



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 21 463.322	10 A1
	22 FECHA DE PRESENTACION 7-11-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
739.486	8-11-1976 /	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA LA FABRICACION DE UNA ALEACION PARA USO EN EL ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO"

71 SOLICITANTE (ES)
INCO EUROPE LIMITED
(Pc-2881)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Thames House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
Gary Dale Sandrock /

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.-67.382)

POOR QUALITY

1 La presente invención está dirigida a una aleación de hierro-titanio-mischmetal para el almacenamiento de hidrógeno y a un método para su preparación.

5 Recientemente, ha surgido un interés considerable en el desarrollo de hidruros metálicos recargables para almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones tanto estacionarias como de vehículos. Ha surgido un gran interés acerca de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno del compuesto intermetálico FeTi, y su idoneidad, y también la  
10 de las aleaciones hierro-titanio-manganeso para el almacenamiento de hidrógeno, se ha descrito en las Patentes de los EE.UU. 3508414, 3516263 y 3922872. Tales materiales son mucho más baratos que el principal material competitivo,  $\text{LaNi}_5$ , pero tienden a envenenarse fácilmente. En particular, la presencia de oxígeno tiene que mantenerse por debajo de aproximadamente 0,3%, o incluso por debajo de 0,1%  
15 en peso, ya que el oxígeno como compuesto  $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$  restringe severamente la capacidad de adsorción de hidrógeno y favorece la disgregación del tamaño de partícula de los gránulos de la aleación hidrurante durante el servicio.  
20

Los compuestos hierro-titanio tienen que prepararse mediante el empleo de técnicas tales como la fusión al arco eléctrico en vacío o vacío/gas inerte en un crisol de cobre enfriado con agua debido a la gran afinidad del  
25 titanio por el oxígeno. El uso del vacío limita sustancialmente el contacto con el oxígeno atmosférico, mientras que el uso de un crisol de cobre enfriado con agua minimiza la contaminación por la reducción de los óxidos que se hallan en las cámaras de fusión de refractario. Aunque los procedimientos de fusión al arco en vacío proporcionan aleacio-  
30

1 nes hierro-titanio susceptibles de hidruración con bajo  
contenido de oxígeno, dichas aleaciones son en muchos casos  
prohibitivamente costosas, y el equipo necesario de fusión  
y vacío no está fácilmente asequible en muchos talleres de  
5 fusión.

La presente invención está basada en el descubrimiento de aleaciones hierro-titanio-mischmetal que pueden prepararse por procedimientos de fusión al aire.

De acuerdo con la presente invención, una aleación fusible al aire para almacenamiento de hidrógeno comprende 42% a 52% de titanio, de 0,05% a 1,5% de mischmetal, hasta 0,1% de oxígeno, hasta 10% de manganeso, hasta 10% de níquel, siendo el resto, aparte de los elementos incidentales y las impurezas, hierro. Una aleación preferida contiene desde 45% a 50%, en peso, de titanio, desde 0,1% a 1,2% de mischmetal, hasta 0,08% de oxígeno, siendo el resto hierro a excepción de elementos incidentales e impurezas. Los elementos comúnmente presentes como elementos incidentales e impurezas son los elementos coadyuvantes para el desoxidado y la limpieza y las impurezas asociadas normalmente con ellos, y la presencia de éstos en pequeñas cantidades no afecta desfavorablemente a las características nuevas de las aleaciones.

El mischmetal es una mezcla de elementos de las tierras raras en forma metálica en la que los elementos de las tierras raras son aquéllos que tienen números atómicos comprendidos entre 57 y 71. Un mischmetal producido comercialmente adecuado para uso en estas aleaciones es suministrado por la Molybdenum Corp. of America, y contiene 48 a 50% de cerio, 32 a 34% de lantano, 13 a 14% de neodimio, 4

1 a 5% de praseodimio y aproximadamente 1,5% de otros metales  
de las tierras raras. La concentración de mischmetal en la  
aleación se obtiene por análisis del contenido de cerio +  
lantano.

5 De acuerdo con una característica de la pre-  
sente invención, un método para preparar las aleaciones  
hierro-titanio-mischmetal de la presente invención compren-  
de fundir una carga de hierro en un crisol que contiene  
10 grafito, añadir una carga de titanio al hierro fundido para  
formar una aleación fundida, ajustar la temperatura a 1400-  
1450°C y desoxidar la aleación fundida por adición de misch-  
metal para formar una aleación fundida desoxidada y una es-  
coria que contiene óxidos, y verter la aleación del crisol.  
La temperatura preferida es aproximadamente 1425°C.

15 Se cree que el cerio y el lantano contenidos  
en el mischmetal son fundamentalmente responsables de la  
separación del oxígeno de la masa fundida hierro-titanio;  
sin embargo, cerio y lantano no son enteramente responsa-  
bles de la activación del hidrógeno mejorada caracterizada  
20 por la aleación de esta invención debido a que la adición  
de cerio o lantano sola no es tan efectiva como una adi-  
ción de una cantidad igual del mischmetal, considerablemen-  
te menos costoso. Así pues, es la combinación de los ele-  
mentos de las tierras raras contenidos en el mischmetal la  
25 que da como resultado la mejora de la facilidad con que  
pueden activarse las aleaciones hierro-titanio-mischmetal.

30 Se ha encontrado que para la preparación con  
éxito de una aleación de bajo contenido de oxígeno por fu-  
sión al aire, es esencial utilizar un crisol o revestimien-  
to interior que contengan grafito en el horno de fusión.

1 A modo de ejemplo, los intentos de fundir al aire, en atmós-  
fera de argón, una aleación hierro-titanio en un horno re-  
vestido interiormente con óxido de magnesio sin desoxida-  
ción con mischmetal dan como resultado un contenido de oxí-  
5 geno comprendido entre 0,5 y 0,7% en peso. Por fusión al  
aire en condiciones esencialmente iguales en un crisol de  
arcilla-grafito, tal como el tipo de crisol vendido bajo  
la marca comercial DIXACRAF y que puede adquirirse de la  
Joseph Dixon Company, puede conseguirse un contenido de oxí-  
10 geno comprendido entre 0,3% y 0,35%, en peso, en las alea-  
ciones hierro-titanio. Este nivel de oxígeno es todavía,  
por supuesto, excesivamente alto para un almacenamiento  
eficiente de hidrógeno en una aleación hierro-titanio.

La aleación hierro-titanio-mischmetal de la  
15 presente invención se prepara por fusión de una carga de  
hierro en un crisol que contiene grafito o en un horno que  
tiene un revestimiento interior que contiene grafito. El  
hierro fundido se calienta a una temperatura de aproximada-  
mente 1600°C. La fusión puede llevarse a cabo en un horno  
20 de inducción, un horno de arco eléctrico, un horno alimen-  
tado por gas, o cualquier otro tipo adecuado de horno de  
fusión. La superficie del hierro fundido puede estar ex-  
puesta al aire o, preferiblemente, protegida contra una  
oxidación excesiva procedente de esta fuente por medio de  
25 una atmósfera protectora de argón o por el uso de una capa  
de fundente protectora adecuada en la superficie del fundi-  
do. Una vez que se ha establecido la masa de hierro fundi-  
do, se añade directamente titanio a dicha masa. El tita-  
nio puede añadirse en la forma de chatarra, preferiblemen-  
30 te titanio forjado, briquetas de esponja de titanio conso-

1 -lidadas, o ferrotitanio. Como el titanio tiene una tempe-  
ratura de fusión más alta (1668°C) que el hierro (1536°C),  
la velocidad a la que se añade el titanio al hierro debe  
5 ser suficientemente lenta a fin de que la masa fundida no  
forme puentes en la cámara de fusión. Una vez que el hie-  
rro y el titanio se han mezclado por completo, la tempera-  
tura de la masa fundida debe ajustarse a aproximadamente  
1425°C (la temperatura de fusión del compuesto hierro-tita-  
nio es aproximadamente 1325°C) y se añadirá el mischmetal.

10           Debido a la elevada reactividad del mischmetal,  
es necesario añadir al menos 1%, preferiblemente 4%, en pe-  
so, a la masa fundida. La cantidad añadida a la masa fundi-  
da debe ser suficiente para que al menos 0,5%, y preferible-  
mente al menos 0,1% de mischmetal, en peso, quede retenido  
15 en la aleación. Además de la propiedad hidrurante ventajo-  
sa proporcionada por el mischmetal, se ha encontrado que  
el tamaño de grano de las masas fundidas solidificadas que  
contienen mischmetal es apreciablemente más pequeño que el  
de las aleaciones hierro-titanio fundidas al vacío.

20           Los óxidos que se forman como resultado de la  
reacción entre el mischmetal y el oxígeno se separan de la  
masa fundida. Es esencial que se deje un tiempo suficien-  
te antes del vertido para permitir que la desoxidación de  
la masa fundida progrese hasta alcanzar un punto en el que  
25 el contenido de oxígeno se encuentre en un nivel suficien-  
temente bajo. Por ejemplo, en una pequeña masa fundida de  
8 kg a la que se añadió 4% en peso de mischmetal, se requi-  
rió un período de permanencia de al menos 1 minuto, y pre-  
feriblemente dos minutos, para rebajar el contenido de oxí-  
30 geno de la masa fundida desde las proximidades de 0,3% en

1 peso hasta un nivel algo inferior a 0,05% en peso. En una  
carga de 100 kg de la aleación hierro-titanio-mischmetal,  
se ha encontrado que es deseable un período de permanencia  
mínimo de aproximadamente 3 minutos y un máximo de aproxi-  
5 madamente 6 minutos. Correspondientemente, se requerirían  
períodos de permanencia más largos para cargas de tamaño  
mayor. Sin embargo, la carga debe verse dentro de un  
período de tiempo razonable a continuación de la adición  
del mischmetal, ya que de lo contrario aquélla absorberá  
10 oxígeno de la atmósfera y en cierta proporción del crisol  
o revestimiento interior del horno de arcilla-grafito.

Después de la operación de fusión y del perío-  
do de permanencia, la masa fundida se vierte del horno de  
fusión en moldes de fundición bruta adecuados y se deja  
15 enfriar a la temperatura ambiente. Preferiblemente, se  
utilizan moldes de grafito. Los lingotes de aleación hierro-  
titanio-mischmetal se trituran después para obtener la for-  
ma granular por medios convencionales. Los gránulos se ta-  
mizan para separar las fracciones excesivamente gruesas y  
20 finas, y se introducen en recipientes metálicos adecuados  
que se cierran herméticamente y se elimina el aire de los  
mismos lo más que sea posible. La aleación hierro-titanio-  
mischmetal puede activarse luego por contacto con hidróge-  
no a presión. El ciclo de activación se repite por lo ge-  
25 neral varias veces para activar completamente la muestra.  
Debido a la presencia de mischmetal, la aleación hierro-ti-  
tanio-mischmetal puede activarse en menos de la mitad del  
período de tiempo requerido para las aleaciones hierro-ti-  
tanio fundidas al vacío de composición similar.

30 A continuación se dará un ejemplo:

1

EJEMPLO

Una carga de 4100 g de hierro "Armco" se fundió en atmósfera de argón en un crisol de arcilla-grafito. La temperatura de fusión se ajustó a aproximadamente 1540°C, y se añadieron 3575 g de titanio a la masa fundida en forma de chatarra de titanio empacutada. La temperatura de la masa fundida se ajustó a 1425°C y se interrumpió la corriente de argón. Se efectuó una adición de 4% en peso de mischmetal (320 g) por inmersión bajo la superficie de la masa fundida. La temperatura del baño se mantuvo a 1425°C durante aproximadamente 2 minutos para dejar que la adición del mischmetal reaccionara con el oxígeno contenido en la masa fundida.

15

La aleación fundida se vertió en un molde de grafito ahusado de 6,88 cm de diámetro. Después de enfriar a la temperatura ambiente, el lingote se retiró del molde de grafito y se trituró para formar gránulos adecuados para los ensayos de hidruración.

20

Los gránulos se tamizaron para proporcionar una fracción de granulometría, obtenida con la Serie de Tamices Normalizados en los EE.UU., menor que 5,9 mm y mayor que 3 mm. Una muestra de 6,5 g de la aleación se introdujo en un recipiente reactor de 15 mm de diámetro por 10 mm de altura, que podía cerrarse herméticamente por medio de una válvula, proporcionando el tamaño de esta muestra un espacio gaseoso libre por encima de la muestra en el recipiente reactor. Se hizo el vacío en el recipiente reactor a una presión de aproximadamente  $2 \times 10^{-5}$  Torr, y se calentó a una temperatura de 450°C. La muestra se mantuvo a esta temperatura y se expuso a hidrógeno de pureza muy

30

1 -alta a una presión de 6,5 atmósferas durante 15 minutos.  
La muestra contenida en el recipiente reactor se enfrió a  
la temperatura ambiente y se sometió al hidrógeno a una  
presión de 68 atmósferas con ciclos ocasionales de deshi-  
5 druración y rehidruración. Cuando la muestra estuvo com-  
pletamente activada, se examinaron las características de  
desorción de hidrógeno de la aleación. El hidrógeno conte-  
nido en la muestra se desplazó a una cámara que tenía un  
volumen calibrado en varias etapas. Se determinó la pre-  
10 sión de equilibrio como función del hidrógeno, esto es, en  
términos de la relación H/M (donde H/M representa la rela-  
ción atómica del número de átomos de hidrógeno al número  
de átomos de metal).

Las composiciones de una aleación hierro-tita-  
15 nio-mischmetal preparada por fusión al aire y una carga  
fundida al vacío de un compuesto hierro-titanio se muestran  
en la Tabla I.

La Tabla II muestra sus características de acti-  
vación. La aleación que contenía mischmetal absorbió hidró-  
20 geno en menos de la mitad del período de tiempo requerido  
para el compuesto hierro-titanio fundido al vacío. Tanto  
la carga fundida al aire como la fundida al vacío exhibie-  
ron un escalón de presión de disociación a 40°C de aproxi-  
madamente 7 atmósferas de hidrógeno para valores H/M com-  
25 prendidos entre 0,1 y aproximadamente 0,6. Ambas cargas  
tenían valores H/M de aproximadamente 0,9 cuando se satu-  
raron totalmente con hidrógeno a la presión de 68 atmósfe-  
ras.

30

1

TABLA I

Composición de la Aleación 1 de hierro-titanio-mischmetal  
fundida al aire y la Aleación hierro-titanio A fundida al  
vacío

5

Identidad de

<u>la Aleación</u>	<u>Fe</u>	<u>Ti</u>	<u>O</u>	<u>N</u>	<u>C</u>	<u>Ce</u>	<u>La</u>
1	52,6	46,2	0,034	0,062	0,020	0,91	0,16
		(1)					
A	54,4	45,5	0,03	0,040	0,070	-	-
		(1)					

10

(1) Estimado por diferencia.

15

TABLA II

Comparación de la activación de la aleación hierro-titanio-  
mischmetal fundida al aire con la de la aleación hierro-ti-  
tanio fundida al vacío

20

Relación atómica de átomos de hidrógeno a átomos de metal, H/M	Tiempo necesario para alcanzar la presión en horas,	
	Aleación 1 (Fe Ti M)	Aleación A (Fe Ti)
0,1	4	16
0,2	12	26
0,4	24	52
0,6	38	111
0,8	55	280

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método para la fabricación de una aleación para uso en el almacenamiento de hidrógeno que comprenden fundir juntos en peso, 42 a 52% de titanio, de 0,05 a 1,5% de mischmetal, hasta 0,1% de oxígeno, hasta 10% de manganeso, y hasta 10% de níquel, siendo el resto, aparte de los elementos incidentales y las impurezas, hierro.

15

2ª.- Un método para la fabricación de una aleación de acuerdo con la reivindicación 1ª que comprende fundir juntos, en peso, 45 a 50% de titanio, 0,1 a 1,2% de mischmetal, y hasta 0,08% de oxígeno, siendo el resto, aparte de los elementos incidentales y las impurezas, hierro.

20

3ª.- Un método para la fabricación de una aleación de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, que comprende fundir una carga de hierro en un crisol que contiene grafito, añadir una carga de titanio al hierro fundido para formar una aleación fundida, ajustar la temperatura hasta dejarla comprendida entre 1400º y 1450ºC, y desoxidar la aleación fundida por adición de mischmetal para formar una aleación fundida desoxidada y una escoria que contiene óxidos, y verter la aleación del crisol.

25

30

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación

05127

1 3ª en el que el crisol es de arcilla-grafito, y el mischmetal se añade a 1425°C.

5 5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª o la reivindicación 4ª en el que la fusión se lleva a cabo en un horno de inducción en atmósfera de argón.

6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la adición de mischmetal es de 2 a 8% en peso referida a la carga.

10 7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª en el que la adición de mischmetal es de 4% en peso referida a la carga.

8ª.- Un método para la fabricación de una aleación para uso en el almacenamiento de hidrógeno.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 DIC. 1977

P.A.

20 **Fernando de Lizaburu**  
Por Poder

25

30