

CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES BASE TI-CR-V OBTENIDAS POR
ALEADO MECÁNICO PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN EL
ESTADO SÓLIDO

DIEGO FERNANDO PACHECO SANTOS

JERZON ANDRÉS CORREA PEÑA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2019

CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES BASE TI-CR-V OBTENIDAS POR
ALEADO MECÁNICO PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN EL
ESTADO SÓLIDO

DIEGO FERNANDO PACHECO SANTOS
JERZON ANDRÉS CORREA PEÑA

Trabajo de grado de investigación para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ph.D. en Corrosión

Codirector

ALEJANDRO DAVID MARTÍNEZ AMARIZ
Ph.D. en Ingeniería Metalúrgica y Materiales

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2019

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a Dios por guiar mis pasos a lo largo de este camino, por darme la fortaleza para superar cada uno de los obstáculos y por permitirme terminar una etapa más en mi vida.

A mis padres, Mariana Santos Flórez y José Orlando Pacheco Barbosa, por todo su amor y apoyo incondicional a lo largo de mi vida, por creer en mis sueños y ofrecer una mano para poder alcanzarlos y principalmente por acompañarme en los momentos de mayor adversidad.

A mis tíos Simón Pacheco, Jeins Santos y Amparo Villamizar, quienes con su ayuda, cariño y comprensión han sido parte fundamental de mi vida.

A mi enamorada Julieth Delgado que durante el tiempo de relación ha sabido apoyarme para continuar y no renunciar, y a mi hija Evangeline por ser la fuente de motivación e inspiración para poder superarme y salir adelante.

A todos mis amigos, compañeros y profesores de la universidad que de una u otra manera contribuyeron a mi formación personal y profesional.

Diego Fernando Pacheco Santos

DEDICATORIA

A Dios por estar a mi lado en todo momento y por darme fuerzas para nunca desfallecer.

A mi madre Yaneth Peña por ser el motor de mi vida, mi ejemplo y mi mayor orgullo, a mi padre Heliberto Correa por su apoyo incondicional y a mi padrastro Libardo Galvis por sus consejos de vida.

A mi hermanita Paula por ser la niña de mis ojos y compañerita de vida, a mis nonos por su eterno cariño, amor y confianza en mí.

A mis tíos, mis tías, mis primos, mis primas, a mi padrino, a mi madrina y a toda mi familia en general por todo su apoyo y por siempre estar acompañándome en los momentos buenos y malos de la vida.

A mis amigos por su honestidad, su apoyo y por estar junto a mí en este camino llamado vida.

A todas aquellas personas que brindan lo mejor de sí en todo momento.

Jerzon Andrés Correa Peña

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos primordialmente a Dios, por guiar cada uno de nuestros pasos, por darnos la fortaleza para superar las adversidades y por permitirnos culminar satisfactoriamente nuestra carrera universitaria.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), por abrirnos las puertas al conocimiento, por todos los años de aprendizaje brindados, por ayudarnos a crecer como personas integra y por proporcionar en nosotros una excelente formación profesional.

A COLCIENCIAS por el apoyo constante a la ciencia en el país y por el patrocinio específico en nuestro proyecto de investigación.

Al Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros el cual como director de proyecto siempre nos ofreció su apoyo y conocimiento para poder culminar este trabajo.

Al Ph.D David Alejandro Martínez Amariz el cual como codirector nos aportó su experiencia, su disposición y orientación en la realización de la investigación.

Agradecemos a la Universidad Federal de Rio de Janeiro por los equipos suministrados para la realización de este proyecto y en especial al Ph.D Dilson Silva Dos Santos el cual como investigador asociado al proyecto nos aportó su experiencia y consultoría externa durante el desarrollo de esta investigación.

A nuestros amigos y compañeros de carrera, que hicieron de nuestro paso por la universidad un espacio más ameno, en especial a Brayan Ordoñez, Karol Quintero, Luis Acevedo, Eduard Hernández, Kelly Barbosa, Lyuba Lozano, Jefferson Bolaños, Melissa Hernández, Julián Quintero y Santiago Peña.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	18
1.1 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	18
1.1.1 Almacenamiento como gas presurizado..	18
1.1.2 Almacenamiento como líquido comprimido.....	18
1.1.3 Almacenamiento en forma de hidruros metálicos.	19
1.1.4 Comparación entre los diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno.....	20
1.2 HIDRUROS METÁLICOS	20
1.2.1 Formación del hidruro metálico.....	22
1.3 MOLIENDA O ALEADO MECÁNICO.....	25
2. OBJETIVOS.....	26
2.1 OBJETIVO GENERAL	26
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.1 MATERIALES	27
3.2 PRODUCCIÓN DE LA ALEACIÓN	27
3.3 TRITURACIÓN Y MOLIENDA MECÁNICA DE LA ALEACIÓN	27
3.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	29
3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	29
3.4.2 Espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS)	29
3.4.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	29
3.5 ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO	30

3.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	31
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)	31
4.1.2 Difracción de rayos-X (DRX).....	33
4.1.2.1 Muestras antes del proceso de hidrogenación.....	33
4.1.2.2 Muestras después del proceso de hidrogenación.....	37
4.2 ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO	39
4.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	43
5. CONCLUSIONES	45
6. RECOMENDACIONES.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	47

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Comparación de los diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno.	21
Tabla 2. Características de los diferentes elementos utilizados en la aleación.	28
Tabla 3. Composición química nominal de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ producida.	28
Tabla 4. Condiciones para el proceso de molienda de las muestras de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$	28
Tabla 5. Tamaño de partícula promedio de las muestras de aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$. .	32
Tabla 6. Análisis semicuantitativo de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenido a través de los espectros de EDS.	33

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Proceso de la formación de hidruros en los metales. (Adaptado de ²⁰) .	24
Figura 2. Curva esquemática de las etapas del proceso de activación en los materiales formadores de hidruros. (Adaptado de ²²)	25
Figura 3. (a) Micrografía SEM de la muestra de $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ triturada manualmente y (b) gráfico del análisis por EDS.....	31
Figura 4. (a) Micrografía SEM de la muestra de $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ obtenida por molienda mecánica por 1h y (b) gráfico del análisis por EDS.	32
Figura 5. (a) Micrografía SEM de la muestra de $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ obtenida por molienda mecánica por 3h y (b) gráfico del análisis por EDS.	32
Figura 6. Difractogramas de rayos-X para las muestras antes del proceso de hidrogenación de la aleación $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ obtenidas por (a) trituración manual y (b) molienda mecánica por 1 hora.....	34
Figura 7. Patrón DRX de la fase $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$ presente en la aleación de $TiCr_{1.8}$ (Adaptado de ⁴⁵).....	35
Figura 8. Patrones DRX para las muestras hidrogenadas de la aleación $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ obtenidas por (a) trituración manual, (b) molienda mecánica por 1 hora y (c) molienda mecánica por 3 horas.	38
Figura 9. Curvas de absorción de hidrógeno para las muestras de aleación $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ obtenidas por (a) trituración manual, (b) molienda mecánica por 1 hora y (c) molienda mecánica por 3 horas.	40
Figura 10. Curvas DSC de la desorción de hidrógeno en las muestras de $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ en el estado de a) Triturada, b) Molida por 1 hora y c) Molida por 3 horas.....	43

RESUMEN

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES BASE TI-CR-V OBTENIDAS POR ALEADO MECÁNICO PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN EL ESTADO SÓLIDO*

AUTORES: Correa Peña, Jerzon Andrés y Pacheco Santos, Diego Fernando**

PALABRAS CLAVES: Molienda mecánica, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$, fase BCC, contaminación de la superficie, tamaño de partícula.

DESCRIPCIÓN: En el presente trabajo de investigación se estudió la influencia del proceso de molienda mecánica de alta energía en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$. La aleación fue sintetizada por fusión por arco y triturada manualmente. Los efectos de la molienda mecánica fueron estudiados durante periodos de tiempo de 1 hora y 3 horas a 300 RPM con una relación de peso bolas/peso de la muestra 10:1. Los análisis DRX revelaron la formación de solución sólida de fase BCC, característica de las aleaciones base TiCrV , y formación de hidruros de $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ y de TiH_2 con estructura ortorrómbica y BCC, respectivamente. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ disminuyó con el aumento del tiempo de molienda. Las razones de la caída en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno son principalmente dos: contaminación de la superficie del polvo de la aleación y cambios en la microestructura generados por la deformación plástica en el proceso de molienda. Sin embargo, se observó un aumento en la cinética de absorción a mayores tiempos de molienda. Este fenómeno puede ser explicado por el efecto catalítico producido por la disminución en el tamaño de partícula de las muestras. El análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) logró determinar que el hidruro de $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ almacenó mayor cantidad de hidrógeno y posee menor temperatura de desorción en comparación con el hidruro de TiH_2 .

* Proyecto de grado: proyecto de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de materiales. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Ph.D. Alejandro David Martínez Amariz

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION OF TI-CR-V BASE ALLOYS OBTAINED BY MECHANICAL ALLOY FOR STORAGE OF HYDROGEN IN THE SOLID STATE*

AUTHORS: Correa Peña, Jerzon Andrés & Pacheco Santos, Diego Fernando**

KEYWORDS: Mechanical grinding, $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$, BCC phase, surface contamination, particle size.

DESCRIPTION:

In the present research project was studied the influence of the process of mechanical milling of high energy in the storage capacity of hydrogen of $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ alloy. The alloy was synthesized by arc fusion and manually crushed. The effects of mechanical milling were studied for periods of time of 1 hour and 3 hours at 300 RPM with a weight / weight ratio of the sample 10: 1. The XRD analyzes revealed solid phase formation of BCC phase, characteristic of TiCrV base alloys, and formation of $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ hydrides and TiH_2 hydrides with orthorhombic structure and BCC, respectively. The hydrogen storage capacity of the $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ alloy decreased with the increase in grinding time. The reasons for the drop in hydrogen storage capacity are mainly two: contamination of the surface of the alloy powder and changes in the microstructure generated by the plastic deformation in the grinding process. However, an increase in absorption kinetics was observed at longer milling times. This phenomenon can be explained by the catalytic effect produced by the decrease in the particle size of the samples. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis was able to determine that the $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ hydride stored a greater amount of hydrogen and has a lower desorption temperature compared to the TiH_2 hydride.

* Degree project: research Project.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de materiales. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Ph.D. Alejandro David Martínez Amariz.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el 87% de la demanda energética mundial es cubierta por combustibles de origen fósil como el gas natural, el petróleo y el carbón¹. Sin embargo, los combustibles fósiles son recursos energéticos no renovables de los que quedan cantidades finitas. Así, de acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA) las reservas de petróleo se estiman en 30 años, las de gas natural en 50 años y las de carbón en 190 años². Por otra parte, la combustión de combustibles de origen fósil da lugar a la emisión de CO₂, él cual es el principal responsable del calentamiento global y de los cambios climáticos relacionados con nuestro planeta.

Por tanto, son necesarias políticas mundiales y regionales serias para mitigar la problemática actual y es el desarrollo de nuevas energías amigables con el medio ambiente, la solución. El hidrógeno se considera como una respuesta prometedora de una serie de tecnologías que podrían implementarse a gran escala en un futuro previsible para combatir la dependencia actual de la energía a partir de combustibles de origen fósil. El hidrógeno es un candidato ideal como portador de energía para aplicaciones móviles y estacionarias, ya que exhibe el contenido de energía más alto por unidad de peso (28.712 Kcal/Kg) comparado con cualquier combustible fósil³, al tiempo que evita los efectos adversos sobre el medio ambiente.

¹ BISQUERT, Juan. Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia. España: Universitat Jaume I. Departamento de Física Aplicada. 2005.

² LINARES HURTADO, José Ignacio y MORATILLA SORIA, Beatriz Yolanda. El hidrógeno y la energía. [En línea]. Colección: Avances de Ingeniería. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI. 2007. (Recuperado en 15 de febrero 2019.) Disponible en http://www.foronuclear.org/pdf/el_hidrogeno_y_la_energia.pdf

³ Foro de la Industria Nuclear Española. ¿Qué es el hidrógeno y cuál es su papel como vector energético? [En línea]. Madrid, junio de 2010. (Recuperado en 15 octubre 2018.) Disponible en: <https://www.foronuclear.org/es/100957-faqas-sobre-energia/capitulo/115474-19-ique-es-el-hidrogeno-y-cual-es-su-papel-como-vector-energetico>.

Sin embargo, la utilización del hidrógeno como vector energético a escala global requiere significativos avances científicos y técnicos, sí lo que se desea es establecer un sistema de energía basado en el hidrógeno. Es así como en la actualidad Europa abrió una gran convocatoria dentro del programa de financiación FCH2 JU para implementar las tecnologías del hidrógeno como solución energética, limpia y eficiente, por un valor de €50.000.000⁴. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) de la misma forma está patrocinando investigaciones de este tipo por valores de más de US\$200.000.000⁵.

No obstante, para que la economía del hidrógeno evolucione la tecnología del almacenamiento de hidrógeno supone un reto clave aún por resolver, por esta razón es necesario desarrollar un sistema seguro y económicamente rentable. En las últimas dos décadas países como los Estados Unidos de América, Rusia, España, Inglaterra, Brasil, entre otros, han desarrollado múltiples investigaciones para desarrollar nuevos métodos y sistemas para el almacenamiento de hidrógeno. Las investigaciones han demostrado que el almacenamiento químico o físico de hidrógeno en materiales a base de metales de transición debido a la formación de hidruros metálicos, tiene ventajas potenciales en comparación con los actuales métodos de almacenamiento^{6, 7, 8}.

⁴ European Commission. Fuel cells and hydrogen. [En línea]. (Recuperado en 18 octubre 2018.) Disponible en: <https://www.fch.europa.eu/>

⁵ ZHANG, Yingchun. Computational study of the transport mechanisms of molecules and ions in solid materials. Ph.D. Thesis, Texas A&M University, May 2006, 308p.

⁶ SATYAPA, Sunita; PETROVIC, Jhon; READ, Carole; THOMAS, George; ORDAZ, Grace. The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. En: *Catalysis Today*. February 2007, vol. 120, pp. 246–256.

⁷ NIAZ, Saba; MANZOOR, Taniya; PANDITH, Altaf. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. October 2015, vol 50, pp. 457-469.

⁸ JAIN, I.P.; JAIN, Pragya y JAIN, Ankur. Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides. En: *Journal of Alloys and Compounds*. August 2010, vol. 503, Issue 2, pp. 303-339.

A corto plazo será necesario que la tecnología del hidrógeno sea eficiente y económicamente viable, por tanto, es en esta vía que se deben unir esfuerzos para avanzar en el estudio de materiales almacenadores de hidrógeno, igualmente para desarrollar métodos y sistemas para almacenar hidrógeno en dichos materiales. Por ello, el presente proyecto de investigación surge como una posibilidad de contribución en la búsqueda de alternativas que permitan desarrollar nuevos materiales para el almacenamiento de hidrógeno y de esta forma avanzar en la denominada economía del hidrógeno.

En el presente trabajo de investigación se estudió la influencia del proceso de molienda mecánica de alta energía en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$. La aleación fue producida por fusión por arco y triturada manualmente. Los efectos de la molienda mecánica fueron estudiados durante periodos de tiempo de 1 hora y 3 horas a 300 RPM con una relación de peso bolas/peso de la muestra 10:1. La capacidad de almacenamiento de las muestras de aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ se investigó mediante técnicas PCI en un equipo Sievert's PCTPro-2000. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue usada para determinar la temperatura de desorción y la estabilidad de los hidruros formados.

1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

1.1 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El hidrógeno se puede almacenar como gas presurizado, líquido criogénico y en estado sólido como combinación química o física con materiales, como hidruros metálicos, hidruros complejos y materiales basados en carbono⁹. Cada una de estas opciones posee ventajas atractivas para el almacenamiento de hidrógeno. A continuación, se describen los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno empleados en la actualidad.

1.1.1 Almacenamiento como gas presurizado. El almacenamiento del hidrógeno como gas presurizado ha sido el método más utilizado, práctico y estudiado desde el siglo XIX. Consta principalmente de cilindros presurizados a altas presiones, alrededor de los 20 MPa, aunque recientemente se están desarrollando cilindros más livianos con materiales compuestos capaces de resistir presiones de hasta 70 MPa¹⁰. La baja densidad del hidrógeno es una desventaja, debido que conlleva un menor almacenamiento de energía por unidad de volumen en comparación con otros métodos de almacenamiento.

1.1.2 Almacenamiento como líquido comprimido. La tecnología para el almacenamiento de hidrógeno criogénico no está ampliamente estudiada en comparación con la del hidrógeno presurizado, aunque posee un elevado uso en el mercado.

⁹ GUERVÓS SÁNCHEZ, María Esther. Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno. [En línea]. Madrid: Universidad Alfonso X el Sabio. 2003. (Recuperado en 20 de febrero 2019.) Disponible en <http://estherguervos.galeon.com/4alm.pdf>

¹⁰ ZÜTTEL, Andreas. Hydrogen storage methods. En: Naturwissenschaften. March 2004, vol. 91, pp. 157-172.

El almacenamiento de hidrógeno criogénico es considerado como una tecnología compleja, debido a las complicaciones para alcanzar la temperatura a la cual el hidrógeno se encuentra en estado líquido (-253°C) y mantenerlo a esta temperatura. Sin embargo, el hidrógeno almacenado en estado líquido posee una mayor masa de hidrógeno por unidad de volumen respecto al hidrógeno comprimido, 8.4 MJ/L y 4.4 MJ/L respectivamente, lo que facilita que la masa total para aplicaciones móviles disminuya¹¹.

1.1.3 Almacenamiento en forma de hidruros metálicos. El hidrógeno reacciona con muchos metales y aleaciones formando solución sólida o hidruros como compuestos químicos o complejos, esta propiedad permite a los hidruros metálicos ser considerados como almacenadores de energía. En los hidruros metálicos el hidrógeno es almacenado de forma segura en el interior de la estructura del metal o aleación, ya que la molécula de hidrógeno (H₂) se descompone en dos átomos de hidrógeno (H) los cuales difunden en la red cristalina del material formando nuevos compuestos¹². La cantidad de hidrógeno almacenado por unidad de volumen es mayor en los hidruros metálicos, en comparación con los métodos empleados actualmente. Las principales dificultades en la actualidad, residen en el peso y el costo de los materiales utilizados^{13, 14}.

¹¹ AHLUWALIA, R.K.; PENG, J.K. Dynamics of cryogenic hydrogen storage in insulated pressure vessels for automotive applications. En: International Journal of Hydrogen Energy. September 2008, vol. 3, pp. 4622-4633.

¹² MANICKAM, Kandavel; GRANT, David; BUCKLEY, Craig; FELDERHOFF, Michael; et al. Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides. En: International Journal of Hydrogen Energy. March, 2019, vol. 44, pp. 7738-7745.

¹³ MORALES, Yeinmy; TORRES, Juan. Evaluación de la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno en una aleación fabricada a partir de Ti6Al4V modificada con partículas de carbono, Tesis para optar al título de Ingeniero Metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, Colombia (2008).

¹⁴ LOTOTSKYY, M; PICKERING, L; TOLJ, I; SITA, C; YARTYS, V. The use of metal hydrides in fuel cell applications. En: Progress in Natural Science: Materials International. February 2017, vol. 27, pp. 3-20.

1.1.4 Comparación entre los diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno. Los diferentes tipos de almacenamiento descritos anteriormente presentan algunas ventajas y desventajas, principalmente por la necesidad de solucionar problemas específicos como: procesos de fabricación, materiales, condiciones de operación, infraestructura para su transporte y costos. En la Tabla 1, se muestra una breve comparación de los métodos de almacenamiento de hidrógeno.

1.2 HIDRUROS METÁLICOS

La mayoría de los metales y aleaciones son capaces de formar compuestos cuando reaccionan con el hidrógeno a altas presiones y altas temperaturas llamados hidruros. El primer hidruro metálico descubierto fue el hidruro de paladio (PdH) en 1866, y hasta mediados del siglo XX las investigaciones eran de carácter científico, hasta que comenzó a ser utilizado por la industria nuclear y en diversas aplicaciones armamentistas¹⁵.

¹⁵ BOWMAN, Robert; FULTZ, Brent. Metallic hydrides I: Hydrogen storage and other gas phase applications. En: MRS Bulletin. September 2002, vol 27, pp. 688-693.

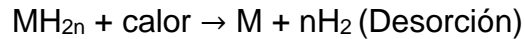
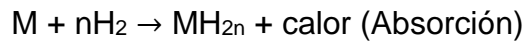
Tabla 1. Comparación de los diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno.

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Hidrógeno presurizado	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Peso relativamente pequeño ✓ Infraestructura ✓ Fácil conexión para celdas de combustible 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Volumen mayor ✓ Pérdida de energía debido a los factores de compresibilidad ✓ Permeabilidad del hidrógeno a través de las válvulas ✓ Alto costo ✓ Fragilización por hidrógeno ✓ Seguridad
Hidrógeno líquido	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Peso y volumen pequeño ✓ Bajas presiones de operación 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pérdidas por evaporación ✓ Fragilización por hidrógeno ✓ Temperaturas muy bajas de operación ✓ Pérdida por permeabilidad ✓ Poca infraestructura. ✓ Alto costo de materiales
Hidruros	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Volumen muy pequeño ✓ Bajas presiones de operación 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Muy pesado ✓ Altas temperaturas de operación ✓ Histéresis ✓ Lentas cargas y descargas. ✓ Ausencia de infraestructura ✓ Alto costo de materiales

Los hidruros metálicos son formados generalmente con metales a partir de los elementos de transición como el Ti, Zr, Cr, Nb y V y el hidrógeno. Usualmente los hidruros metálicos conservan algunas propiedades de los metales como lo son, la conductividad térmica y la resistividad eléctrica, sin embargo, se ve disminuida su ductilidad. El proceso consiste en la formación de enlaces covalentes reversibles entre la aleación o el metal con el hidrógeno, de tal modo que permita la descomposición liberando el hidrógeno absorbido al elevarse la temperatura¹⁶.

¹⁶ GUERVÓS SÁNCHEZ, María Esther. Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno. [En línea]. Madrid: Universidad Alfonso X el Sabio. 2003. (Recuperado en 20 de febrero 2019.) Disponible en <http://estherguervos.galeon.com/4alm.pdf>.

El proceso de hidrogenación se puede expresar por medio de las siguientes reacciones:



Donde M es el metal, aleación o elemento. Estas reacciones de absorción y desorción son exotérmica y endotérmica, respectivamente.

Los hidruros metálicos son estables, lo que significa que no es necesario aplicar energía para mantener el hidrógeno almacenado. Sin embargo, se requiere de calor para liberar el hidrógeno¹⁷. Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y a presión constante, cercana a la presión atmosférica. Estas propiedades son importantes para el almacenamiento de hidrógeno¹⁸.

1.2.1 Formación del hidruro metálico. Generalmente, la mayoría de los metales presentan cierta predisposición a reaccionar con el hidrógeno formando los hidruros metálicos. Para muchos metales, estas reacciones ocurren a diferentes temperaturas y presiones. A continuación, en la Figura 1 se presenta esquemáticamente las etapas que ocurren durante la formación del hidruro metálico en el material, explicadas a través de la interacción hidrógeno-metal.

¹⁷ SATYAPAL, Sunita; PETROVIC, John; THOMAS, George. Gassing up with Hydrogen. En: Scientific American. April 2007, Vol. 296, No.4, pp. 62-69.

¹⁸ GUERVÓS SÁNCHEZ, María Esther. Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno. [En línea]. Madrid: Universidad Alfonso X el Sabio. 2003. (Recuperado en 20 de febrero 2019.) Disponible en <http://estherguervos.galeon.com/4alm.pdf>.

En la primera etapa (Figura 1 a) las moléculas de hidrógeno y el metal están en dos fases separadas. La primera interacción de la molécula de hidrógeno cerca de la superficie del metal es gobernada por fuerzas de Van der Waals, en este proceso la molécula se adhiere a la superficie en el estado de adsorción física¹⁹, tal como se muestra en la Figura 1 (b). Posteriormente, la molécula de hidrógeno se disocia y se inicia la formación de enlaces hidrógeno-metal. Los átomos de hidrógeno compartirán electrones con los átomos del metal iniciando la adsorción química, como se puede observar en la Figura 1 (c).

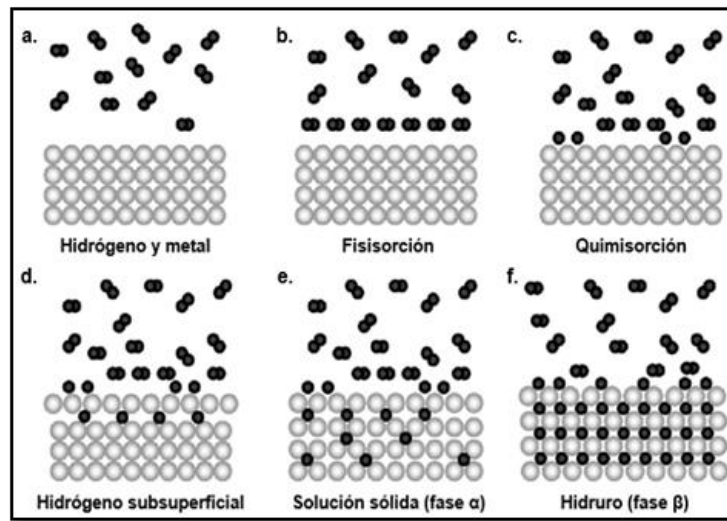
Los átomos de hidrógeno en el estado de quimisorbidos presentan una elevada movilidad en la superficie, interactuando con otros átomos en toda la superficie del metal. Los átomos de hidrógeno saltan a capas subsuperficiales y se ubican en los sitios intersticiales de la red metálica como se puede ver en la Figura 1 (d). En la quinta etapa (Figura 1 e), los átomos se difunden en la red cristalina formando una solución sólida saturada en hidrógeno. Esta solución de hidrógeno en el metal es identificada como fase α . A medida que la concentración de la fase α aumenta en la estructura cristalina, se inicia la nucleación de la fase β (Figura 1 f). Esta transición en la red cristalina del metal es caracterizada por la expansión volumétrica de la misma^{20, 21}.

¹⁹ ZÜTTEL, Andreas. Hydrogen storage methods. En: Naturwissenschaften. March 2004, vol. 91, pp. 157-172.

²⁰ GAVRILYUK, Alexander. Hydrogen Energy for Beginners. CRC Press. Taylor & Francis Group. December 4, 2013. ISBN 9789814364775 - CAT# N10683.

²¹ BERUBE, Vincent; RADTKE Gregg; DRESSELHAUS, Mildred; CHEN, Gang. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. En: International Journal of Energy Research. March 2007, vol. 31, pp. 637-663.

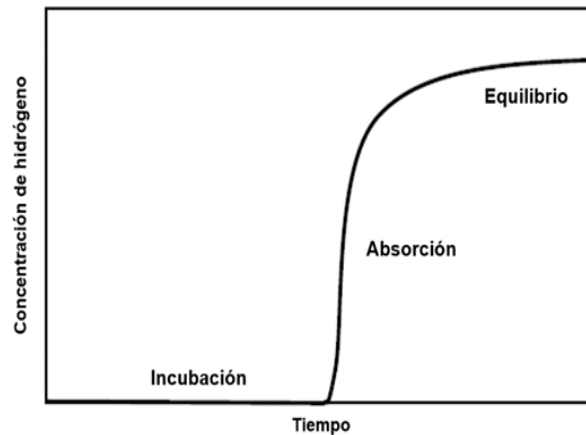
Figura 1. Proceso de la formación de hidruros en los metales. (Adaptado de ²⁰)



La cantidad de hidrógeno presente en el metal en función del tiempo transcurrido en el proceso de absorción, se puede describir y representar en tres etapas como se observa en la Figura 2. En la etapa de incubación la presión permanece constante y no hay absorción de hidrógeno en el metal. Este fenómeno se debe al efecto de pasivación de la superficie, relacionado por la existencia de capas de óxido e impurezas en la superficie del material y por el llenado de los sitios correspondientes a la solución sólida. En la etapa de absorción la cinética de reacción aumenta debido a que los efectos causados por la presión y la temperatura promueven la ruptura de las capas de óxido, generando la absorción de hidrógeno, la cual es medida a través de las variaciones de presión en función del tiempo. Finalmente, en la etapa de equilibrio el metal no consigue absorber más hidrógeno a una temperatura dada permaneciendo en un valor constante, es decir, el metal está sobresaturado de hidrógeno en su interior²².

²² MARTÍNEZ AMARIZ, Alejandro David. Investigación estructural e da cinética de absorção de hidrogênio em ligas a base de TiCr. Tesis Doctoral. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

Figura 2. Curva esquemática de las etapas del proceso de activación en los materiales formadores de hidruros. (Adaptado de ²²)



1.3 MOLIENDA O ALEADO MECÁNICO

La molienda mecánica es un método ampliamente usado para disminuir el tamaño de partícula y homogenizar materiales. El aleado mecánico ha surgido recientemente como una técnica novedosa para la formación de aleaciones²³. El aleado mecánico es un proceso que consta de deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a molienda constante a alta velocidad. Durante el proceso de molienda, las partículas son periódicamente atrapadas entre el choque de las bolas y son deformadas plásticamente. Este proceso ha evidenciado ser capaz de lograr una gran variedad de aleaciones en fases de equilibrio y fuera del equilibrio, partiendo de mezclas estequiométricas o de polvos prealeados²⁴. Por ello, el aleado mecánico se ha utilizado para producir una gran cantidad de materiales de interés comercial y científico.

²³ S.F. SANTOS, A.L.M. COSTA, J.F.R DE CASTRO, D.S. DOS SANTOS, W.J. BOTTA. Mechanical and Reactive Milling of a TiCrV BCC Solid Solution. En: Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. January 2004, vols. 20-21, pp. 291-296.

²⁴ J. BONIFACIO MARTÍNEZ, F. UREÑA NUÑEZ, J. L. ITURBE-GARCÍA. Characteristics of the Ti_{1.27}Fe + 11 wt. % Ni Composite Obtained by Arc Melting and Ball Milling. En: Journal of Chemistry. Volume 2013, Article ID 831853, 5 pages.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el comportamiento de la aleación base Ti-Cr-V, obtenida mediante molienda mecánica, respecto a la capacidad de almacenamiento de hidrógeno mediante el uso de técnicas experimentales.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la estructura de las aleaciones base Ti-Cr-V mediante el uso de difracción de rayos X.
- Caracterizar la morfología y la microestructura presente en las aleaciones base Ti-Cr-V mediante el uso de microscopía electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energías de rayos X.
- Cuantificar la capacidad de absorción de hidrógeno en las aleaciones base Ti-Cr-V.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

Los elementos para la producción de la aleación a estudiar en este trabajo se muestran en la Tabla 2. Además, se utilizaron gases de argón e hidrógeno de ultra alta pureza (99,999%) para los procesos de fusión y absorción de hidrógeno, respectivamente.

3.2 PRODUCCIÓN DE LA ALEACIÓN

La aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ fue producida por el método de fusión a arco eléctrico. El horno a arco eléctrico utilizado en el proceso de fundición fue de la marca Bühler situado en la Universidad Federal de Rio de Janeiro. Las muestras al tener una alta susceptibilidad a la oxidación se fundieron bajo gas Argón, el cual es un gas inerte de alta pureza.

La fusión de la mezcla se realizó directamente a arco en un crisol de cobre de alta pureza. La estequiometría de la aleación y el cálculo de los diferentes porcentajes fueron realizados en base a una carga de 30 gramos y se presentan en la Tabla 3. La aleación fue fundida y refundida 3 veces para garantizar su homogenización.

3.3 TRITURACIÓN Y MOLIENDA MECÁNICA DE LA ALEACIÓN

La aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenida en forma de lingote se trituró en un mortero con una atmosfera controlada de argón hasta alcanzar un tamaño de partícula menor a $105 \mu\text{m}$ (malla US 140). Luego, la carga se dividió en tres muestras del mismo peso cada una y se depositaron en recipientes previamente rotulados.

Tabla 2. Características de los diferentes elementos utilizados en la aleación.

ELEMENTO	FORMA	PUREZA
Titanio	Lámina metálica	99.70
Cromo	Piezas de metal	99.99
Vanadio	Piezas de metal	99.70

Tabla 3. Composición química nominal de la aleación $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ producida.

	Ti	Cr	V
MASA (g)	9.520	11.368	9.112
% Wt	31.73	37.89	30.38

Tabla 4. Condiciones para el proceso de molienda de las muestras de $TiCr_{1.1}V_{0.9}$.

No. Muestra	Velocidad de molienda [rpm]	Relación de peso bolas/peso muestra	Tiempo de molienda [horas]
1	-	-	0
2	300	10:1	1
3	300	10:1	3

Las tres muestras de $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ se prepararon dentro de una caja de guantes con atmosfera controlada de argón para su posterior molienda mecánica. La primera muestra para molienda se vertió dentro de un recipiente de carburo de tungsteno y se agregaron las bolas de acero inoxidable, luego se cerró el recipiente herméticamente dentro de la misma caja de guantes y procedió a trasladar la muestra al molino. De esta misma manera se prepararon las otras muestras.

Posteriormente se colocó la primera muestra en el portamuestra dentro del molino, se aseguró y se accionó el molino seleccionando las variables correspondientes en el programa del molino planetario. Se repitió el mismo procedimiento para las otras muestras. En la Tabla 4 se muestran las variables del proceso de molienda mecánica para cada muestra. La muestra No.1 se obtuvo mediante el proceso de trituración manual, mientras que las muestras No. 2 y 3 posterior al proceso de

trituration se obtuvieron mediante molienda mecánica por 1 hora y 3 horas respectivamente.

3.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Después de haber pasado las muestras de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ por el proceso de trituración y molienda mecánica, se llevó a cabo la caracterización estructural usando pruebas experimentales como microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS) y difracción de rayos-X (DRX).

3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM). Con esta técnica se analizó la morfología y el tamaño de partícula de los polvos aleados a diferentes tiempos de molienda. Esta prueba se desarrolló en un Microscopio Quanta FEG 650 tomando micrografías a diferentes magnificaciones para cada muestra. Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbono. El voltaje utilizado para la obtención de las micrografías fue de 25kV en alto vacío.

3.4.2 Espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS). Esta técnica semicuantitativa de caracterización se realizó conjuntamente con las micrografías de SEM. Se utilizó un detector EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV (en Mn $K\alpha$). Se tomaron medidas de composición química elemental en 3 zonas distintas de cada muestra de aleación.

3.4.3 Difracción de rayos-X (DRX). La técnica de difracción de rayos x se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE, el cual permitió identificar las diferentes fases cristalinas presentes, al igual que la medida de los parámetros de red en las muestras después del aleado mecánico y luego del proceso de hidrogenación. En esta prueba experimental la radiación usada fue de $\text{Cu-K}\alpha$, la longitud de onda fue de 1,5418 Å. Las condiciones normales del trabajo fueron: voltaje = 40 kV, corriente = 30 mA, velocidad de barrido en 2θ = 0.02 grados

por 4 segundos. Y la pista de análisis fue de 20° a 80°. El tiempo de análisis de cada muestra fue de 100 minutos.

3.5 ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO

Para poder realizar el análisis de la absorción de hidrógeno en las muestras de la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ fue necesario primero promover el proceso de activación de los polvos. Este proceso se desarrolló de la siguiente manera. Las diferentes muestras se colocaron en vacío sin hidrogeno por 2 horas a una temperatura constante de 400°C y después, fueron enfriadas hasta temperatura ambiente (25°C). Este proceso se realizó de igual forma para las tres muestras. Luego de este proceso de activación las muestras ya estaban listas para absorber el hidrógeno. Las muestras se caracterizaron en cuanto a la capacidad de absorción de hidrógeno con el uso de la técnica PCI en el equipo tipo Sievert's PCTPro-2000 situado en la Universidad Federal de Rio de Janeiro. Esta prueba trató en colocar 100 mg de muestra de aleación dentro de una autoclave. La muestra fue sometida a vacío y a temperatura ambiente (25°C). Posteriormente, se agregó el hidrógeno a una presión de 2 MPa durante 1 hora.

3.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La estabilidad de las muestras de aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ se analizó mediante pruebas DSC en un calorímetro TA Instrument DSC-Q 10, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras con un peso de 20 mg se añadieron a un crisol de alúmina con un flujo continuo de argón a una presión de 0.3 MPa. Este proceso evitó la formación de óxidos en las distintas muestras metálicas. Las curvas de calorimetría diferencial de barrido (flujo térmico contra temperatura) encontradas, clasificaron el tipo de reacción de cada fase, como exotérmica o endotérmica, y además se identificó la temperatura a partir de la cual ocurre la disociación del hidruro o desorción de hidrógeno.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

4.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS). En las Figuras 3, 4 y 5 son observadas las diferentes micrografías SEM de las muestras de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenidas por trituración manual, molienda mecánica por 1 hora y molienda mecánica por 3 horas, respectivamente. Igualmente se muestran los gráficos de los análisis realizados por EDS. El análisis de las morfologías de las superficies por SEM reveló que, después de la molienda mecánica el material presentó partículas más pequeñas y es compuesto de aglomerados de partículas deformadas, en comparación con la muestra triturada manualmente. El tamaño de partícula de las muestras se analizó mediante un software, para esta medición se tomaron alrededor de 50 partículas y se calculó el promedio. En la Tabla 5 se muestran los resultados, donde se observa una disminución del tamaño de partícula a mayor tiempo de molienda.

Figura 3. (a) Micrografía SEM de la muestra de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ triturada manualmente y (b) gráfico del análisis por EDS.

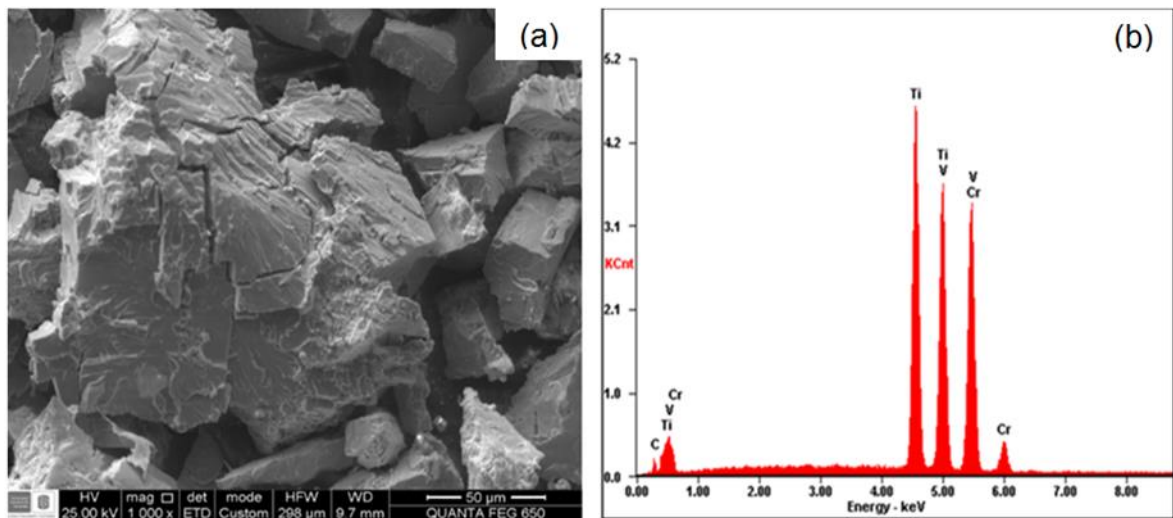


Figura 4. (a) Micrografía SEM de la muestra de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenida por molienda mecánica por 1h y (b) gráfico del análisis por EDS.

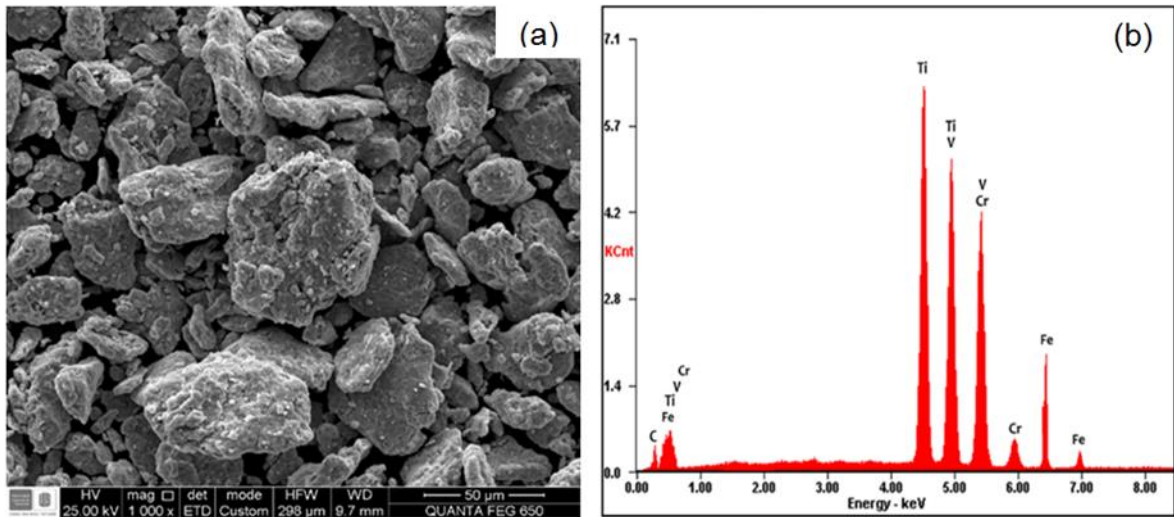


Figura 5. (a) Micrografía SEM de la muestra de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenida por molienda mecánica por 3h y (b) gráfico del análisis por EDS.

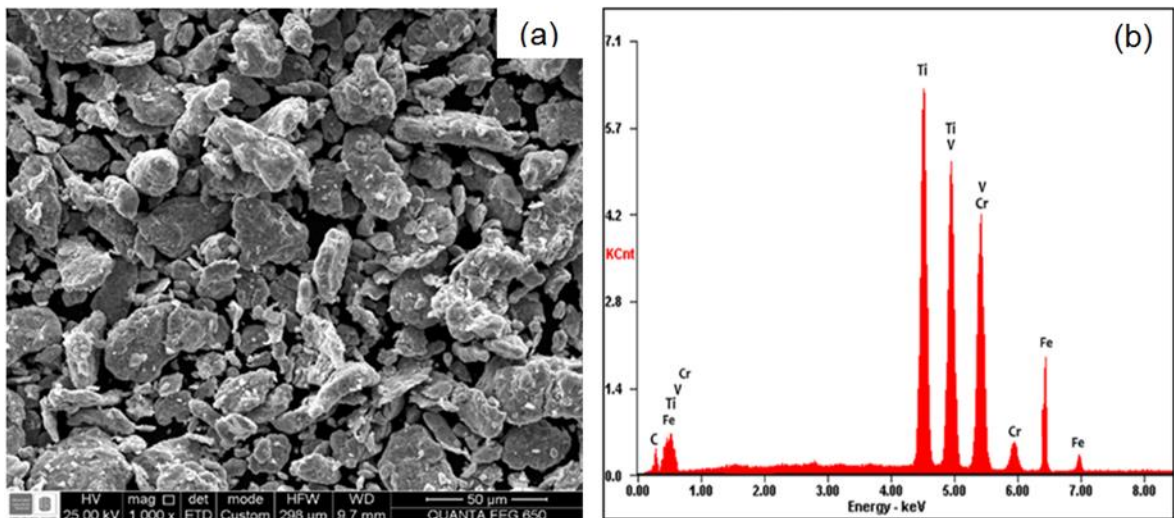


Tabla 5. Tamaño de partícula promedio de las muestras de aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$.

Muestras	Tamaño de partícula
Triturada manualmente	96.6 μm
Molienda mecánica por 1 hora	60.3 μm
Molienda mecánica por 3 horas	41.7 μm

En la Tabla 6 se muestran los resultados de los análisis semicuantitativos obtenidos por medio de los espectros de EDS. Se observa que las muestras de la aleación de $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ presentaron una cantidad mínima de C en su composición, además las muestras que fueron molidas mecánicamente presentaron contaminación por Fe. El carbono encontrado en los análisis por EDS se debe a que las muestras de los polvos de aleación metálica se colocaron sobre cintas conductivas adhesivas de carbono para la realización del ensayo. Por otro lado, las aleaciones de TiCrV son muy resistentes y duras, lo que promueve un desgaste de las herramientas de molienda (bolas de acero inoxidable), causando una contaminación por Fe en las muestras aquí estudiadas. Como se puede ver en la Tabla 6 el porcentaje de Fe en la aleación aumentó cuando la muestra fue expuesta a tiempos mayores de molienda.

Tabla 6. Análisis semicuantitativo de la aleación $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ obtenido a través de los espectros de EDS.

Muestras	Ti (% Wt)	Cr (%Wt)	V (% Wt)	C (% Wt)	Fe (%Wt)
Triturada	32.07	34.79	31.83	01.31	-
MM* por 1 hora	30.51	34.06	30.39	01.65	03.39
MM* por 3 horas	34.86	31.73	26.14	01.03	06.24

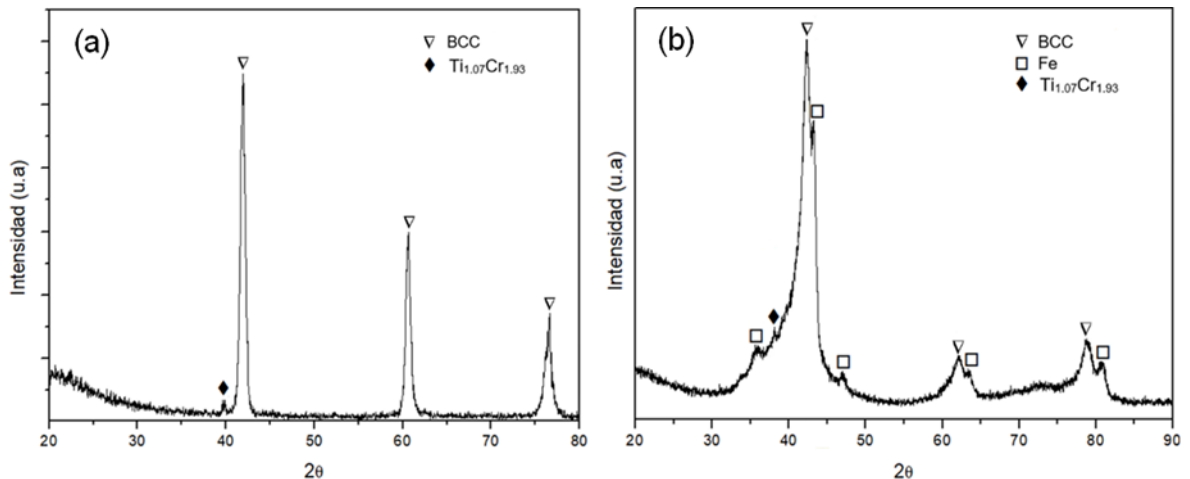
MM*: Molienda Mecánica.

4.1.2 Difracción de rayos-X (DRX). Antes de analizar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la aleación $TiCr_{1.1}V_{0.9}$, fue importante comprender mejor las estructuras cristalinas de las distintas muestras estudiadas.

4.1.2.1 Muestras antes del proceso de hidrogenación. La Figura 6 muestra los patrones de DRX de las muestras de polvo de la aleación de $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ antes del proceso de hidrogenación. En la Figura 6 (a) se puede ver que el difractograma correspondiente a la muestra triturada exhibe una estructura cristalina cúbica

centrada en el cuerpo (BCC) base vanadio, excepto una cantidad mínima correspondiente a la difracción con posición $2\theta = 40^\circ$. La fase BCC es característica de las aleaciones de TiCrV tal como es reportado en la literatura²⁵. La adición de vanadio a la aleación de TiCr inhibe la formación de las fases de Laves durante el proceso de solidificación^{26, 27, 28} y, por tanto, las aleaciones de TiCrV presentan una sola fase BCC, tal como fue encontrado. El parámetro de red de la fase BCC correspondiente a la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenida por trituration manual fue de 3.0586 Å.

Figura 6. Difractogramas de rayos-X para las muestras antes del proceso de hidrogenación de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenidas por (a) trituration manual y (b) molienda mecánica por 1 hora.



²⁵ OKADA, M.; KURIWA, T.; TAMURA, T.; TAKAMURA, H.; KAMEGAWA, A. Ti–V–Cr b.c.c. alloys with high protium content. En: *Journal of Alloys and Compounds*. January 2002, vols. 330-332, pp. 511-516.

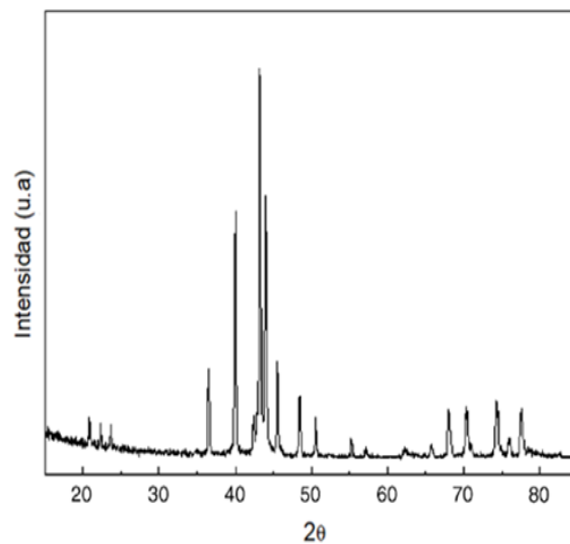
²⁶ LIN, H.C.; LIN, K.M.; WU, K.C.; HSIUNG, H.H.; TSAI, H.K. Cyclic hydrogen absorption–desorption characteristics of TiCrV and Ti_{0.8}Cr_{1.2}V alloys. En: *Hydrogen Energy*. December 2007, vol. 32, pp. 4966–4972.

²⁷ BANERJEE, Seemita; KUMAR, Asheesh; RUZ, P.; SENGUPTA, P. Influence of Laves phase on microstructure and hydrogen storage properties of Ti–Cr–V based alloy. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. October 2016, vol. 41, pp. 18130-18140.

²⁸ DOS SANTOS, D.S.; BOUODINA, M.; FRUCHART, D. Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary TiCr_{2-x}V_x compounds with 0.0 ≤ x ≤ 1.20. En: *Journal of Alloys and Compounds*. June 2002, vol. 340, pp. 101–107.

La difracción, ajena a la fase BCC, encontrada en la posición $2\theta = 40^\circ$ es descrita por Huang Taizhong, la cual corresponde con la fase $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$ la cual no solubiliza por completo en la fase BCC de la aleación²⁹. La fase $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$ está presente en la aleación $TiCr_{1.8}$. La Figura 7 muestra solamente las difracciones de la fase existente de $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$ en la aleación $TiCr_{1.8}$. La comparación entre los patrones de DRX de la muestra de la aleación $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ obtenida por trituración y el de la aleación $TiCr_{1.8}$ permitió observar que la intensidad de la fase $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$ fue considerablemente reducida, este comportamiento fue explicado por Huang Taizhong debido a la sustitución de V por Cr en aleaciones de TiCr. Por otro lado, los picos de la fase $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$ son parcialmente superpuestos por los de la fase BCC. Sin embargo, la intensidad de difracción de la fase BCC es mucho más fuerte que la de la fase $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$. Como resultado, solo es observado un pico de la fase $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$ en el difractograma de la aleación $TiCr_{1.1}V_{0.9}$ obtenida por trituración.

Figura 7. Patrón DRX de la fase $Ti_{1.07}Cr_{1.93}$ presente en la aleación de $TiCr_{1.8}$ (Adaptado de ⁴⁵).



²⁹ HUANG, Taizhong; WU, Zhua; XIA, Baojia; HUANG, Tiesheng. Influence of V content on structure and hydrogen desorption performance of TiCrV-based hydrogen storage alloys. En: Materials Chemistry and Physics. October 2005, vol. 93, pp. 544-547.

En la Figura 6 (b) se muestra el patrón DRX de la muestra procesada por molienda mecánica por una hora. Como se puede ver el proceso de molienda mecánica no afecta la estructura cristalina de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$. Sin embargo, se observa difracciones correspondientes a contaminación por Fe en la muestra de la aleación. Esta contaminación es causada por la fricción existente entre las partículas de la aleación y las bolas de acero inoxidable, durante el proceso de molienda mecánica a alta energía. El análisis de EDS del polvo de aleación molido por 1h (ver Tabla 6) confirmó la contaminación con Fe, lo cual se corroboró mediante el análisis por difracción de rayos-X.

Igualmente, se puede observar la ampliación (ancho) de los picos correspondientes a la fase BCC comparada con la muestra triturada manualmente. Este comportamiento puede atribuirse a la disminución en el tamaño promedio de las partículas, la tensión generada en la red cristalina y la parcial amorfización generada por la molienda mecánica^{30, 31}. Por otro lado, se puede ver como los picos de las difracciones de la fase BCC se desplazan ligeramente a ángulos mayores, pasando el pico de mayor difracción en la muestra obtenida por trituración de 41.9° a 42.5° en la muestra que fue molida mecánicamente por 1h, indicando una contracción volumétrica de la celda unitaria. El parámetro de red encontrado para la muestra obtenida por molienda por 1h fue de 3.0385 \AA , el cual disminuyó en comparación con el encontrado en la muestra triturada manualmente. S.F. Santos et al.³² reportó un comportamiento similar y mencionó que la adición de hierro en la red cristalina provoca la contracción del volumen de la celda unitaria de las soluciones sólidas de TiCrV y, por tanto, la disminución de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

³⁰ S.F. SANTOS, A.L.M. COSTA, J.F.R DE CASTRO, D.S. DOS SANTOS, W.J. BOTTA. Mechanical and Reactive Milling of a TiCrV BCC Solid Solution. En: Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. January 2004, vols. 20-21, pp. 291-296.

³¹ GÓMEZ ALONSO, Alberto. Amorfización de aleaciones metálicas mediante aleado mecánico. Tesis de Grado, mención en Ingeniería Aeroespacial. Sevilla: Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte. 2016.

³² S.F. SANTOS. Op. Cit., p. 296.

Para la muestra obtenida por molienda mecánica por 3h no se realizó análisis por DRX, ya que a 1h de molienda se evidencio la contaminación por Fe en la aleación. Por lo que se dedujo que a 3h de molienda la contaminación por Fe aumente en la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$, tal como se encontró en los análisis de EDS.

4.1.2.2 Muestras después del proceso de hidrogenación. La Figura 8 a seguir representa los patrones DRX de las muestras hidrogenadas de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$. En la Figura 8 (a) se muestra el difractograma de la muestra triturada manualmente, donde se puede observar que cuando la aleación es hidrogenada, la fase de solución solida BCC desaparece completamente y se observa la coexistencia de los hidruros de $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ y TiH_2 . La formación del hidruro TiH_2 aparece debido a la saturación del hidruro de $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$, como se reportó en artículos anteriores^{33, 34}. La aleación TiCrV con alto contenido de V inhibe la formación del hidruro TiH_2 , ya que el hidruro de $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ es formado a bajas presiones mientras que el TiH_2 se forma a altas presiones^{35, 36}.

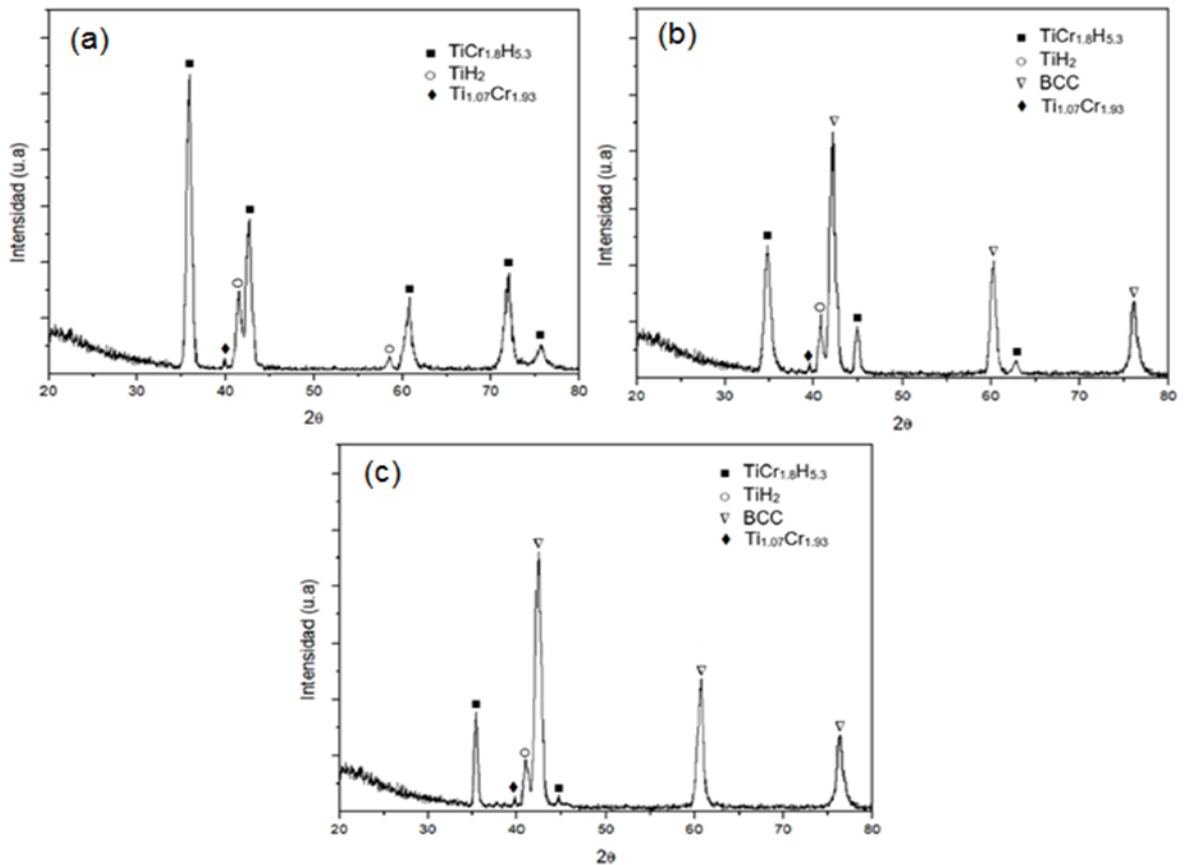
³³ LIN, H.C.; LIN, K.M.; WU, K.C.; HSIUNG, H.H.; TSAI, H.K. Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of TiCrV and $\text{Ti}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{V}$ alloys. En: *Hydrogen Energy*. December 2007, vol. 32, pp. 4966–4972.

³⁴ SUWARNO, S.; SOLBERG, J.K.; MAEHLE, J.P.; KROGH, B.; YARTYS, V.A. Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti–V–Cr alloys. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. May 2012, vol. 37, pp. 7624-7628.

³⁵ DOS SANTOS, D.S.; BOUOUDINA, M.; FRUCHART, D. Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary $\text{TiCr}_{2-x}\text{V}_x$ compounds with $0.0 \leq x \leq 1.20$. En: *Journal of Alloys and Compounds*. June 2002, vol. 340, pp. 101–107.

³⁶ HUANG, Taizhong; WU, Zhua; XIA, Baojia; HUANG, Tiesheng. Influence of V content on structure and hydrogen desorption performance of TiCrV -based hydrogen storage alloys. En: *Materials Chemistry and Physics*. October 2005, vol. 93, pp. 544-547.

Figura 8. Patrones DRX para las muestras hidrogenadas de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenidas por (a) trituration manual, (b) molienda mecánica por 1 hora y (c) molienda mecánica por 3 horas.



El hidrógeno absorbido en la red cristalina produce la formación de los hidruros $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ y TiH_2 , ambos característicos de las aleaciones de TiCrV . La formación de los dos hidruros en la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ origina la transformación de la fase inicial BCC a dos estructuras cristalinas, una de tipo ortorrómbica correspondiente al hidruro $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ y otra de tipo BCC característica del hidruro TiH_2 . Este fenómeno fue igualmente observado por Jian-Yih Wang et al.³⁷ en aleaciones de $\text{Ti}_{0.33}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.32}$.

³⁷ JIAN-YI, Wang; RONG-RUEY, Jeng; JO-KUANG, Nieh; SHYONG, Lee; SHENG-LONG, Lee; HUI-YUN, Bor. Comparing the hydrogen storage alloys-TiCrV and vanadium-rich TiCrMnV. En: International Journal of Hydrogen Energy. November 2007, vol. 32, pp. 3959-3964.

La Figura 8 (b) corresponde al patrón de DRX de la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ obtenida por molienda mecánica por 1h. Se observa que la aleación aún exhibe una estructura cristalina BCC similar a la de la aleación triturada manualmente. Sin embargo, los picos de DRX correspondientes a la fase BCC cambian a posiciones 2θ inferiores para la aleación hidrogenada. Este comportamiento indica que la solución sólida de átomos de hidrógeno provocó un aumento en el volumen de la red cristalina, ya que dichos átomos se localizan en los sitios intersticiales de la celda. El parámetro de red aumentó de 3.0385 a 3.1458 Å con respecto a la muestra no hidrogenada, llevando a una expansión de volumen de la celda unitaria.

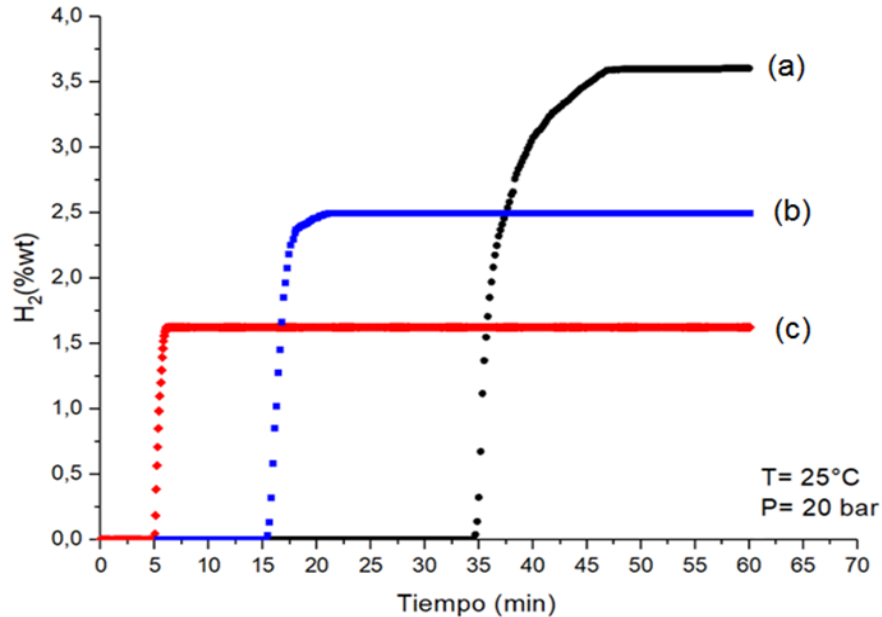
El hidrógeno absorbido en la muestra obtenida por molienda mecánica por 1h produce hidruros de $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ y TiH_2 , como se observa en el patrón de DRX. Las difracciones de estos hidruros son de menor intensidad y en menor proporción en comparación con la muestra triturada manualmente, debido a la contaminación por Fe presente en los polvos de la aleación.

La muestra de la aleación estudiada sometida a molienda mecánica por 3h, presenta un comportamiento muy similar al explicado anteriormente para la muestra molida por 1h. No obstante, se puede observar en la Figura 8 (c) que las difracciones de los picos correspondientes a los hidruros obtenidos son menores, lo cual indica una menor proporción de hidruros para mayores tiempos de molienda.

4.2 ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO

En la Figura 9 se representan las curvas de absorción de hidrógeno para las muestras de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$. Las muestras fueron previamente activadas en vacío sin presencia de hidrógeno para quebrar la barrera formada por la capa pasiva creada en las superficies de las muestras.

Figura 9. Curvas de absorción de hidrógeno para las muestras de aleación TiCr1.1V0.9 obtenidas por (a) trituración manual, (b) molienda mecánica por 1 hora y (c) molienda mecánica por 3 horas.



Para la muestra triturada manualmente (Figura 9 a) es observado un largo tiempo de incubación de aproximadamente 35 minutos durante el proceso de absorción de hidrógeno. Este tiempo de incubación puede ser debido a la presencia de capas de óxido e impurezas presentes en la superficie, las cuales no pudieron ser removidas durante el proceso de activación. Las impurezas en la superficie actúan como una barrera en el proceso de difusión del hidrógeno y por tanto dificultan la penetración del hidrógeno en el interior de la estructura de la aleación. Este comportamiento es característico de las aleaciones base TiCrV las cuales necesitan de exposición a altas presiones de hidrógeno para la disolución de la capa pasiva y de esta forma mitigar largos tiempos de incubación^{38, 39}.

³⁸ KUMAR, Asheesh; BANERJEE, Seemita; BHARADWAJ, S.R. Hydrogen storage properties of Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} alloy and its composite with TiMn₂. En: Journal of Alloys and Compounds. November 2015, vol. 649, pp. 801-808.

³⁹ YIGANG, Yan; YUNGUI, Chen; HAO, Liang; XIAOXIAO, Zhou; CHAOLING, Wu; MINGDA, Tao; LIJUAN, Pang. Hydrogen storage properties of V-Ti-Cr-Fe alloys. En: Journal of Alloys and Compounds. April 2008, vol. 454, pp. 427-431.

La capacidad de absorción de hidrógeno de la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ a 25°C alcanza un valor de 3.6% en peso de hidrógeno en un tiempo de 12 minutos, este valor de absorción de hidrógeno fue también obtenido por Dilson dos Santos⁴⁰.

Por otra parte, las muestras que fueron obtenidas por molienda mecánica tienen una rápida activación de la superficie. La Figura 9 (b) y (c) muestra las curvas de absorción de las muestras molidas mecánicamente por 1h y 3h, respectivamente. Se puede ver que después de 1h de molienda la aleación disminuye el tiempo de incubación a 16 minutos, alcanzando una capacidad de absorción de 2.5% en peso de hidrógeno en 5 minutos; mientras que para la muestra molida por 3h el tiempo de incubación cae a 5 minutos, alcanzando una capacidad de absorción de 1.6% en peso de hidrógeno en 57 segundos. Este comportamiento sugiere que el aumento en los tiempos de molienda aumenta la cinética de absorción de la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$.

El aumento en la cinética de absorción puede ser explicado en función del tamaño promedio de partícula de la aleación el cual actúa de forma positiva disminuyendo tanto el tiempo de incubación como el tiempo de absorción de hidrógeno en la aleación estudiada. La disminución del tiempo de incubación se debe al aumento del área superficial generado por la reducción del tamaño de partícula, ya que los átomos de hidrógeno se pueden distribuir con mayor facilidad y en mayor cantidad sobre la superficie, quebrando rápidamente la barrera producida por la capa de óxido e impurezas. Una vez creadas las superficies limpias, los átomos de hidrógeno difunden más rápido en la red cristalina ubicándose en los sitios intersticiales saturando la aleación de solución sólida de hidrógeno, hasta alcanzar la capacidad máxima de absorción en la aleación⁴¹.

⁴⁰ DOS SANTOS, D.S.; BOUODINA, M.; FRUCHART, D. Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary $\text{TiCr}_{2-x}\text{V}_x$ compounds with $0.0 \leq x \leq 1.20$. En: Journal of Alloys and Compounds. June 2002, vol. 340, pp. 101–107.

⁴¹ CHAOLING, Wu; MINGDA, Tao. Some factors influencing the hydrogen storage properties of 30V–Ti–Cr–Fe alloys. En: Journal of Alloys and Compounds. April 2008, vol. 453, pp. 428-432.

Sin embargo, se observa una pérdida en la capacidad de absorción de hidrógeno de las muestras obtenidas mediante molienda mecánica comparada con la muestra que no se obtuvo por este mecanismo. Durante el proceso de molienda mecánica, las partículas de la aleación son constantemente atrapadas entre las bolas de acero inoxidable, generando desgaste de las bolas y por tanto contaminación por Fe en la aleación. Por otro lado, el choque continuo entre las partículas y las bolas genera deformación plástica de las partículas. Esta característica se produce por la generación de un gran número de dislocaciones, así como por otros defectos en la red cristalina^{42, 43}. Por tanto, en el proceso de difusión los átomos de hidrógeno encuentran barreras para localizarse en los sitios intersticiales de la celda unitaria, además de la contracción volumétrica de la celda generada por la contaminación por Fe. Esto indica que la contaminación por Fe podría ser el principal factor de control en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

La molienda mecánica es una ruta de procesamiento prometedora para producir materiales en polvo para el almacenamiento de hidrógeno en aleaciones base TiCrV. No obstante, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en la estructura se vio influenciada por la contaminación por Fe. Por ello, para evitar la contaminación de la aleación, se necesita una optimización de los parámetros de procesamiento.

⁴² GÓMEZ ALONSO, Alberto. Amorfización de aleaciones metálicas mediante aleado mecánico. Tesis de Grado, mención en Ingeniería Aeroespacial. Sevilla: Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte. 2016.

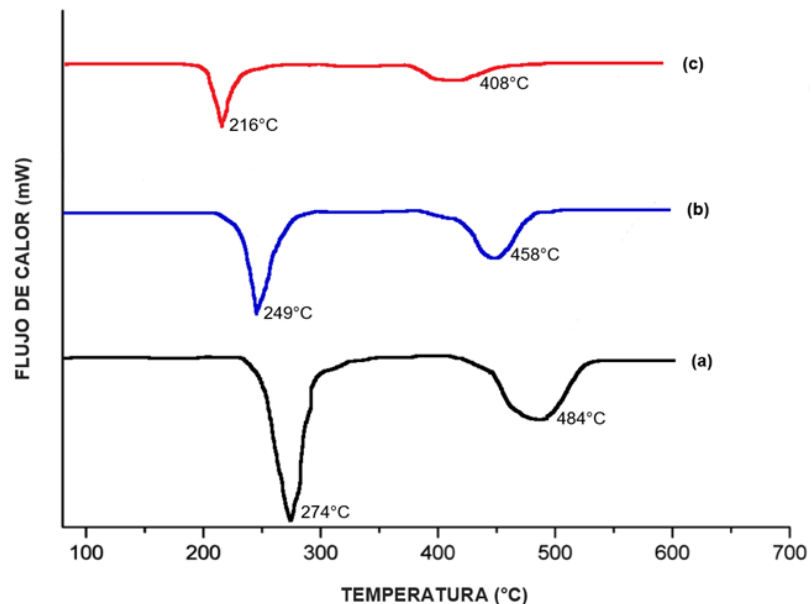
⁴³ Aleación Mecánica. [En línea]. Universidad Autónoma del Estado de México. (Recuperado en 14 de febrero 2019.) Disponible en <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/14119/398964.pdf?sequence=1>.

4.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la Figura 10 son observadas las curvas realizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el fin de determinar la estabilidad térmica de los hidruros de las distintas muestras cuando son sometidas a una tasa de calentamiento constante.

Las curvas muestran para las tres aleaciones dos picos endotérmicos, los cuales corresponden a la descomposición de los hidruros cuando estas aleaciones fueron sometidas a una tasa de calentamiento constante de 10°C/min. Estos picos corresponden a la descomposición de los hidruros de $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ y TiH_2 .

Figura 10. Curvas DSC de la desorción de hidrógeno en las muestras de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ en el estado de a) Triturada, b) Molida por 1 hora y c) Molida por 3 horas.



Las estructuras de los dos hidruros poseen diferentes energías de enlace que conllevan a liberar el hidrógeno en temperaturas diferentes como se observa en la Figura 10. El primer pico corresponde al hidruro $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ el cual se forma a bajas presiones y el segundo pico corresponde al hidruro TiH_2 el cual se forma a altas presiones y es más estable térmicamente. Por tanto, el hidruro $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ absorbe

y desorbe mayor cantidad de hidrógeno debido a que se forma primero en la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ [28, 30]. Además, se puede evidenciar que la desorción del hidruro TiH_2 ocurre a elevadas temperaturas por encima de los 400°C . Este mismo comportamiento también fue observado por Basak *et al.*⁴⁴.

Al aumentar el tiempo de molienda se observa una reducción de la temperatura de descomposición de los dos hidruros. Este fenómeno puede presentarse por el efecto catalítico producido por la disminución en el tamaño de partícula tal como se ha confirmado en el análisis SEM. Este comportamiento fue igualmente encontrado y reportado por Asheesh *et al.*⁴⁵.

⁴⁴ BASAK. S., SHASHIKAL. K., SENGUPTA. P., KULSHRESHTHA. S. K. Hydrogen absorption properties of Ti-V-Fe alloys: Effect of Cr substitution. En: International Journal of Hydrogen Energy. December 2007, vol. 32, pp. 4973-4977.

⁴⁵ KUMAR Asheesh, SHASHIKALA K., BANERJEE Seemita, NUWAD J., DAS Priyanka, PILLAI C.G.S. Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti_2CrV alloy. En: International Journal of Hydrogen Energy. February 2012, vol. 37, pp. 3677-3682.

5. CONCLUSIONES

Las características microestructurales de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ se analizaron mediante técnicas de DRX, SEM y EDS. Se encontró que la molienda mecánica no afectó la estructura BCC de la aleación. Sin embargo, dio lugar a contaminación del polvo de aleación por hierro (Fe). El aumento del tiempo de molienda resultó en la reducción del tamaño de partícula y en la disminución del parámetro de red de la celda unitaria.

El estudio del proceso de molienda mecánica en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la aleación $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$ evidenció que el aumento en los tiempos de molienda indujo a una disminución en la capacidad de absorción de hidrógeno debido a la contaminación por Fe en las muestras, ya que la adición de Fe en la red cristalina provocó la contracción del volumen de la red cristalina.

El hidruro de $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$ podría ser usado en alguna aplicación práctica ya que desorbe el hidrógeno almacenado en su estructura a temperaturas moderadas, además su formación ocurre a bajas presiones en comparación al hidruro de TiH_2 el cual tiene mayor estabilidad térmica y se forma a altas presiones.

La molienda mecánica es una ruta de procesamiento prometedora para producir materiales en polvo para el almacenamiento de hidrógeno en aleaciones base TiCrV , ya que a mayores tiempos de molienda las cinéticas de absorción de hidrógeno en las muestras estudiadas mejoraron notoriamente. Sin embargo, es necesario la optimización de los parámetros de procesamiento para mitigar la contaminación por Fe en los materiales.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas cíclicas de absorción para determinar el efecto causado por la fragilización de hidrógeno en la capacidad de absorción de la aleación de $\text{TiCr}_{1.1}\text{V}_{0.9}$.
- Desarrollar pruebas de desorción a temperatura programada (DTP) para poder cuantificar la cantidad de hidrógeno desorbido y DRX a las muestras después de la desorción para determinar la reversibilidad de los hidruros metálicos presentes.
- Utilizar en la molienda mecánica bolas de carburo de tungsteno (CW) para disminuir la contaminación en la aleación.
- Realizar una segunda activación de las muestras introduciendo gas hidrógeno de alta pureza en el recipiente a altas presiones con el propósito de acelerar la formación de los hidruros metálicos.

BIBLIOGRAFÍA

AHLUWALIA, R.K.; PENG, J.K. Dynamics of cryogenic hydrogen storage in insulated pressure vessels for automotive applications. En: International Journal of Hydrogen Energy. September 2008, vol. 3, pp. 4622-4633.

Aleación Mecánica. [En línea]. Universidad Autónoma del Estado de México. (Recuperado en 14 de febrero 2019.) Disponible en <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/14119/398964.pdf?sequence=1>.

BANERJEE, Seemita; KUMAR, Asheesh; RUZ, P.; SENGUPTA, P. Influence of Laves phase on microstructure and hydrogen storage properties of Ti–Cr–V based alloy. En: International Journal of Hydrogen Energy. October 2016, vol. 41, pp. 18130-18140.

BASAK. S., SHASHIKAL. K., SENGUPTA. P., KULSHRESHTHA. S. K. Hydrogen absorption properties of Ti-V-Fe alloys: Effect of Cr substitution. En: International Journal of Hydrogen Energy. December 2007, vol. 32, pp. 4973-4977.

BERUBE, Vincent; RADTKE Gregg; DRESSELHAUS, Mildred; CHEN, Gang. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. En: International Journal of Energy Research. March 2007, vol. 31, pp. 637-663.

BISQUERT, Juan. Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia. España: Universitat Jaume I. Departamento de Física Aplicada. 2005.

BOWMAN, Robert; FULTZ, Brent. Metallic hydrides I: Hydrogen storage and other gas phase applications. En: MRS Bulletin. September 2002, vol 27, pp. 688-693.

CHAOLING, Wu; MINGDA, Tao. Some factors influencing the hydrogen storage properties of 30V–Ti–Cr–Fe alloys. En: Journal of Alloys and Compounds. April 2008, vol. 453, pp. 428-432.

DOS SANTOS, D.S.; BOUOUDINA, M.; FRUCHART, D. Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary TiCr_{2-x}V_x compounds with 0.0 ≤ x ≤ 1.20. En: Journal of Alloys and Compounds. June 2002, vol. 340, pp. 101–107.

European Commission. Fuel cells and hydrogen. [En línea]. (Recuperado en 18 octubre 2018.) Disponible en: <https://www.fch.europa.eu/>

Foro de la Industria Nuclear Española. ¿Qué es el hidrógeno y cuál es su papel como vector energético? [En línea]. Madrid, junio de 2010. (Recuperado en 15 octubre 2018.) Disponible en: <https://www.foronuclear.org/es/100957-faqas-sobre-energia/capitulo/115474-19-ique-es-el-hidrogeno-y-cual-es-su-papel-como-vector-energetico>.

GAVRILYUK, Alexander. Hydrogen Energy for Beginners. CRC Press. Taylor & Francis Group. December 4, 2013. ISBN 9789814364775 - CAT# N10683.

GÓMEZ ALONSO, Alberto. Amorfización de aleaciones metálicas mediante aleado mecánico. Tesis de Grado, mención en Ingeniería Aeroespacial. Sevilla: Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte. 2016.

GUERVÓS SÁNCHEZ, María Esther. Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno. [En línea]. Madrid: Universidad Alfonso X el Sabio. 2003. (Recuperado en 20 de febrero 2019.) Disponible en <http://estherguervos.galeon.com/4alm.pdf>

HUANG, Taizhong; WU, Zhua; XIA, Baojia; HUANG, Tiesheng. Influence of V content on structure and hydrogen desorption performance of TiCrV-based

hydrogen storage alloys. En: Materials Chemistry and Physics. October 2005, vol. 93, pp. 544-547.

J. BONIFACIO MARTÍNEZ, F. UREÑA NÚÑEZ, J. L. ITURBE-GARCÍA. Characteristics of the Ti_{1.27}Fe + 11 wt. % Ni Composite Obtained by Arc Melting and Ball Milling. En: Journal of Chemistry. Volume 2013, Article ID 831853, 5 pages.

JAIN, I.P.; JAIN, Pragya y JAIN, Ankur. Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides. En: Journal of Alloys and Compounds. August 2010, vol. 503, Issue 2, pp. 303-339.

JIAN-YI, Wang; RONG-RUEY, Jeng; JO-KUANG, Nieh; SHYONG, Lee; SHENGLONG, Lee; HUI-YUN, Bor. Comparing the hydrogen storage alloys-TiCrV and vanadium-rich TiCrMnV. En: International Journal of Hydrogen Energy. November 2007, vol. 32, pp. 3959-3964.

KUMAR Asheesh, SHASHIKALA K., BANERJEE Seemita, NUWAD J., DAS Priyanka, PILLAI C.G.S. Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy. En: International Journal of Hydrogen Energy. February 2012, vol. 37, pp. 3677-3682.

KUMAR, Asheesh; BANERJEE, Seemita; BHARADWAJ, S.R. Hydrogen storage properties of Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} alloy and its composite with TiMn₂. En: Journal of Alloys and Compounds. November 2015, vol. 649, pp. 801-808.

LIN, H.C.; LIN, K.M.; WU, K.C.; HSIUNG, H.H.; TSAI, H.K. Cyclic hydrogen absorption–desorption characteristics of TiCrV and Ti_{0.8}Cr_{1.2}V alloys. En: Hydrogen Energy. December 2007, vol. 32, pp. 4966–4972.

LINARES HURTADO, José Ignacio y MORATILLA SORIA, Beatriz Yolanda. El hidrógeno y la energía. [En línea]. Colección: Avances de Ingeniería. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. Madrid: Asociación

Nacional de Ingenieros del ICAI. 2007. (Recuperado en 15 de febrero 2019.)
Disponible en http://www.foronuclear.org/pdf/el_hidrogeno_y_la_energia.pdf.

LOTOTSKYY, M; PICKERING, L; TOLJ, I; SITA, C; YARTYS, V. The use of metal hydrides in fuel cell applications. En: Progress in Natural Science: Materials International. February 2017, vol. 27, pp. 3-20.

MANICKAM, Kandavel; GRANT, David; BUCKLEY, Craig; FELDERHOFF, Michael; *et al.* Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides. En: International Journal of Hydrogen Energy. March, 2019, vol. 44, pp. 7738-7745.

MARTÍNEZ AMARIZ, Alejandro David. Investigação estrutural e da cinética de absorção de hidrogênio em ligas a base de TiCr. Tesis Doctoral. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

MORALES, Yeinmy; TORRES, Juan. Evaluación de la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno en una aleación fabricada a partir de Ti₆Al₄V modificada con partículas de carbono, Tesis para optar al título de Ingeniero Metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, Colombia (2008).

NIAZ, Saba; MANZOOR, Taniya; PANDITH, Altaf. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. October 2015, vol 50, pp. 457-469.

OKADA, M.; KURIIWA, T.; TAMURA, T.; TAKAMURA, H.; KAMEGAWA, A. Ti-V-Cr b.c.c. alloys with high protium content. En: Journal of Alloys and Compounds. January 2002, vols. 330-332, pp. 511-516.

S.F. SANTOS, A.L.M. COSTA, J.F.R DE CASTRO, D.S. DOS SANTOS, W.J. BOTTA. Mechanical and Reactive Milling of a TiCrV BCC Solid Solution. En: Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. January 2004, vols. 20-21, pp. 291-296.

SATYAPA, Sunita; PETROVIC, Jhon; READ, Carole; THOMAS, George; ORDAZ, Grace. The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. En: Catalysis Today. February 2007, vol. 120, pp. 246–256.

SATYAPAL, Sunita; PETROVIC, John; THOMAS, George. Gassing up with Hydrogen. En: Scientific American. April 2007, Vol. 296, No.4, pp. 62-69.

SUWARNO, S.; SOLBERG, J.K.; MAEHLE, J.P.; KROGH, B.; YARTYS, V.A. Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti–V–Cr alloys. En: International Journal of Hydrogen Energy. May 2012, vol. 37, pp. 7624-7628.

YIGANG, Yan; YUNGUI, Chen; HAO, Liang; XIAOXIAO, Zhou; CHAOLING, Wu; MINGDA, Tao; LIJUAN, Pang. Hydrogen storage properties of V–Ti–Cr–Fe alloys. En: Journal of Alloys and Compounds. April 2008, vol. 454, pp. 427-431.

ZHANG, Yingchun. Computational study of the transport mechanisms of molecules and ions in solid materials. Ph.D. Thesis, Texas A&M University, May 2006, 308p.

ZÜTTEL, Andreas. Hydrogen storage methods. En: Naturwissenschaften. March 2004, vol. 91, pp. 157-172.