review,*” in Int. J. Hydrogen Energy, vol. 32, p. 1121, (2007).
20. Proyecto HISTORY, (*Hydrogen Storage in Hydrides for Safe Energy Systems*). European commission. References: ENK6-CT-2002-00600.
21. Berdovsky, Y. N. *Intermetallics Research Progress*, Nova Science Publishers. New York, pp 1-2, 2008.
22. Gerhard Sauthoff. *Intermetallics*. New York, VCH Publishers. pp 27-42, 1995.
23. Liu C.T., McKamey C. G., and Lee E. H. *Environmental effects on room-temperature ductility and fracture in Fe₃Al*, Scripta Metall, 24(2), 385-390, 1990.
24. M. Salazar, R. Perez, G. Rosas. *Environmental embrittlement characteristics of the AlFe and AlCuFe intermetallic systems*. Journal of new Materials for electrochemical systems, 8, 97-100, 2005.
25. McKawey C.G. *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic compounds*. International Thomson Publishing, 351-391, 1996.
26. G.L. Chen and C.T. Liu. *Moisture induced environmental embrittlement of Intermetallics*. International Materials Reviews. 46, 253-270, 2001.
27. M. Salazar, A. Albitar, G. Rosas, R. Pérez. *Structural and Mechanical properties of the AlFe intermetallic alloy with Li, Ce and Ni additions*. Materials Science and Engineering. A351, 154-159, 2003.
28. John Wiley. *Intermetallic compounds, principles and practice*. J.H. Westbrook Editor. 1995.
29. G. Rosas, R. Esparza, A. Bedolla, R. Pérez. *Effect of Li alloying on the microstructure and mechanical properties of Ni₃Al*. ATM Journal. 9(1), 99-102, 2007.
30. N. Narita, H.K. Birnbaum. *On the role of phase transitions in the hydrogen embrittlement of stainless steels*. Scripta Metallurgica, 14, 1355-1358, 1980.
31. Bobby Kannan M., V.S. Raja. *Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al alloy*. Journal of Materials Science, 41, 5495-5499, 2006.
32. M. R. Louthan Jr., G.R. Caskey Jr., J.A. Donovan, D.E. Rawl Jr. *Hydrogen embrittlement of metals*. Materials science and Engineering, 10, 357-368, 1972.
33. I. Okonska, M. Nowak, E. Jankowska and M. Jurczyk, *Hydrogen storage by Mg-based nanomaterials*, Rev. Adv. Mater. Sci. Vol. 18, 2008, pp 627-631.
34. The Minerals, M., et al. (2011). *TMS 2011, 140th Annual Meeting & Exhibition*, Supplemental proceedings. Volume 1, pp 339.
35. Suryanarayana C. In: *Powder metal technologies and applications*. ASM Handbook, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 80-90.
36. Suryanarayana C, Ivanov E, Noufi R, Contreras MA, Moore JJ. *J Mater Res; mechanical alloying and milling*, pp 22. 2001.
37. Kaloshkin SD, Tomlin IA, Andrianov GA, Baldokhin UV, Shelekhov EV. *Mater Sci Forum*; pp 235-238. 1997
38. Kuhrt C, Schropf H, Schultz L, Arzt E. In: deBarbadillo JJ, et al. *Mechanical alloying for structural applications*. Materials Park, OH: ASM International, pp. 269-73. 1993.

39. Suryanarayana, C. (1995). *Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders?* Intermetallics 3(2): 153-160.
40. Gavrilov D, Vinogradov O, Shaw WJD. In: Poursartip A, Street K, editors. Proc. Inter. Conf. on Composite Materials, ICCM-10, vol. III. Woodhead Publishing, pp 11. 1995.
41. Suryanarayana C, et al., editors. *Processing and properties of nanocrystalline materials*. Warrendale, PA: TMS, pp 453-64. 1996.
42. C. Suryanarayana. *Mechanical alloying and milling*. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, journal of materials science, 46, pp 24-26. 2001.
43. Suryanarayana, C. (2004). *Mechanical Alloying And Milling*, Taylor & Francis. pp 488, 2004.
44. Clauer, A. H., et al. *Solid state powder processing: proceedings of a symposium sponsored by the TMS Powder Metallurgy Committee, and held at the TMS Fall Meeting in Indianapolis, Indiana, October 1-5, 1989*, Minerals, Metals & Materials Society. pp 227-39. 1990.
45. Qin Y, Chen L, Shen H. *characterization of nanocrystalline tantalum nitride formed by solid-gas reaction during mechanical alloying*. Journal Alloys and Compounds, vol 269. pp 238-40. 1998.
46. Klassen, T., et al. *BALL MILLING OF SYSTEMS WITH POSITIVE HEAT OF MIXING: EFFECT OF TEMPERATURE IN Ag-Cu*. Acta Materialia 45(7): pp 2921-2930. 1997.
47. Fu, Z. and W. L. Johnson. *Nanophase Zr-Al solid solutions by mechanical alloying at elevated temperatures*. Nanostructured Materials 3(1-6): pp 175-180. 1993
48. Mishurda J. C, University of Idaho, Moscow, ID, unpublished results, 1993.
49. Kimura H, Kimura M. In: Clauer AH, de Barbadillo JJ, editors. *Solid state powder processing*. Warrendale, PA: TMS, 1990. pp. 365-77.
50. Lee, C. H., et al. *Effect of Ambient Temperature on the MA and MG Processes in Ni-Zr Alloy System*. Japanese Journal of Applied Physics 29(3R): pp 540-44. 1990.
51. (Sam) Froes, F.H., Senkov, O.N. and Baburaj, E. G., *Synthesis of Nanocrystalline Materials-an Overview*, Mater. Sci. & Eng., Vol. A301. 2001
52. Nayak, S. S., et al. *Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al-Fe alloys prepared by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering: A 527(9): pp 2370-2378. 2010.
53. Huang, B., et al. *Amorphization of Al/Fe alloys formed by ball milling and repeated rolling*." Journal of Non-Crystalline Solids 117-118, Part 2(0): pp 688-691. 1990.
54. Sergei D, et al. *Composed Phases and Microhardness of Aluminium-Rich Aluminium-Iron Alloys Obtained by Rapid Quenching, Mechanical Alloying and High Pressure Torsion Deformation*. Materials transactions, vol 43, pp 2031-2038. 2002.
55. Kattner, U. *The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria*. JOM 49(12): pp 14-19. 1997.
56. Kelton K, F. *Quasycrystals: structure and stability*. International materials reviews, vol 38. pp 105-137. 1993.

57. Laissardiere G T, Nguyen-Manh D and Mayou D. American physical society. vol 97. 2005.
58. Was, G. S. and T. Foecke. *Deformation and fracture in microlaminates*. Thin Solid Films 286(1–2): pp 1-31. 1996.
59. Mullins, W. W. and R. F. Sekerka. *Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy*. Journal of Applied Physics 35(2): pp 444-451. 1964.
60. Nayak, S., et al. *Aluminium-based nanocomposites by non-equilibrium processing routes*. Transactions of the Indian Institute of Metals 59(2): pp 193-198. 2006.
61. Niu, X. P., et al. *Fretting wear of mechanically alloyed Al-Fe and Al-Fe-Mn alloys*. Wear 193(1): pp 78-90. 1996.
62. Pabi, S. K. and B. S. Murty. *Mechanism of mechanical alloying in NiAl and CuZn systems*. Materials Science and Engineering: A 214(1–2): pp 146-152. 1996.
63. Pabi, S. K., et al. *Mathematical modelling of the mechanical alloying kinetics*. Acta Materialia 46(10): pp 3501-3510. 1998.
64. Riontino, G. and A. Zanada. *A precipitation study of two rapidly solidified Al-Fe alloys*. Materials Science and Engineering: A 179–180, Part 1(0): pp 323-326. 1994.
65. Froes, F. H., et al. *Synthesis of nanocrystalline materials. an overview*. Materials Science and Engineering: A 301(1): pp 44-53. 2001.
66. Löffler, H. and D. Bergner. *Structure and structure development of Al-Zn alloys*. Berlin: Akademie Verlag, 1995.
67. Mondolfo, L. *Aluminium Alloys: Structure and Properties Butterworths & Co. Ltd., London*. 1976.
68. Löffler, H., et al. *Evaluation of Several Free Transformation Enthalpies Occurring in AlZn Alloys*. physica status solidi (a) 132(2): pp 339-352. 1992
69. Popović, S., et al. *Lattice Constant of Al-Rich Matrix of Two Al-(8 and 24) at% Zn Alloys in Equilibrium with (Metastable) Guinier-Preston Zones and β (Zn) Equilibrium Phase*. physica status solidi (a) 111(2): pp 417-429. 1989.
70. Popović, S., et al. *Lattice constant of the F.C.C. Al-rich α -Phase of Al-Zn alloys in equilibrium with GP zones and the β (Zn)-Phase*. physica status solidi (a) 130(2): pp 273-292. 1992.
71. Stoloff NS, Alman DE. *Powder processing of intermetallic alloys and intermetallic matrix composites*. Mater Sci Eng, A; 144: pp 51–62. 1991.
72. Dimiduk DM, Miracle DB, KimYW, Mendiratta MG. *Recent progress on intermetallic alloys for advanced aerospace system*. ISIJ Int; 31: pp 1223–34. 1991.
73. Ozturk K, Chen LQ, Liu ZK. *Thermodynamic assessment of the Al–Ca binary system using random solution and associate models*. J Alloys Compd; 340: pp 199–206. 2002.
74. Islam F, Medraj M. *Thermodynamic modeling of Mg–Al–Ca systems*. Can Metall Q; 44: pp 523–6. 2004.
75. Kevorkov D, Schmid-Fetzer R. *The Al–Ca system, part 1: experiment investigation of phase equilibria and crystal structures*. Z Metall kd; 92: pp 946–52. 2001.
76. Huang BQ, Corbett JD. *Two new binary calcium-aluminum compounds: Ca₁₃Al₁₄, with a novel two-dimensional aluminum network, and Ca₈Al₃, an Fe₃Al-type analogue*. Inorg Chem; 37: pp 5827–33. 1998.

77. Chaubey, A. K., et al. *Effect of particle dispersion on the mechanical behavior of Al-based metal matrix composites reinforced with nanocrystalline Al-Ca intermetallics*. Journal of Alloys and Compounds 536, Supplement 1(0): S134-S137. 2012.
78. Zhu, J., et al. *The effect of boron on charge density distribution in Ni₃Al*. Acta Materialia 45(5): pp 1989-1994. 1997.
79. Ellis, T.W. and E.D. Gibson, *New Extensions in the Development of Deformation Processed Metal-Metal Matrix Composites*. First International Conference on Processing Materials for Properties: pp 19-22. 1993.
80. Rosenband, V. and A. Gany. *Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water*. International Journal of Hydrogen Energy 35(20): pp 10898-10904. 2010.
81. Uehara K, Takeshita H, Kotaka H. *Hydrogen gas generation in the wet gutting of aluminum and its alloys*. Journal Mater Process Technol; 127: pp 174-7. 2002.
82. Watanabe, M. and Y. Watanabe. *Grinding submerged aluminum to increase reacting; hydrolysis in pure water, industrial aluminum waste metal as a cheap source material; simple, safe; fuel for portable fuel cell*, Google Patents. 2006.
83. Watanabe, M., et al. *Method for generating hydrogen gas utilizing activated aluminum fine particles*, Google Patents. 2007.
84. Alinejad, B. and K. Mahmoodi. *A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water*. International Journal of Hydrogen Energy 34(19): pp 7934-7938. 2009.
85. Mahmoodi, K. and B. Alinejad. *Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water*. International Journal of Hydrogen Energy 35(11): 5227-5232. 2010.
86. Klanchar, M. and T. G. Hughes. *System for generating hydrogen*, Google Patents. 1997.
87. Lee, W. W. *Exploding metal electrical conductor with high power pulse of electrical current, thus dispersing metal into water-aluminum fuel powder mixture, hot spots, water and aluminum forming hydrogen, second larger reaction chamber, heat exchanging*, Google Patents. 1992.
88. Lee WW. *Launching projectiles with hydrogen gas generated from aluminum fuel powder/water reactions*. United State patent. 1991.
89. Andersen, E. R. and E. J. Andersen. *Method for producing hydrogen*, Google Patents. 2003.
90. Brinkley WJ. *Method and apparatus for generating hydrogen gas on demand from water with recovery of water and complete recycling of consumable material*. United State Patent Application; 2004.
91. Benson RF, Langebrake LC. *Fuel cell with simultaneous gas generation*. United State patent. 2006.
92. Ilyukhina, A. V., et al. *Mechanochemical activation of aluminum with gallams for hydrogen evolution from water*. International Journal of Hydrogen Energy 35(5): pp 1905-1910. 2010.
93. Dupiano, P., et al. *Hydrogen production by reacting water with mechanically milled composite aluminum-metal oxide powders*. International Journal of Hydrogen Energy 36(8): pp 4781-4791. 2011.

94. Soler, L., et al. *Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate*. International Journal of Hydrogen Energy 35(3): pp 1038-1048. 2010.
95. Cheng-Chuan Wang, Y.-C.C., Chia-Ying Yen, *Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder*. Procedia Engineering, 2011.
96. Teng, H.-T., et al. *Effect of Al(OH)₃ on the hydrogen generation of aluminum–water system*. Journal of Power Sources 219(0): pp 16-21. 2012.
97. Huang, X.-N., et al. *Hydrogen generation from hydrolysis of aluminum/graphite composites with a core–shell structure*. International Journal of Hydrogen Energy 37(9): pp 7457-7463. 2012.
98. Chen, X., et al. *Research of hydrogen generation by the reaction of Al-based materials with water*. Journal of Power Sources 222(0): pp 188-195. 2013.