

**CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES BASE Ti-Cr-V PARA
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

SERGIO FERNANDO GALLO SILVA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2015

**CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES BASE Ti-Cr-V PARA
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

SERGIO FERNANDO GALLO SILVA

**Trabajo de Grado para optar al título de
INGENIERO METALÚRGICO**

DIRECTOR

Ph.D. ALEJANDRO DAVID MARTÍNEZ A.

CODIRECTOR

M.Sc. IVÁN URIBE PÉREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2015

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	10
1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	12
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GENERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	16
3. MARCO TEORICO.....	17
3.1. ALEACIONES ALMACENADORAS DE HIDRÓGENO	17
3.2. COMPUESTOS INTERMETÁLICOS	17
3.3. HIDRUROS METÁLICOS	19
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
4.1. FUSIÓN DE LA ALEACIÓN TICRV POR MEDIO DE UN HORNO DE ARCO ELÉCTRICO	24
4.2. PREPARACIÓN DE LA ALEACIÓN PARA SER CARACTERIZADA	24
4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDX	24
4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	25
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	26
5.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y EDX.	30
6. CONCLUSIONES.....	35
7. RECOMENDACIONES	36
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
BIBLIOGRAFÍA	41

LISTA DE FIGURAS

Pág

Figura 1. Comparación de los tres politipos de fases de laves con estructura en configuración hexagonal. Fuente: THOMA D. Intermetallics: Laves Phases. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2008; p. 4205-4213.	19
Figura 2. Diagrama del desarrollo experimental.....	23
Figura 3. Perfil de DRX de la aleación TiCrV.....	26
Figura 4. Perfil de DRX de las aleaciones TiCrV _{0.9} Zr _{0.2} y TiCrV _{0.7} Zr _{0.4}	27
Figura 5. Micrografía obtenida por MEB para la aleación TiCrV, observada a 10µm (a) y 20µm (b), con los gráficos de análisis de EDX (c).	30
Figura 6. Micrografía obtenida por MEB para la aleación TiCrV _{0.9} Zr _{0.2} observada a 10µm (a), con los gráficos de análisis de EDX para el punto 1(b) y punto 2(c).	31
Figura 7. Micrografía obtenida por MEB para la aleación TiCrV _{0.7} Zr _{0.4} observada a 10µm (a), con los gráficos de análisis de EDX para el punto 1(b) y punto 2(c).	33

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Fases, parámetros de red, capacidad de absorción y tiempo.	29
Tabla 2. Resultados análisis de EDX % Peso y % Atómico para la aleación TiCrV _{0.9} Zr _{0.2}	32
Tabla 3. Resultados análisis de EDX % Peso y % Atómico para la aleación TiCrV _{0.7} Zr _{0.4}	34

RESUMEN

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES BASE Ti-Cr-V PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO*.

AUTOR: SERGIO FERNANDO GALLO SILVA**

PALABRAS CLAVES: Hidrógeno, aleaciones almacenadoras de H₂, hidruros metálicos, cúbica centrada en el cuerpo, fase de Laves cúbica C15.

DESCRIPCIÓN

La demanda energética mundial se ve cubierta por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene repercusiones tanto económicas como ambientales. Una solución a esta dependencia, es el uso del hidrógeno como energía alternativa y su transformación en electricidad por medio de las llamadas pilas de combustible. Un medio seguro de almacenamiento de hidrógeno es en estado sólido, en las denominadas aleaciones almacenadoras de H₂, que son en realidad materiales metálicos formadores de hidruros. Los hidruros a base Ti y las fases de laves, han venido siendo estudiados por muchos años debido a su capacidad de absorber cantidades relativamente altas de hidrógeno a temperatura ambiente.

En el presente trabajo se caracterizaron las aleaciones base TiCrV; por medio de Difracción de rayos X, se identificaron las fases cubica centrada en el cuerpo, en las aleaciones TiCrV, TiCrV_{0,9}Zr_{0,2} y TiCrV_{0,7}Zr_{0,4}; y la fase de Laves cúbica C15 compuesta por ZrCr₂ para las aleaciones con contenido de Zr. En el análisis hecho por Microscopía electrónica de barrido, se verificó que la adición de Zr en las aleaciones contribuye en la formación de dos fases en la microestructura y de acuerdo a esto, se consideró la adición de Zr como un factor que influye en la disminución de la capacidad de absorción de hidrogeno, debido a la formación de fase de Laves C15 que compiten con la fase CCC. La fase de Laves C15 actúa como un acelerador en la reacción de absorción, lo que disminuye los tiempos de almacenamiento.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Director: Ph.D. Alejandro David Martínez A - Codirector: M.Sc. Iván Uribe Pérez

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION TI-CR-V BASED ALLOYS TO HYDROGEN STORAGE*.

AUTHOR: SERGIO FERNANDO GALLO SILVA**

KEY WORDS: Hydrogen, hydrogen storage alloys, metal hydride, body centered cubic, cubic Laves phase C15.

DESCRIPTION

Global energy demand is supplied by fossil fuels like coal, oil and natural gas. This dependence has both economic and environmental implications. One solution to this dependency is the use of hydrogen as an alternative energy and its conversion into electricity using fuel cells. A safe way to storage hydrogen is in solid form, and these alloys are known as hydrogen (H₂) storage alloys, which are actually metal materials that produces hydride. Ti-based hydrides and Laves phases are being studied for many years due to their ability to absorb relatively large amounts of hydrogen at room temperature.

This paper was characterised by TiCrV based alloys; by XRD (x -ray diffraction), was possible to identify the cubic body-centered phases in TiCrV, TiCrV_{0,7}Zr_{0,4} and TiCrV_{0,9}Zr_{0,2} alloys and the cubic Laves phase C15 composed by ZrCr₂ for alloys containing Zr. This analysis was done by Scanning Electron Microscopy, it verified that the addition of Zr in the alloys contributes to formation of two phases in the microstructure and it considered that the addition of Zr in the alloys has an a influence in decreasing the capacity of hydrogen absorption due to the formation of Laves phase C15 which competes with CCC's phases. The Laves C15 phase acts as an accelerator in the absorption reaction, reducing storage times.

* Work Degree.

** Physicochemical Faculty of Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Directed: Ph.D. Alejandro David Martínez A - Codirector: M.Sc. Iván Uribe Pérez.

INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial, se ve cubierta por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Desde el punto de vista ambiental, los combustibles fósiles no son amigables con el medio ambiente, la combustión de estos constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero, que son los responsables del calentamiento global que sufre nuestro planeta [1].

Una solución a este tipo de problemas es el uso del hidrógeno como energía alternativa y su transformación en electricidad por medio de las llamadas pilas de combustible. El hidrógeno se ha convertido en una fuente de energía que ofrece no solamente un potencial de suministro ilimitado, sino una combustión limpia, económicamente factible y una gran disponibilidad de sistemas para el almacenamiento práctico y seguro del mismo.

Este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar las necesidades energéticas de la sociedad. Este reducirá la dependencia actual sobre los combustibles fósiles y disminuirá la contaminación atmosférica ya que el único residuo generado por una pila de combustible es agua [2].

Un medio seguro de almacenamiento de hidrógeno es en estado sólido, en las denominadas aleaciones almacenadoras de H_2 , que son en realidad materiales

metálicos formadores de hidruros. Dentro de sus principales ventajas se destacan la alta densidad volumétrica de almacenamiento, estabilidad, seguridad y facilidad de manejo, que hacen a los hidruros metálicos muy atractivos [3].

Los hidruros a base Ti y las fases de laves, vienen siendo estudiados por muchos años debido a su capacidad de absorber cantidades relativamente altas de hidrógeno a temperatura ambiente, como la aleación TiCrV que puede almacenar entre 3,5 a 3,7% en peso, presentando óptimas propiedades como estabilidad y ciclabilidad, es decir, que puede ser utilizada varias veces [4].

En el presente trabajo se busca caracterizar las aleaciones a base TiCrV, con el fin de identificar y analizar las fases y microestructura presentes, de acuerdo a esto, considerar si la adición de Zr como elemento aleante contribuye al mejoramiento de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno o por el contrario no aporta mejoras en cuanto a capacidad y velocidad de almacenamiento.

1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La demanda de energía en el mundo crece con el número de habitantes y va aumentando con el nivel de vida de ciertos países. Hoy en día el 80% de la fuente de energía primaria en el mundo viene de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón) y la reserva de petróleo se estima que finalice en 50 años. Aun encontrando más reservas de petróleo es probable que su extracción sea más difícil y el tiempo de explotación de estas sea solo por unas décadas. Emplear éstos tipos de combustibles genera un alto grado de contaminación a nivel mundial, la polución creada por este tipo de energías, especialmente en el transporte es una gran problemática, ésta se ve reflejada en las grandes ciudades donde la polución en el aire puede conducir a serios problemas de salud [5]. De igual forma estos tipos de energía no son renovables y en vista de estos problemas, el desarrollo de nuevos modos de obtención de energía son esenciales.

Las energías renovables están llamadas a ser la posible solución a este gran problema que se avecina, entre las cuales se destacan la energía solar, eólica y biomasa, entre otras, sin embargo necesitan de ciertas condiciones especiales para su total desarrollo a nivel mundial.

El hidrógeno como fuente de energía y su transformación en energía eléctrica por medio de las pilas o células a combustible se vislumbra como una solución prometedora.

Actualmente este nuevo tipo de vector energético se enmarca dentro del concepto ya ampliamente investigado y desarrollado: “la economía del hidrógeno”, el cual

presenta tres etapas importantes para su aplicación: producción, almacenamiento y transporte.

Debido a estas características, el hidrógeno es considerado como una alternativa para reemplazar los combustibles fósiles, que no podrían satisfacer la demanda mundial de energía sostenible en un futuro [6].

El hidrógeno exhibe el poder calorífico más alto por unidad de masa de todos los combustibles químicos. Además, éste es regenerativo y amigable con el medio ambiente [7].

Hay dos razones por las cuales el hidrógeno no es el principal combustible hoy en día. En primer lugar, el hidrógeno es solo un portador de energía y aunque es el elemento más abundante del universo, este tiene que ser producido, ya que en la tierra solo se encuentra ligado químicamente en forma de agua e hidrocarburos. Esto implica aumentos económicos y tecnológicos para su producción lo cual iría en contravía del desarrollo sustentable. La segunda dificultad como portador de energía es su baja temperatura crítica de 33 K (es un gas a temperatura ambiente). Para el transporte y en muchos casos para aplicaciones estáticas la densidad volumétrica y gravimétrica del hidrógeno en el almacenamiento es crucial [7].

El hidrógeno puede ser almacenado usando seis diferentes métodos y fenómenos: (1) alta presión en cilindros de gas (arriba de los 800 bar), (2) hidrógeno líquido en tanques criogénicos (en 21 K), (3) adsorción de hidrógeno en materiales con una gran área de superficie específica (en $T < 100$ K), (4) absorción en sitios intersticiales como huésped en un metal (en presión y temperatura ambiente), (5) unido

químicamente en compuestos iónicos y covalentes, (6) a través de la oxidación de metales reactivos [7].

Un sistema de almacenamiento de hidrógeno adecuado para aplicaciones de transporte debe tener los siguientes requerimientos basados en consideraciones ambientales y económicas: alta densidad, gravimetría ($> 4.5 \text{ wt\%}$), volumetría ($> 36 \text{ g H}_2/\text{L}$), temperatura de operación aproximadamente en el rango de $60\text{-}120^\circ\text{C}$, reversibilidad del ciclo térmico de absorción/desorción, bajo costo, baja toxicidad y seguridad [6].

En particular el hidrógeno ha sido visto por la industria del transporte, como el combustible ideal para su uso como fuente de energía limpia. La aplicación del hidrógeno en la industria automotriz se lleva a cabo mediante la construcción de las denominadas "*celdas de combustible*". Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que genera electricidad y calor combinando hidrógeno y oxígeno sin ninguna combustión [8].

La aplicación directa del hidrógeno en automóviles está limitado por el problema del almacenamiento. Como gas, se requiere de cilindros de alta presión y de gran peso; como líquido, es necesario un equipo criogénico el cual, además de peligroso, resulta costoso. Por tal razón, se han examinado varias alternativas a este problema. Una de ellas es almacenar el hidrógeno en el estado sólido por medio de una aleación que al final del proceso forma un hidruro metálico, el cual presenta ventajas sobre los anteriores mencionados, como es la seguridad, costos y capacidad gravimétrica [8].

En el presente trabajo se realizó un estudio de caracterización estructural de aleaciones a base de metales de transición, que sirven como almacenadoras de

hidrógeno en estado sólido, con el fin de obtener resultados que contribuyan su mejoramiento y así, se constituyan como las mejores alternativas para el almacenamiento del mismo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

- Evaluar y caracterizar las aleaciones base TiCrV utilizadas para el almacenamiento de hidrogeno.

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos x, la microestructura presente en la aleación.
- Analizar las fases presentes en la aleación por medio de Difracción de rayos X.

3. MARCO TEORICO

3.1. ALEACIONES ALMACENADORAS DE HIDRÓGENO

Las aleaciones que almacenan hidrógeno fueron descubiertas hace cerca de dos décadas, fue así como en 1969, Zijlstra, H. y Westendorp, F.F., mostraron los primeros trabajos de aleaciones formadoras de hidruros estables en la fase SmCo_5 . Fue a partir de estos resultados que se descubrió la formación de hidruros en los compuestos intermetálicos del tipo LaCo_5 y LaNi_5 [2].

Estas aleaciones absorben hidrógeno bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, y bajo una atmósfera de hidrogeno para formar los hidruros metálicos. La composición del compuesto intermetálico es la principal variable para obtener un material estable que permita un número grande de ciclos [2].

Los compuestos intermetálicos se caracterizan principalmente por ser estables a cambios en su composición, permitiendo el reemplazo de sus componentes y mezclas entre ellos, dando como resultado múltiples consecuencias como mayor estabilidad del hidruro formado, resistencia a la corrosión y capacidad electro catalítica entre otros [2].

3.2. COMPUESTOS INTERMETÁLICOS

Los compuestos intermetálicos pueden ser divididos con base a su estructura cristalina $AB - AB_2 - AB_5$ formando una gran variedad de hidruros, comúnmente se destacan los hidruros de tipo AB_5 los cuales "A" son los elementos con número

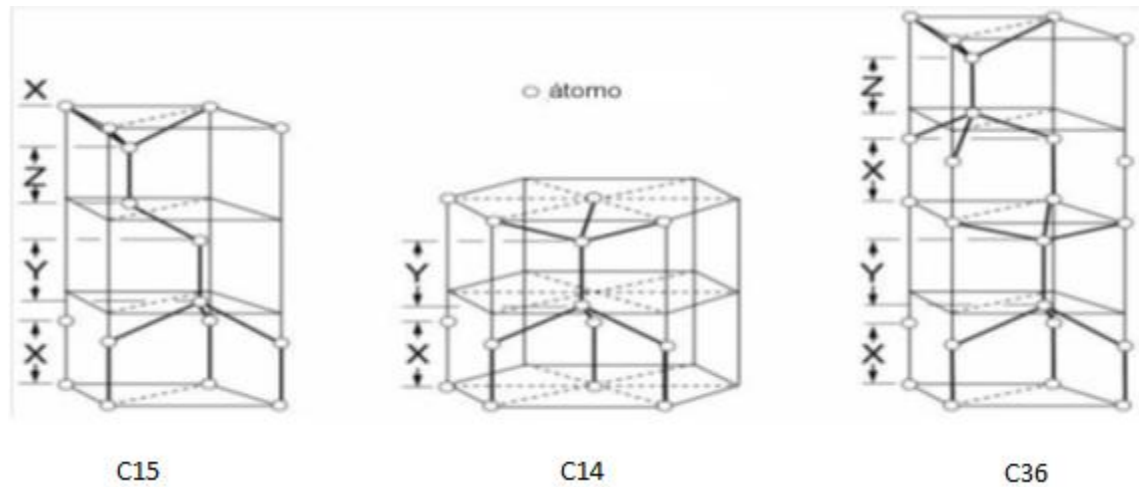
atómico entre 57-71, llamados generalmente lantánidos o una mezcla metálica de tierras, y “B” puede ser Ni, Co, Al, Sn, Mn, Co, Fe, Cu, Ti entre otros, que los hacen importantes para el almacenamiento de hidrógeno [9].

De la familia AB_5 se destaca la aleación $LaNi_5$ estudiada por muchas décadas [10, 11], con una estructura hexagonal de tipo $CaCu_5$ que contiene tres sitios octaédricos y tres tetragonales por celda unitaria. Esta aleación forma dos fases de hidruros: una con bajo contenido de hidrógeno, fase α ($LaNi_5H_{0.3}$), y otra con alto contenido de hidrógeno, fase β ($LaNi_5H_{5.5}$), que difieren cerca de 25% en volumen de la red cristalina. Esta se expande durante el cambio de fase α para β promoviendo la absorción/desorción por desintegración de la aleación [12].

Los compuestos derivados de las fases de Laves tipo AB_2 , generalmente a base Ti, Zr como elemento A y V, Cr, Mn y Fe, como elemento B, pueden llegar a capacidades de 2%p y tener una buena cinética, largos ciclos de vida y bajo costo, lo que los hace comparativamente mejores que $LaNi_5$, a pesar de que son estables a temperatura ambiente [13, 14].

Un compuesto intermetálico es clasificado como una fase de Laves basado en la geometría de la estructura cristalina, o sea, ciertas estructuras metálicas pueden exhibir empaquetamientos densos de átomos de diferentes tamaños. Por lo tanto estos tipos requieren una gama limitada de razón entre los radios para las dos especies, así como una parte específica de los componentes [15].

Figura 1. Comparación de los tres politipos de fases de laves con estructura en configuración hexagonal.



Fuente: THOMA D. *Intermetallics: Laves Phases. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2008; p. 4205-4213.*

Las fases de laves cristaliza en tres tipos de estructura, que son representadas como: $MgCu_2$ con estructura cúbica (C15), $MgZn_2$ con estructura hexagonal (C14) y $MgNi_2$ con estructura di-hexagonal (C36), tal como se observa en la **figura 1**.

3.3. HIDRUIROS METÁLICOS

Algunos investigadores están centrando sus esfuerzos en una clase de materiales llamados hidruros metálicos reversibles, los cuales fueron descubiertos en 1969 en los laboratorios de Philips Eindhoven en los países bajos. Los investigadores en su momento encontraron que al exponer la aleación de samario-cobalto con hidrógeno gaseoso presurizado, éste podía absorber el hidrógeno de manera similar a como una esponja se moja con agua. Cuando la presión fue removida, el hidrógeno contenido en la aleación se liberaba; en otras palabras, el proceso era reversible [16].

Los compuestos binarios de hidrógeno reciben el nombre genérico de hidruros. El hidrógeno, que forma compuestos binarios con la mayor parte de los elementos, tiene una electronegatividad un poco mayor que la mediana de la electronegatividad de todos los elementos de la tabla periódica [17].

Por ello, el hidrógeno se comporta como un no metal débilmente electronegativo y forma compuestos iónicos con metales muy electropositivos y compuestos covalentes con todos los no metales. Además, el hidrógeno forma hidruros metálicos con algunos de los metales de transición [17].

Este almacenamiento en estado sólido consiste en la acumulación de hidrógeno en hidruros metálicos, en materiales de acumulación química, y en nanoestructuras. En estos materiales, el hidrógeno se puede almacenar tanto reversible como irreversiblemente. En el llamado almacenamiento reversible el hidrógeno se libera aumentando la temperatura a una presión dada. El hidrógeno se vuelve a acumular mediante control de temperatura y presión. En materiales irreversibles, el hidrógeno se libera por reacción química con otro elemento como el agua [18].

Los hidruros metálicos son estables, por lo que no se requiere de energía extra para mantener el hidrógeno almacenado, sin embargo se requiere de calor para liberar el gas confinado. Los estudios de hidruros metálicos actualmente se centran en materiales que poseen una alta concentración de hidrógeno inherente al material, en donde los investigadores realizan modificaciones en la búsqueda de las condiciones que permitan almacenar el hidrógeno a temperaturas cercanas a los 100°C, presiones de entre 10 y 100 veces la atmosférica y que permita liberar flujos que soporten aceleraciones rápidas del vehículo. En muchos casos, los materiales que contienen proporciones útiles de hidrógeno son apenas estables a las altas temperaturas a las que se realiza la liberación del hidrógeno. El magnesio por

ejemplo produce un hidruro de 7.6% en peso de hidrógeno pero que tiene que ser calentado a 300°C antes de liberar el gas. [16]

Los materiales sólidos de almacenamiento de hidrógeno se dividen en dos categorías. La primera es la de materiales de almacenamiento “atómico”, como los hidruros metálicos, que requieren la disociación de la molécula de hidrógeno, H₂, en dos átomos H, y el enlace de estos átomos con la red atómico del medio de acumulación. En este sistema los átomos de hidrógeno realmente entran en la red atómica de un medio sólido y se enlazan formando un nuevo compuesto. La segunda categoría es la de materiales de almacenamiento “molecular” de hidrógeno, los cuales, debido a su gran área superficial y microporosidad, almacenan hidrógeno en su estado molecular H₂ mediante enlaces débiles molécula-superficie [18].

El almacenamiento se produce del siguiente modo. Al principio el metal está libre de hidrógeno. A una temperatura dada el hidrógeno se disuelve en la fase metálica aumentando la presión. Al aumentar la temperatura llega un momento en el que la fase alfa se convierte en la fase hidruro. Conforme aumenta la presión los incrementos en el contenido de hidrógeno son cada vez menores hasta que el material puede considerarse cargado. En la descarga, la presión disminuye de manera que debe suministrarse calor si se quieren mantener condiciones isotérmicas de reversibilidad. Sin embargo, aún en el mejor de los casos, se produce un efecto de histéresis [1].

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 hidrógeno. El proceso consiste en absorber el gas a baja temperatura y a una presión suficiente para que la aleación se hidrure

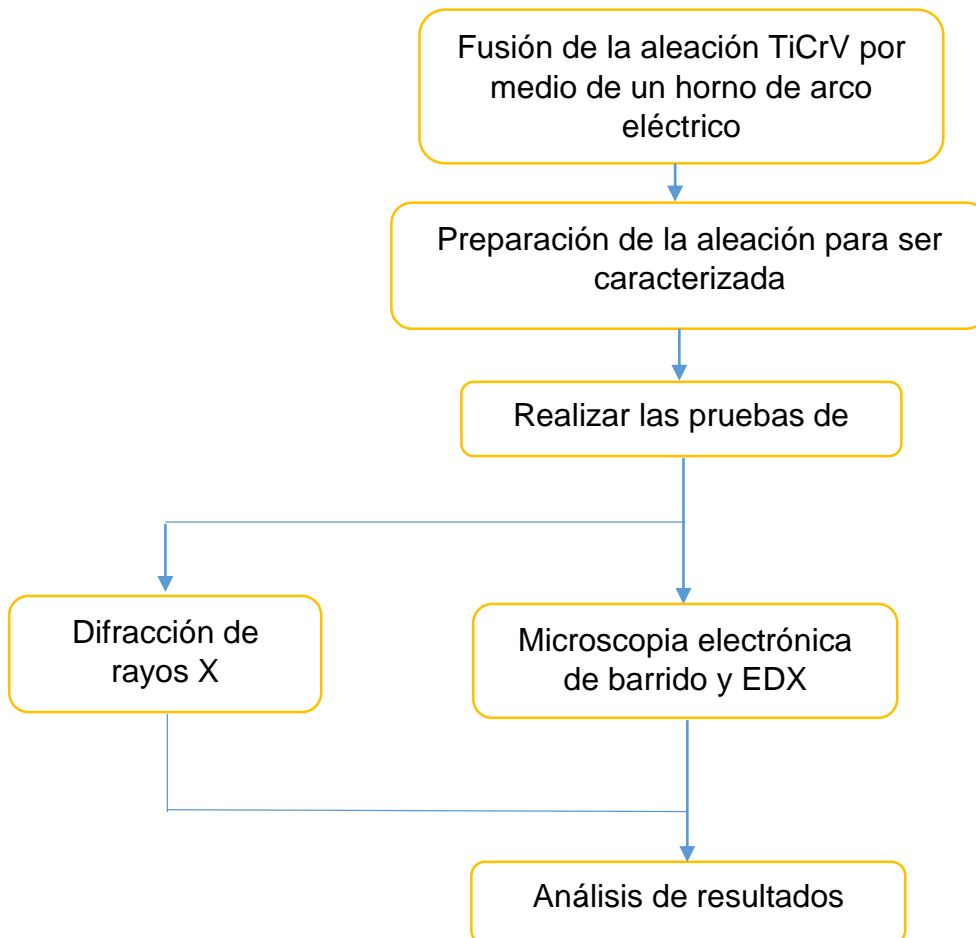
completamente. Posteriormente se calienta para liberar el gas a una presión más elevada. Los recipientes de hidruro metálico para almacenar hidrógeno deben poseer dispositivos que permitan enfriar y calentar el material. Por razones prácticas y económicas las presiones de carga no deberían ser mayores que 27 bares y las de descarga no menores a 2 bares; y las temperaturas no menores que 10°C ni mayores que 100°C, para la absorción y la desorción, respectivamente. Estas limitaciones de presión y de temperatura se imponen para evitar un aumento indeseable de los requerimientos de energía y equipos de soporte. La energía involucrada para operar con un sistema de almacenamiento empleando hidruro metálico es relativamente baja, del orden del 12% del calor de combustión del hidrógeno [19].

Una de las desventajas de los hidruros metálicos es su fragilidad y en algunos casos, el aumento de volumen de hasta un 25% respecto del material no hidrurado. Esto hace que en unos pocos ciclos de adsorción-desorción, se produzca un envejecimiento del material transformándose en polvo con tamaño de partículas del orden del micrón, lo cual dificulta el flujo del calor, que es necesario para que el proceso sea cinéticamente eficiente. La velocidad a la que la aleación hidrurara pueda absorber o liberar hidrógeno depende de la transferencia de calor hacia dentro o fuera de la aleación. Es muy importante tener en cuenta este aspecto en el diseño de los recipientes contenedores de hidruros [19].

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El presente estudio fue llevado a cabo mediante el desarrollo de varias etapas comprendidas desde la selección de la aleación para el almacenamiento de hidrógeno, hasta los métodos de caracterización. La **figura 2** muestra el diagrama de flujo utilizado para el desarrollo experimental del proyecto.

Figura 2. Diagrama del desarrollo experimental.



4.1. FUSIÓN DE LA ALEACIÓN TICRV POR MEDIO DE UN HORNO DE ARCO ELÉCTRICO

Las aleaciones fueron producidas por el proceso de fusión por arco, en un horno perteneciente al departamento de materiales de la Universidad Federal de Rio de Janeiro, Brasil. Para tal fin se fundieron lingotes de 20 g en las respectivas composiciones $\text{TiCrV}_{0.9}$, $\text{TiCrV}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}$, $\text{TiCrV}_{0.7}\text{Zr}_{0.4}$. Las muestras fueron refundidas 3 veces para lograr una homogeneización en la microestructura.

4.2. PREPARACIÓN DE LA ALEACIÓN PARA SER CARACTERIZADA

Se cortó parte de la aleación para analizar la microestructura por medio de un microscopio electrónico de barrido; ésta inicialmente fue pulida y atacada con una solución acida de 90% agua destilada y 10% HF. Después de obtener la microestructura, la aleación se sometió a un proceso de pulverización por medio de golpes con un acero templado, hasta una malla de 270 y finalmente fue sometida a la técnica de difracción de rayos x (DRX).

4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDX

En la microscopía electrónica de barrido se determinó el tipo de microestructura de la aleación, y la variación al agregar un elemento como el Zr. Con la espectroscopía de dispersión de energía de rayos x se logró identificar semicuantitativamente los elementos que conformaban la microestructura.

4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las aleaciones o compuestos intermetálicos se componen de varios elementos con el objetivo de aumentar la capacidad de almacenamiento de carga; por lo que cada cambio de composición generará una aleación con nuevas características.

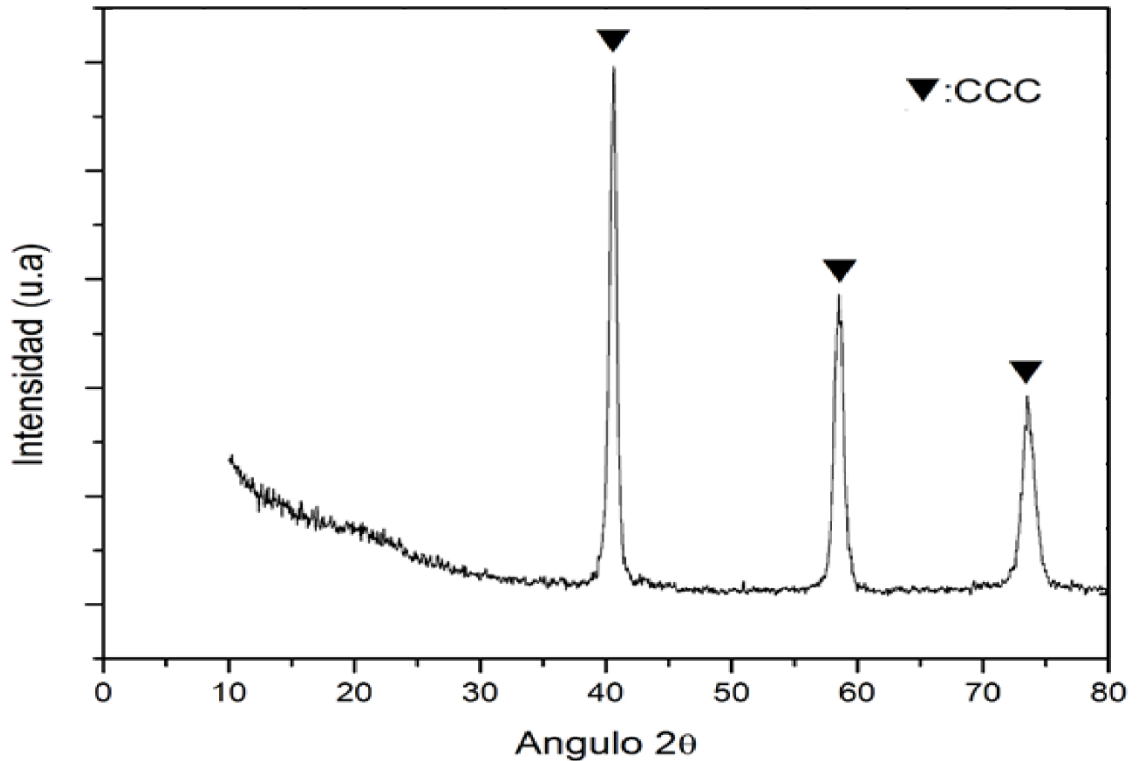
Para ello es necesario la caracterización microestructural y morfológica de cada nuevo tipo de compuesto. La morfología determina la estructura cristalina, parámetros de red y las binarias o ternarias presentes. En la microestructura se puede evidenciar la existencia de segregación de fases originadas según la forma de fabricación del compuesto intermetálico.

Para la difracción de rayos x (DRX), cada aleación fue pulverizada a 270 mallas y montada en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal; se utilizó un difractómetro de polvo, marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Figura 3. Perfil de DRX de la aleación TiCrV.

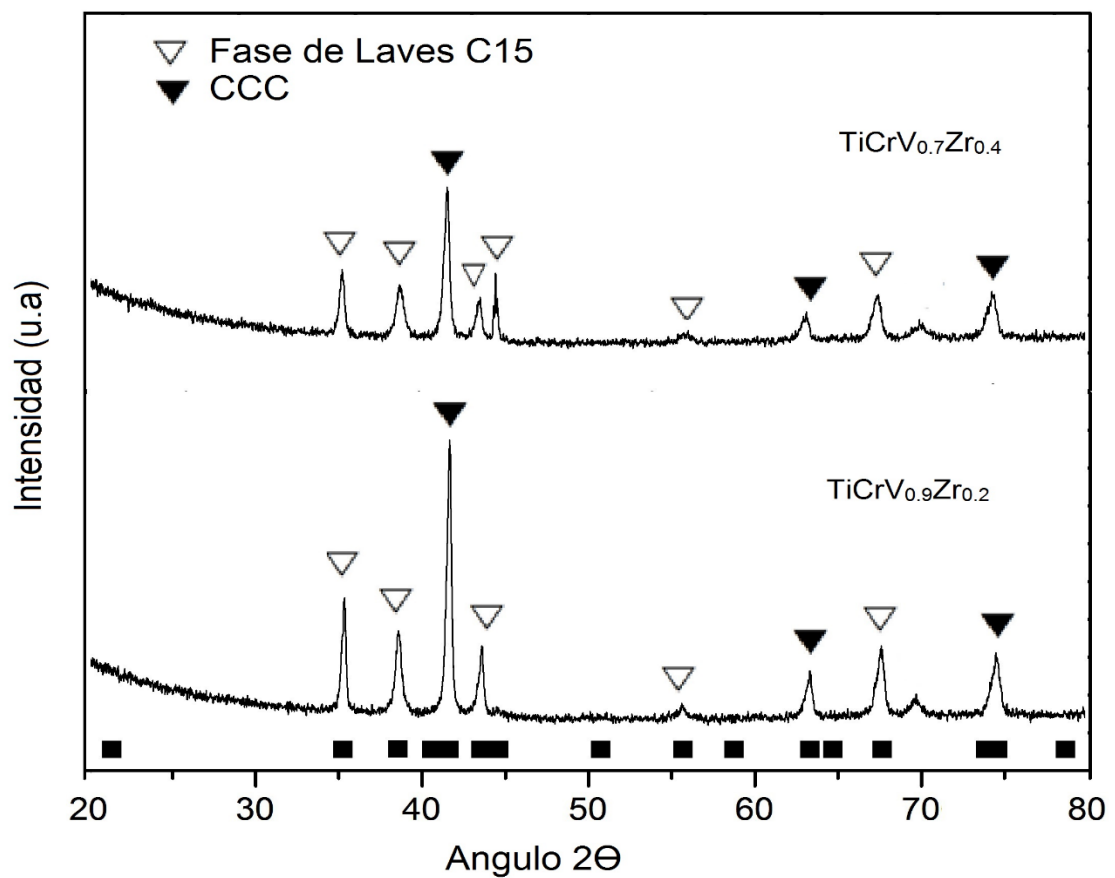


En la **figura 3** se observó que el difractograma correspondió a la fase cúbica centrada en el cuerpo (ccc), característica de este tipo de aleación. Este resultado concuerda con lo reportado en la literatura por Wang J, et al., LinH, et al. y Okada M, et al. [20, 21, 22]. Uno de los resultados esperados, correspondió a la fase cúbica centrada en el cuerpo, observada en el difractograma, ya que el V, Cr y Ti por encima de los 800 °C, cristalizan en esta estructura, por lo tanto se esperaba una sola fase.

Estos tipo de compuestos basados en solución sólida con estructura ccc presentan buena capacidad de absorción de hidrógeno a temperatura ambiente y una relativamente alta capacidad de almacenamiento [23, 24].

Sin embargo, la desventaja más importante que presenta este tipo de aleaciones es su escasa durabilidad. Estudios revelan que dichas aleaciones acumulan tensiones internas, contaminación en la superficie y formación de defectos que causan una rápida degradación y una eventual disminución en la capacidad de absorción de hidrógeno [25, 26].

Figura 4. Perfil de DRX de las aleaciones $TiCrV_{0.9}Zr_{0.2}$ y $TiCrV_{0.7}Zr_{0.4}$.



En la **figura 4** se observa el difractograma obtenido para las aleaciones $\text{TiCrV}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}$ y $\text{TiCrV}_{0.7}\text{Zr}_{0.4}$, en éste se observaron dos fases diferentes, una identificada como ccc y la otra con fase de Laves del tipo cúbica C15 compuesta por ZrCr_2 . Esta fase se originó con la adición del Zr. Los datos obtenidos, coinciden con los registrados en el estudio realizado por K. Shashikala *et al.* [27] quienes adicionaron Zr substituyendo al Ti en una aleación de TiCrV .

La formación y la estabilidad de esta fase de laves se dan en estructuras donde la razón ideal de los radios atómicos entre los átomos próximos A y B es $\frac{r_A}{r_B} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1,225$. Entre tanto es posible encontrar experimentalmente una razón entre 1,06 y 1,67. Esta propiedad corresponde al factor geométrico que presentan estos átomos por poseer la capacidad de contraerse o expandirse de modo que se aproximen a la razón ideal [28]. Por tanto, la regla geométrica es importante para predecir la aparición de las fases de laves.

Para el presente estudio, uno de los resultados esperados correspondió a la formación de fases de laves por parte de las aleaciones, ya que el par de elemento se ajustó a la razón ideal $\approx 1,225$ ($R_{\text{Zr}}/R_{\text{Cr}} = 1.26$). El radio atómico para el Zr es 1.60 Å y para el Cr es de 1.27 Å.

En la **figura 4** también se observó en la aleación $\text{TiCrV}_{0.7}\text{Zr}_{0.4}$, el crecimiento y la aparición de un nuevo pico correspondiente a la fase de laves C15. Este fenómeno se debió al aumento de la cantidad de Zr en la aleación, como se explicó anteriormente.

Tabla 1. Fases, parámetros de red, capacidad de absorción y tiempo.

Aleación	Fases	Parametro de red (Å)	de Capacidad (%pp)	Tiempo(min)
TiCrV	CCC	3.06	3.6	60
TiCrV _{0.9} Zr _{0.2}	CCC	3.14	2.0	2
	Fase de laves C15	7.19		
TiCrV _{0.7} Zr _{0.4}	CCC	-	1.8	4
	Fase de laves C15	-		

La **tabla 1** muestra las fases, los parámetros de red y otra característica importante que corresponde a la capacidad de absorción de hidrógeno de cada una de las aleaciones estudiadas. Se observó que la capacidad de absorción disminuyó en las aleaciones a medida que el contenido de Zr aumentaba. Esta consecuencia se logró explicar debido al aumento de la fase de laves C15, la cual disminuye sitios preferenciales de la estructura ccc.

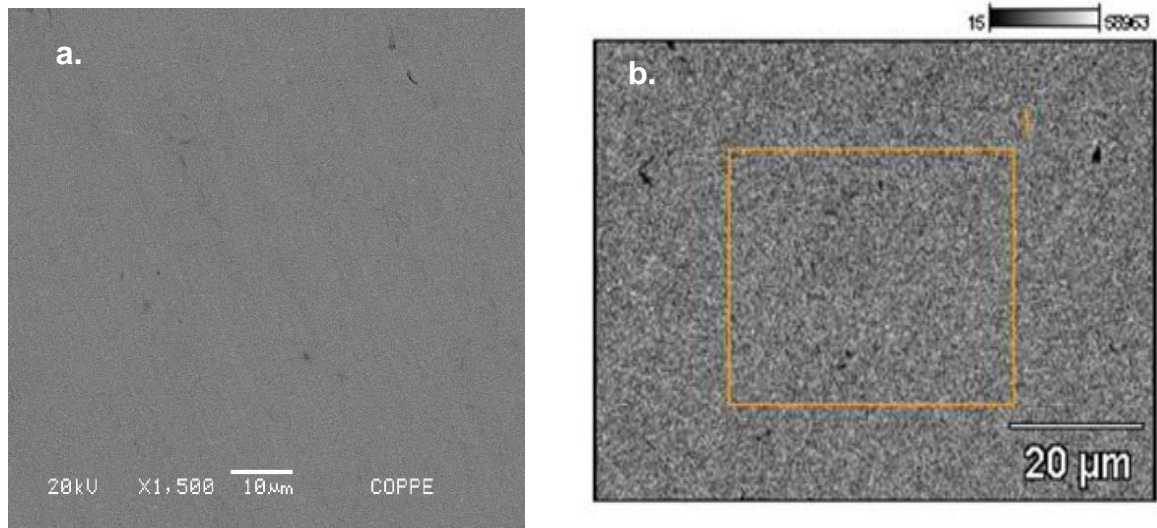
En la **tabla 1** se observan los tiempos de absorción de hidrógeno para cada una de las aleaciones, en ellas se logró apreciar que para la aleación TiCrV la capacidad de absorción máxima fue de 3.6%pp y se obtuvo a partir de un tiempo de 60 minutos, el tiempo de absorción disminuyó a medida que fue aumentando la cantidad de Zr en cada aleación. Esto demostró que la formación de la fase de Laves tiene influencia en los tiempos, lo cual representa un gran avance en estudios de este tipo de aleaciones, sin embargo, presentan una disminución en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Los parámetros de red de la aleación $\text{TiCrV}_{0.7}\text{Zr}_{0.4}$ no se pudieron calcular debido al gran tamaño de grano de la muestra, que no encajó dentro de los requisitos mínimos exigidos por el programa.

5.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y EDX.

En las **figuras 5, 6 y 7** se observan las diferentes micrografías obtenidas por MEB en conjunto con análisis de EDX para la aleación TiCrV. La **figura 5** mostró una fase homogénea correspondiente a la aleación TiCrV. Esta información se encontró relacionada con los resultados detectados en el DRX donde se encontró una sola fase cúbica centrada en el cuerpo, para la respectiva aleación.

Figura 5. Micrografía obtenida por MEB para la aleación TiCrV, observada a $10\mu\text{m}$ (a) y $20\mu\text{m}$ (b), con los gráficos de análisis de EDX (c).



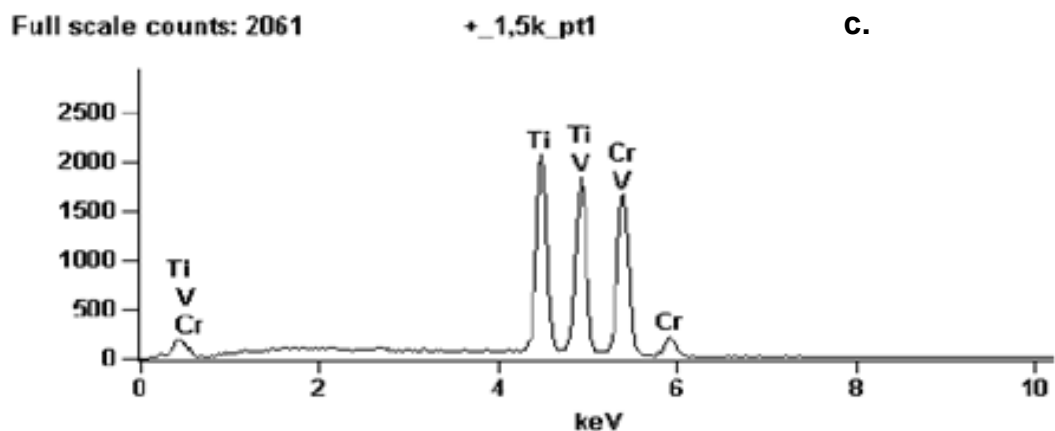
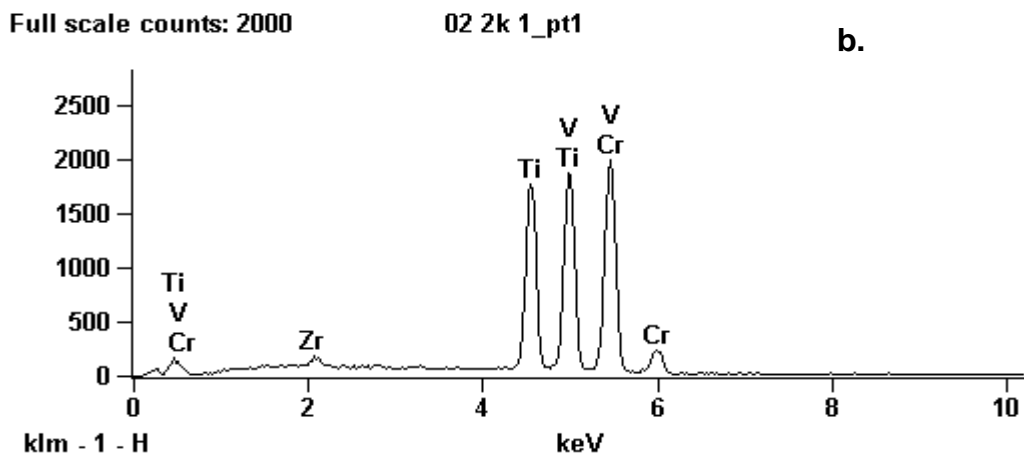
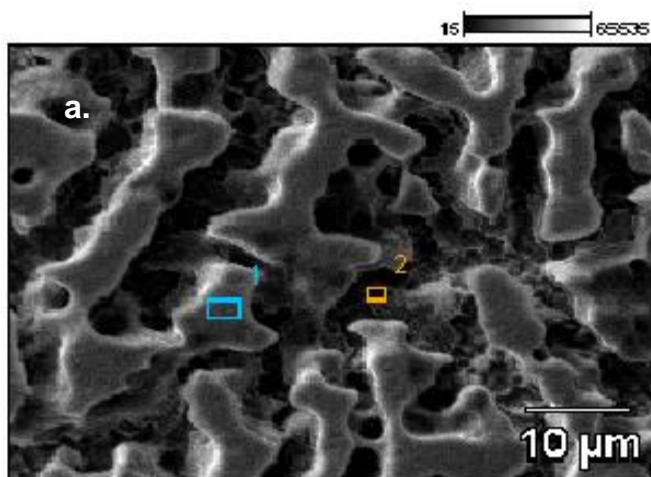


Figura 6. Micrografía obtenida por MEB para la aleación $TiCrV_{0.9}Zr_{0.2}$ observada a $10\mu m$ (a), con los gráficos de análisis de EDX para el punto 1(b) y punto 2(c).



Full scale counts: 2001

02 2k 1_pt2

c.

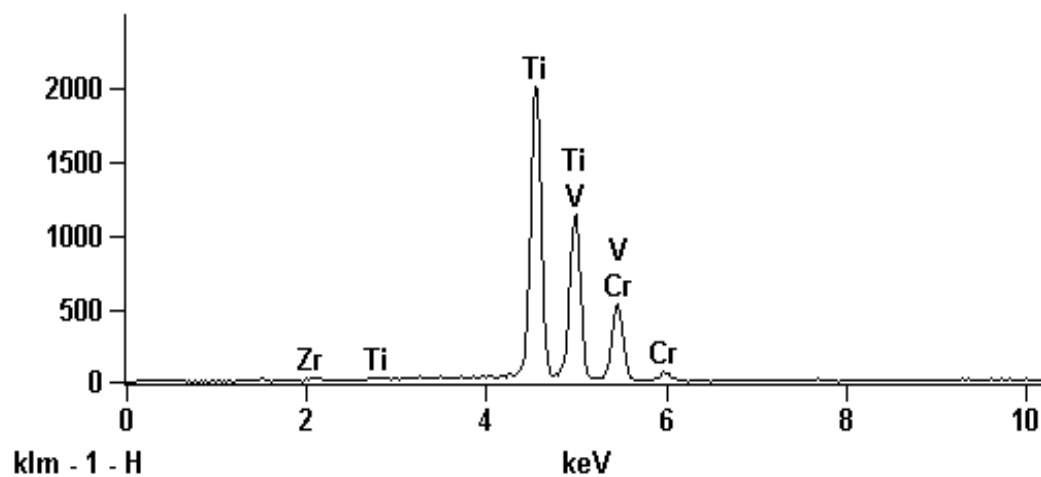


Tabla 2. Resultados análisis de EDX % Peso y % Atómico para la aleación $TiCrV_{0.9}Zr_{0.2}$.

	02 2k 1_pt1		02 2k 1_pt2	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Ti	29.17	30.90	56.62	58.47
V	29.19	29.07	26.02	25.26
Cr	40.21	39.23	16.77	15.95
Zr	1.43	0.80	0.58	0.32

Figura 7. Micrografía obtenida por MEB para la aleación $TiCrV_{0.7}Zr_{0.4}$ observada a $10\mu m$ (a), con los gráficos de análisis de EDX para el punto 1(b) y punto 2(c).

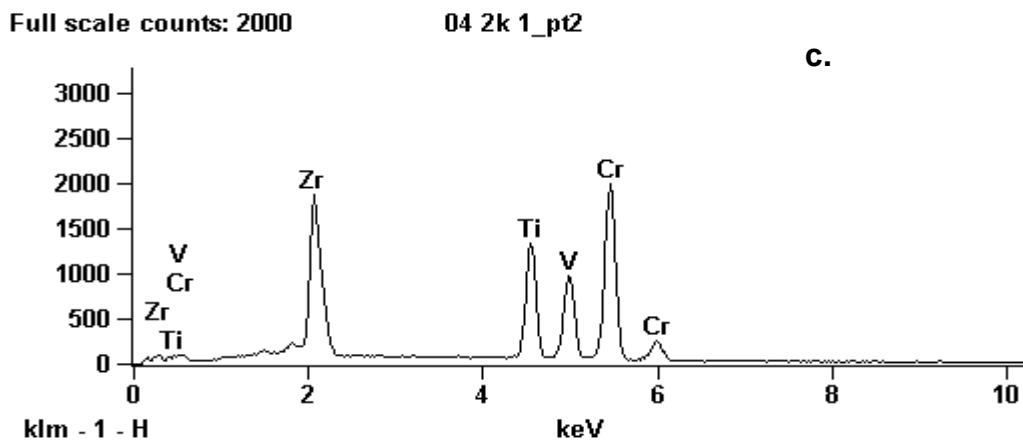
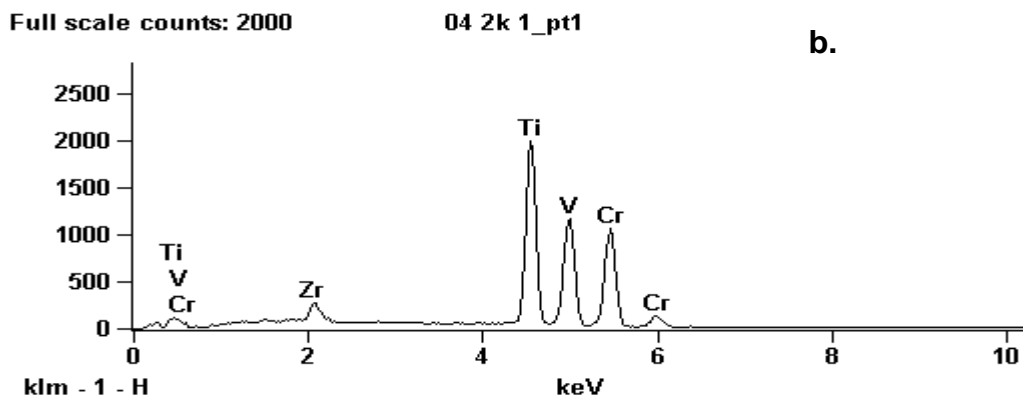
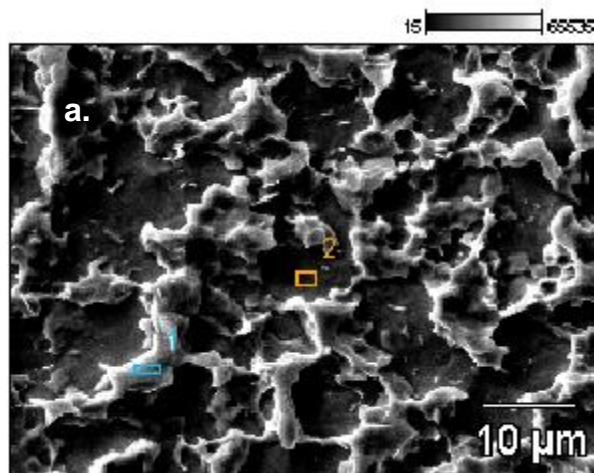


Tabla 3. Resultados análisis de EDX % Peso y % Atómico para la aleación TiCrV_{0.7}Zr_{0.4}.

	04 2k 1_pt1		04 2k 1_pt2	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Ti	43.35	45.95	20.98	25.10
V	23.09	23.02	13.28	14.94
Cr	29.42	28.72	39.34	43.37
Zr	4.14	2.30	26.40	16.59

En las **figuras 6 y 7**, se pudo observar la formación de dos fases en las aleaciones TiCrV_{0.9}Zr_{0.2} y TiCrV_{0.7}Zr_{0.4}, una fase de color gris y una de color negro. En la **figura 6**, mediante EDX se logró apreciar que en el punto 1 correspondiente a la fase de color gris, se presentó abundancia de Ti con un pequeño porcentaje de Zr. En el punto 2, no se observaron cantidades significativas de Zr, por lo que predominó el Ti en esta fase.

La **tabla 3** muestra los resultados de la **figura 7**, correspondientes a los gráficos de análisis de EDX para la aleación TiCrV_{0.7}Zr_{0.4}, mediante la cual se pudo demostrar la existencia de una fase rica en Ti como lo indicó la aleación anterior con cantidades similares de Zr. En el punto 2 se notó un claro aumento de la cantidad de Zr y Cr en la fase y una disminución del Ti; lo que nos indicó que en este punto se encontraba la fase de Laves C15 compuesta por ZrCr₂.

6. CONCLUSIONES

- Mediante el estudio de la sustitución de Zr por V en la aleación TiCrV se logró verificar que las composiciones $\text{TiCrV}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}$ y $\text{TiCrV}_{0.7}\text{Zr}_{0.4}$ dieron origen a una estructura bifásica consistiendo en su gran mayoría fase ccc y en menor cantidad fase de Laves del tipo cúbica C15.
- La aparición de la fase de Laves C15 en las aleaciones de TiCrV puede ser controlada variando la cantidad de átomos de Zr y de V.
- La sustitución del Zr indujo un aumento en los parámetros de red y una disminución en la capacidad de absorción de hidrógeno debido al aumento de la formación de fases de Laves que compiten con la fase ccc. La fase de Laves actúa como un acelerador en la reacción de absorción.
- En el análisis de Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos x se logró apreciar la aparición de dos fases, una rica en Zr y otra rica en Ti, Cr, V.

7. RECOMENDACIONES

- Realizar otras técnicas de caracterización como termogravimetría (TG) o desorción a temperatura programada (TPD) con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para cuantificar el hidrogeno liberado en cada hidruro.
- En el análisis de rayos x no fue posible calcular los parámetros de red de la aleación $\text{TiCrV}_{0.7}\text{Zr}_{0.4}$ debido al tamaño de grano era grande y el equipo no pudo calcularlos, por esto se recomienda llevar las muestras totalmente pulverizadas para no tener estos inconvenientes.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOTAS J, CALLES J, DUFOUR J. La economía del hidrógeno –una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. España: Universidad Rey Juan Carlos. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), 2006.
2. DUARTE POVEDA, Gloria. Físicoquímica de la interacción Hidrógeno – Compuesto intermetálico AB_2 , para aplicación en baterías secundarias alcalinas. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2002.
3. PERES DA SILVA, Ennio. Armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos: os hidretos de ligas de magnesio-níquel. Tesis de Maestría. Brasil: Universidade Estadual de Campinas, 1981.
4. MARTÍNEZ AMARIZ, Alejandro David. Investigaçã o estrutural e da cinética de absorçã o de hidrogênio em ligas a base de TiCr. Tesis Doctoral. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
5. PAUL BONCOUR, Valérie. Metal hydrides for hydrogen storage. En: Advanced Science. June, 2007, vol. 19, no.1, p. 16-21.
6. GRAÇA ARAÚJO, Carlos Moysés. Hydrogen Storage Materials. Design, catalysis, thermodynamics, structure and optics. Acta Universitatis Upsaliensis. Digital comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology 408. 2008. ISBN: 978-91-554-7129-3.
7. ZÜTTEL, Andreas. Hydrogen storage methods. En: Naturwissenschaften. March, 2004, vol. 91, p. 157-172.

8. MARTÍNEZ FRANCO, Enrique. Fabricación de aleaciones nanocristalinas de metales ligeros como medios de almacenamiento de hidrógeno. Tesis Doctoral. México: Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2006.
9. CHANDRA Dhanesh, REILLY James, CHELLAPPA Raja. Metal Hydrides for Vehicular Applications: The State of the Art. En: the Minerals, Metals and Materials Society. February, 2006, vol. 58, p. 26-32.
10. JOUBERT J-M, LATROCHE M, CERNY R, PERCHERON-GUEGAN A, YVON K. Hydrogen cycling induced degradation in LaNi₅-type materials. En: Alloys and Compounds. January, 2002, vol. 330-332, p. 208-214.
11. JOUBERT J-M, CERNY R, LATROCHE M, LEROY M, GUENEE L. PERCHERON-GUEGAN A, YVON K. A structural study of the homogeneity domain of LaNi₅. En: Solid State Chemical. 2002, vol. 166, no.1, p. 1-6.
12. HAGSTROM M, LUND P. Pressure DSC studies on the formation and reproducibility of double peaks in the sorption of LaNi₅-H₂ during thermal cycling. En: Thermochemica Acta. September, 1997, vol. 298, p. 141-147.
13. MOURI T, IBA H. Hydrogen-absorbing alloys with a large capacity for a new energy carrier. En: Materials Science and Engineering: A. June, 2002, vol. 329-331, p. 346–350.
14. IBA Hideki, AKIBA Etsuo. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti–V–Mn alloys. En: Alloys and Compounds. May, 1997, vol. 253-254, p. 21–24.
15. LIU C, ZHU J, BRADY M, MCKAMEY C, PIKE L. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys. En: Intermetallics. September, 2000, vol. 8, p. 1119-1129.
16. SATYAPAL Sunita, PETROVIC John, THOMAS George. Gassing up with Hydrogen. En: Scientific American. April, 2007, vol. 296, no.4, p. 62-69.
17. GUTIÉRREZ MONTES DE OCA, Diana. Síntesis y caracterización de sistemas de Ti-Zr para el almacenamiento de hidrógeno. Tesis de pregrado. México:

Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2007.

18. BISQUERT, Juan. Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia. España: Universitat Jaume I. Universidad de Física Aplicada en el Departamento de Ciencias Experimentales, 2005.
19. PERETTI Hernán, VISINTIN Arnaldo. Hidrógeno, combustible del futuro: ¿Por qué, cómo y dónde?. Argentina: Centro Atómico Bariloche – Comisión Nacional de Energía Atómica, 2005.
20. WANG Jian-Yih, JENG Rong-Ruey, NIEH Jo-Kuang, LEE Shyong, LEE Sheng-Long, BOR Hui-Yun. Comparing the hydrogen storage alloys–TiCrV and vanadium rich TiCrMnV. En: Hydrogen Energy. November, 2007, vol. 32, p. 3959–64.
21. 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, p. 4966–4972.
22. OKADA M, KURIIWA T, TAMURA T, TAKAMURA H, KAMEGAWA A. Ti–V–Cr B.C.C. alloys with high protium content. En: Alloys and Compounds. January, 2002, vol. 330-332, p. 511-516.
23. TAMURA Takuya, KAZUMI Takashi, KAMEGAWA Atsunori, TAKAMURA Hitoshi, OKADA Masuo. Effects of Protide Structures on Hysteresis in Ti-Cr-V Protium Absorption Alloys. En: Materials Transactions. July, 2002, vol. 43, p. 2753-2756.
24. KAWASUSO A, ARASHIMA H, MAEKAWA M, ITOH H, KABUTOMORI T. TiCrV hydrogen storage alloy studied by positron annihilation spectroscopy. En: Alloys and Compounds. November, 2009, vol. 486, p. 278-283.

- 25.** KUMAR SINGH Binod, SHIM Gunchoo, CHO Sung-Wook. Effects of mechanical milling on hydrogen storage properties of $Ti_{0,32}Cr_{0,43}V_{0,25}$ alloy. En: Hydrogen Energy. December, 2007, vol. 32, p. 4961-4965.
- 26.** ITOH H, ARASHIMA H, KUBO K, KABUTOMORI T, OHNISHI K. Improvement of cyclic durability of BCC structured Ti–Cr–V alloys. En: Alloys and Compounds. December, 2005, vol. 404-406, p. 417-420.
- 27.** SHASHIKALA K, BANERJEE Seemita, KUMAR Asheesh, PAI M. PILLAI C. Improvement of hydrogen storage properties of TiCrV alloy by Zr substitution for Ti. En: Hydrogen Energy. August, 2009, vol. 34, p. 6684 – 6689.
- 28.** STEIN F, PALM M, SAUTHOFF G. Structure and stability of Laves phases part II—structure type variations in binary and ternary systems. En: Intermetallics. 2005, vol. 13, p. 1056-1074.

BIBLIOGRAFÍA

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

BOTAS J, CALLES J, DUFOUR J. La economía del hidrógeno –una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. España: Universidad Rey Juan Carlos. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), 2006.

CHANDRA Dhanesh, REILLY James, CHELLAPPA Raja. Metal Hydrides for Vehicular Applications: The State of the Art. En: the Minerals, Metals and Materials Society. February, 2006, vol. 58, p. 26-32.

DUARTE POVEDA, Gloria. Físicoquímica de la interacción Hidrógeno – Compuesto intermetálico AB_2 , para aplicación en baterías secundarias alcalinas. Tesis de Maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2002.

GRAÇA ARAÚJO, Carlos Moysés. Hydrogen Storage Materials. Design, catalysis, thermodynamics, structure and optics. Acta Universitatis Upsaliensis. Digital comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology 408. 2008. ISBN: 978-91-554-7129-3.

GUTIÉRREZ MONTES DE OCA, Diana. Síntesis y caracterización de sistemas de Ti-Zr para el almacenamiento de hidrógeno. Tesis de pregrado. México: Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2007.

HAGSTROM M, LUND P. Pressure DSC studies on the formation and reproducibility of double peaks in the sorption of LaNi₅-H₂ during thermal cycling. En: Thermochemica Acta. September, 1997, vol. 298, p. 141-147.

IBA Hideki, AKIBA Etsuo. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti-V-Mn alloys. En: Alloys and Compounds. May, 1997, vol. 253-254, p. 21-24.

ITOH H, ARASHIMA H, KUBO K, KABUTOMORI T, OHNISHI K. Improvement of cyclic durability of BCC structured Ti-Cr-V alloys. En: Alloys and Compounds. December, 2005, vol. 404-406, p. 417-420.

JOUBERT J-M, CERNY R, LATROCHE M, LEROY M, GUENEE L. PERCHERON-GUEGAN A, YVON K. A structural study of the homogeneity domain of LaNi₅. En: Solid State Chemical. 2002, vol. 166, no.1, p. 1-6.

JOUBERT J-M, LATROCHE M, CERNY R, PERCHERON-GUEGAN A, YVON K. Hydrogen cycling induced degradation in LaNi₅-type materials. En: Alloys and Compounds. January, 2002, vol. 330-332, p. 208-214.

KAWASUSO A, ARASHIMA H, MAEKAWA M, ITOH H, KABUTOMORI T. TiCrV hydrogen storage alloy studied by positron annihilation spectroscopy. En: Alloys and Compounds. November, 2009, vol. 486, p. 278-283.

KUMAR SINGH Binod, SHIM Gunchoo, CHO Sung-Wook. Effects of mechanical milling on hydrogen storage properties of $Ti_{0,32}Cr_{0,43}V_{0,25}$ alloy. En: Hydrogen Energy. December, 2007, vol. 32, p. 4961-4965.

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, p. 4966–4972.

LIU C, ZHU J, BRADY M, MCKAMEY C, PIKE L. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys. En: Intermetallics. September, 2000, vol. 8, p. 1119-1129.

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.

MARTÍNEZ FRANCO, Enrique. Fabricación de aleaciones nanocristalinas de metales ligeros como medios de almacenamiento de hidrógeno. Tesis Doctoral. México: Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2006.

MOURI T, IBA H. Hydrogen-absorbing alloys with a large capacity for a new energy carrier. En: Materials Science and Engineering: A. June, 2002, vol. 329-331, p. 346–350.

OKADA M, KURIIWA T, TAMURA T, TAKAMURA H, KAMEGAWA A. Ti–V–Cr B.C.C. alloys with high protium content. En: Alloys and Compounds. January, 2002, vol. 330-332, p. 511-516.

PAUL BONCOUR, Valérie. Metal hydrides for hydrogen storage. En: Advanced Science. June, 2007, vol. 19, no.1, p. 16-21.

PERES DA SILVA, Ennio. Armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos: os hidretos de ligas de magnésio-níquel. Tesis de Maestria. Brasil: Universidade Estadual de Campinas, 1981.

PERETTI Hernán, VISINTIN Arnaldo. Hidrógeno, combustible del futuro: ¿Por qué, cómo y dónde?. Argentina: Centro Atómico Bariloche – Comisión Nacional de Energía Atómica, 2005.

SATYAPAL Sunita, PETROVIC John, THOMAS George. Gassing up with Hydrogen. En: Scientific American. April, 2007, vol. 296, no.4, p. 62-69.

SHASHIKALA K, BANERJEE Seemita, KUMAR Asheesh, PAI M. PILLAI C. Improvement of hydrogen storage properties of TiCrV alloy by Zr substitution for Ti. En: Hydrogen Energy. August, 2009, vol. 34, p. 6684 – 6689.

STEIN F, PALM M, SAUTHOFF G. Structure and stability of Laves phases part II— structure type variations in binary and ternary systems. En: Intermetallics. 2005, vol. 13, p. 1056-1074.

TAMURA Takuya, KAZUMI Takashi, KAMEGAWA Atsunori, TAKAMURA Hitoshi, OKADA Masuo. Effects of Protide Structures on Hysteresis in Ti-Cr-V Protium Absorption Alloys. En: Materials Transactions. July, 2002, vol. 43, p. 2753-2756.

WANG Jian-Yih, JENG Rong-Ruey, NIEH Jo-Kuang, LEE Shyong, LEE Sheng-Long, BOR Hui-Yun. Comparing the hydrogen storage alloys—TiCrV and vanadium rich TiCrMnV. En: Hydrogen Energy. November, 2007, vol. 32, p. 3959–64.

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