

Investigación en materiales sometidos a altas presiones

Fecha de recepción: 29/9/2009

Fecha de aceptación: 27/10/2009

Juan Carlos Fallas¹

Dhanesh Chandra²

Aaron Covington³

Erik Emmons⁴

Palabras Clave

Celda de yunque de diamante, materiales a alta presión, almacenamiento de hidrógeno, almacenamiento de energía, geología y geofísica a altas presiones.

Key Words

Diamond anvil cell, high pressure materials, hydrogen storage, energy storage, high pressure geology and geophysics.

Resumen

El estudio de materiales sometidos a altas presiones es un tema de profundo interés en el campo científico e ingenieril actual. Diferentes análisis experimentales permiten descubrir los efectos que esta condición genera en la estructura molecular de un determinado compuesto.

La implementación de la celda de diamante para altas presiones ha revolucionado este tema en las últimas décadas, al ser una herramienta vital en el desarrollo de estas pruebas. Presiones superiores, inclusive a los 20 Gpa, pueden ser generadas con este artefacto. Adicionalmente, la posibilidad de caracterizar muestras bajo estos parámetros y la inclusión de otras variables, como altas temperaturas, ofrecen un ambiente propicio para la evaluación de materiales bajo condiciones extremas. Este artículo explica los fundamentos básicos de la ciencia de materiales a altas presiones. Aspectos relevantes acerca de la celda de diamante y de la ejecución de experimentos son tratados en diferentes apartados. Se quiere compartir los alcances que esta disciplina posee, así como diferentes resultados que se han logrado en varias aplicaciones. Investigaciones en materiales para el

1. Ingeniero Mecánico, egresado del programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad de Nevada, Reno, EE.UU. Correo electrónico: juancarlosfallas@yahoo.com
2. Profesor, Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad de Nevada, Reno, EE.UU. Correo electrónico: dchandra@unr.edu
3. Profesor, Departamento de Física, Universidad de Nevada, Reno, EE.UU. Correo electrónico: acovington@unr.edu
4. Investigador Postdoctoral, Centro Químico y Biológico Edgewood, Maryland, EE.UU. Correo electrónico: mmons999@yahoo.com

almacenamiento de hidrógeno y energía, así como la simulación de condiciones presentes a muy altas profundidades en la Tierra, son casos que se tomaron en cuenta para ejemplificar áreas donde existen aplicaciones sustanciales.

Abstract

The study of materials under high pressure is a revolutionary topic, for the scientific and engineering community today. Different experimental approaches provide relevant information, in order to observe changes and transitions in the molecular structure of samples. Improvements on high pressure devices such as the diamond anvil cell, has boosted the research activities around the World the last decades. It is possible to generate pressures up to 20 GPa with this apparatus. The application of certain characterization techniques (x-ray diffraction and Raman spectroscopy for example), as well as the combination of high pressure with complementary parameters (variable temperature for example), makes possible to execute experiments on specimens under extreme conditions. This article explains the basic theory about high pressure science. Information and concepts regarding diamond anvil cells, experimental techniques and typical characterization methods is reviewed. In addition, applications of this technology are explained in different areas. Hydrogen and energy storage materials and simulations of geological material are examples where this field has made substantial achievements.

Introducción

Las pruebas en materiales sometidos a diferentes condiciones han sido, históricamente, una valiosa fuente de información. Experimentos en fatiga, tensión, termofluencia y una amplia variedad más, han generado importantes conocimientos y han aumentado también

la confiabilidad del material para un determinado servicio. Analizar un compuesto bajo condiciones de presión extrema es una rama fundamental en la ciencia e ingeniería de materiales, donde se han conseguido notorios avances en las últimas décadas. Descubrimientos y aplicaciones en áreas como la geofísica y la energía, demuestran el potencial de esta clase de investigaciones. Básicamente, se quiere profundizar en el comportamiento de un compuesto bajo presiones extremas, del orden de 5 a 15 Gpa, aproximadamente. El reordenamiento en la estructura molecular que se detecte en la muestra es de suma importancia a la hora de evaluar y ponderar sus características.

Paralelamente, la innovación en dispositivos para la generación de altas presiones ha sido vital en esta actividad científica. Los logros actuales han sido guiados por un práctico artefacto denominado *celda de diamante para altas presiones*. Esto, unido a la posibilidad de aplicar otros parámetros como las variaciones en temperatura, extiende las opciones experimentales. En este artículo se desea exponer, de un modo claro y conciso, cómo este aparato puede crear altas presiones, así como su valor investigativo y metodologías a seguir; también se incluyó la explicación de ejemplos clave.

Generalidades de la celda de diamante para altas presiones

En la celda de diamante para altas presiones (también conocida como celda de yunque de diamante o *Diamond Anvil Cell* en inglés) se disminuye drásticamente el área en que la fuerza es aplicada. Si se considera que la presión es igual a la división de fuerza entre área, es posible alcanzar, con una fuerza relativamente baja, condiciones que pueden ir comúnmente hasta los 20 GPa, al existir celdas de mayor capacidad. Este dispositivo, ideado en 1959 por Charles Weir, ha marcando toda una revolución en el campo investigativo por

Las pruebas en materiales sometidos a diferentes condiciones han sido, históricamente, una valiosa fuente de información. Experimentos en fatiga, tensión, termofluencia y una amplia variedad más, han generado importantes conocimientos y han aumentado también la confiabilidad del material para un determinado servicio.

su conveniente tamaño y características (Block & Piermarini, 1976).

La Figura 1 muestra un diagrama de la celda de diamantes e imágenes de una celda de alta presión típica en su exterior. La celda posee un par de diamantes cónicos opuestos y el vértice está reducido a una superficie regular para colocar en ese sitio la muestra de material por analizar. Cabe resaltar que la mencionada superficie donde se coloca la muestra no es del todo plana, pues tiene una muy ligera concavidad y convexidad en ambos diamantes para asegurar la muestra. El diámetro de esta superficie (aproximadamente redonda, dependiendo del número de facetas del diamante cónico) se encuentra entre los 600 y 200 micrómetros, y hay superficies hasta de 30 micrómetros. El cuerpo exterior metálico (acero inoxidable, por lo general) encapsula el conjunto y son los tornillos externos de la celda los que regulan la fuerza a aplicar. Se cuenta con un juego interno de tornillos para la respectiva alineación de los diamantes cuando es requerido (sin carga de ningún tipo). Emmons (2007) explica el procedimiento de alineado en su totalidad.

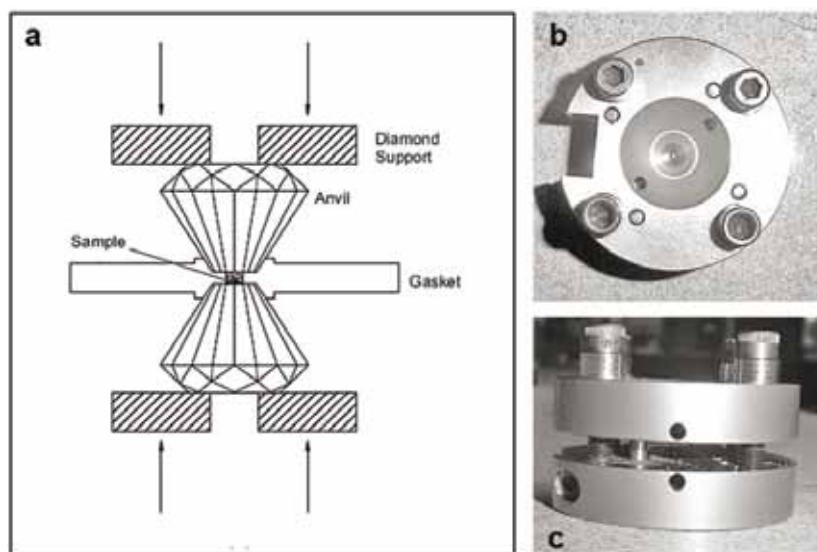


Figura 1. Esquema de funcionamiento de la celda de diamante (a); vista superior de celda de diamante típica (b); vista lateral de celda de diamante típica (c).

Una lámina metálica perforada (denominada *gasket* en inglés) y colocada entre ambos diamantes, evita derrames laterales de la muestra y genera condiciones hidrostáticas aproximadas en la celda. Inconel, renio o acero inoxidable son materiales utilizados en láminas metálicas, dependiendo de las particularidades de cada experimento. Una celda de alta presión tiene dimensiones típicas aproximadas de 50 milímetros de diámetro exterior, 20 milímetros de altura y 150 gramos de peso aproximado, que resulta bastante conveniente para su traslado y usos. Jayaraman (1986) cubre más detalles acerca de la celda de diamante para altas presiones, sus diferentes clases y desarrollo a través de los años.

El uso de diamantes se encuentra asociado a sus múltiples ventajas. La deformación a altas presiones es casi nula, así como la expansión térmica, lo cual no interfiere en los resultados de las pruebas. Su transparencia a la luz posibilita el uso de varios métodos de caracterización, sin embargo, para óptimos resultados se manejan varios tipos de diamantes de acuerdo con el procedimiento a utilizar. La fluorescencia (capacidad de un cuerpo para emitir luz al estar expuesto a radiaciones ultravioleta) es el factor a considerar en la clasificación de ellos, pues son las impurezas de nitrógeno las que influyen en la medida en que este fenómeno se da en el diamante. Se prefieren diamantes de baja y ultra baja fluorescencia (Tipo I) para la espectrometría Raman y de alta fluorescencia (Tipo II) para la espectrometría infrarroja (Eremets, 1996). Para la caracterización por medio de rayos x se puede utilizar ambos tipos.

Parte experimental

Preparación general y ejecución de experimentos

El orificio en la lámina metálica para ubicar la muestra se realiza de un modo preciso con una máquina EDM (*Electric*

Discharge Machine) por sus siglas en inglés. Básicamente, un alambre conductor eléctrico, cuyo diámetro es similar al del orificio que se desea hacer, envía un arco eléctrico a la lámina metálica, y es el efecto físico de electroerosión el que remueve el metal y crea el agujero requerido (Lorenzana, Bennhmias, Radousk y Kruger, 1994). El diámetro resultante en el orificio puede variar entre 120 y 30 micrómetros, según el rango de presión que se desee y el material que se utilice en la lámina metálica.

La muestra del material, por lo general pulverizada, es cargada en el orificio de la lámina metálica y el diamante base con agujas y microscopio. Se añaden partículas de rubí para censar la presión que se ejerce en el material una vez iniciado el experimento. Al someter el rubí a condiciones de presión y temperatura, este varía proporcionalmente su espectro

luminoso cuando es excitado con láser (Mao, Bell, Shanear y Steinberg, 1978).

El rubí utilizado es zafiro (Al_2O_3) con un pequeño dopado de iones de Cr^{3+} (menor a un 1% típicamente), que sustituyen a los iones de Al^{3+} (Emmons, 2007). Posee una fluorescencia de dos líneas, conocidas como R1 (694.2 nm) y R2 (692.8 nm) bajo condiciones de presión y temperatura ambiente (Barnett, Block y Piermarini, 1973). La variación de la línea R2 es utilizada para el cálculo de la presión dentro de la celda por medio de una relación empírica, presente en la ecuación (1) (Jayaraman, 1986). Es necesario realizar un ajuste a dicha ecuación a la hora de utilizar temperaturas superiores a la ambiental (Vos & Shouten, 1991). La Figura 2 muestra las dos líneas del rubí y sus variaciones con respecto a la presión.

$$P(\text{GPa}) = \frac{[R2 - 692.8] \text{nm}}{0.365(\text{nm} / \text{GPa})} \quad (1)$$

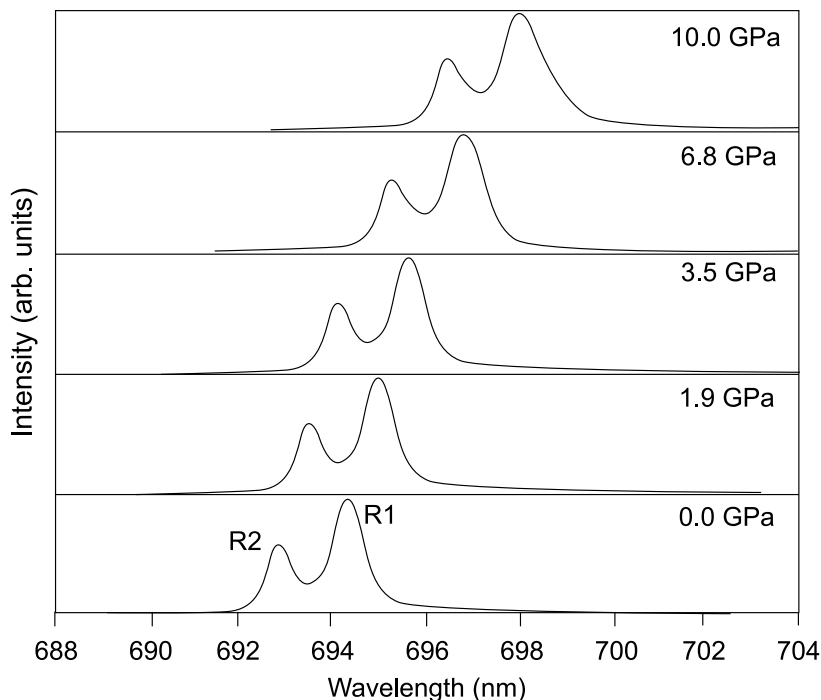


Figura 2. Variación en el espectro del rubí causado por un aumento en la presión interior de la celda de diamante.

Fuente: Emmons, 2007.

Algunos experimentos y materiales a estudiar permiten añadir un medio líquido en la muestra para aproximar aún más las condiciones hidrostáticas ideales de presión. Ejemplos de estos medios son las mezclas de metanol-etanol y metanol-etanol-agua. Medios gaseosos y sólidos también se dan para este mismo efecto (Eremets, 1996). La figura 3 muestra la celda de alta presión junto con la lámina metálica antes de que la muestra sea cargada.

Una vez cargada la muestra, los tornillos externos se colocan sin ser ajustados para iniciar el experimento en condiciones mínimas de carga. Posteriormente, se inician los aumentos deseados de presión para así examinar el material con el método de caracterización elegido. Bajo el microscopio, el espécimen contenido en la celda de alta presión luce como en la Figura 4. La misma presenta también un cúmulo de partículas de rubí y la lámina metálica.

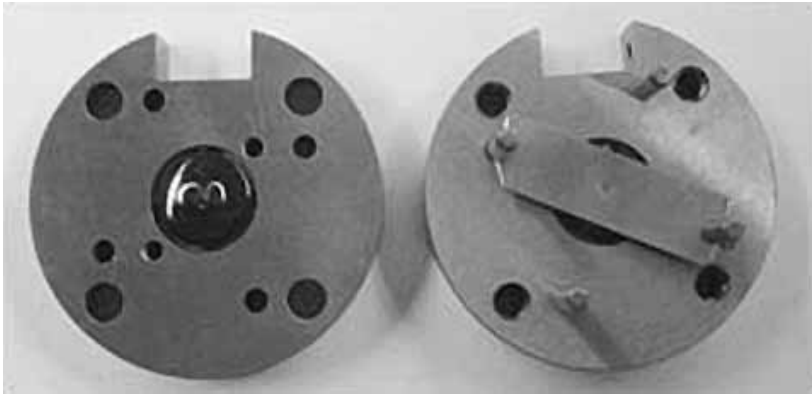


Figura 3. Celda de diamantes abierta con lámina metálica colocada. El minúsculo orificio en la lámina metálica puede verse en el centro de ella.

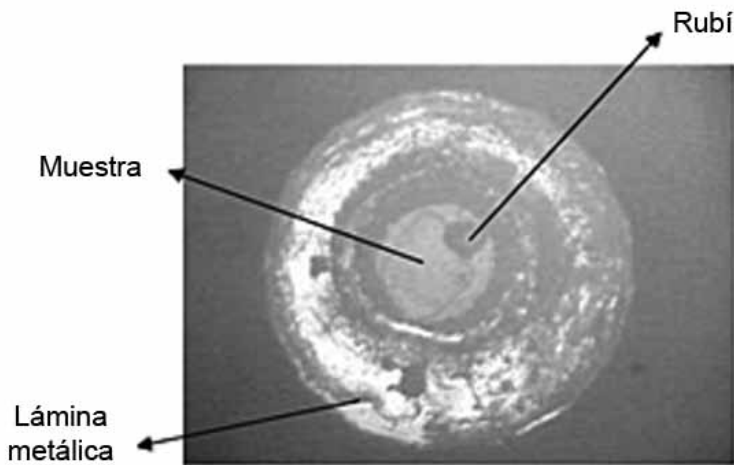


Figura 4. Vista interior de la celda de diamantes en operación.

Resultados y discusión

Aplicaciones de la celda de diamante para altas presiones y casos representativos

Los materiales para el almacenamiento de hidrógeno ocupan un puesto referente en cuanto a aplicaciones, donde la ciencia a altas presiones desempeña un papel trascendental. Existen los compuestos que logran ceder hidrógeno de su estructura molecular bajo condiciones de presión, así como de temperatura. Se observa el empleo de estos materiales en la fabricación de celdas de hidrógeno automotrices y en otras aplicaciones donde el hidrógeno

puede ser utilizado como energético. Chandra, Reilly y Chellappa menciona las notorias ventajas en economía y seguridad que ofrecen estos sistemas en comparación con los que están basados en hidrógeno comprimido y almacenado en un cilindro (2006).

La combinación resultante entre el uso de celdas de diamante para altas presiones, elementos calentadores eléctricos en una disposición apropiada y métodos de caracterización de materiales, coadyuvan con la observación del material y su comportamiento, cuando se examinan los cambios de fase que el material pueda sufrir, así como la histéresis asociada en ellos. Estos aspectos son vitales, ya que pueden inhibir o potenciar el eventual suministro de hidrógeno. Chandra y otros (2006) detallan la actualidad con respecto a esta clase de investigaciones y materiales.

Como un ejemplo de estos experimentos, se recopilieron datos del material LiAlH_4 . Se fijó una presión inicial de 3,0 GPa a temperatura ambiente en los especímenes por analizar para hacer aumentos de temperatura progresivos y observar su comportamiento molecular por medio de la espectrometría Raman. La toma de datos se realizó en el Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales, perteneciente al Departamento de Física de la Universidad de Nevada en Reno, Estados Unidos. El equipo de espectrometría Raman utilizado fue *Renishaw InVia Raman microspectroscopy system*, provisto con lentes microscópicas 20x y láser iónico de argón de 514,5 nm (*Spectra-Physics* modelo 163-C4210). La potencia del láser varió entre 5 y 10 mW al ser aplicado en la celda de diamante y muestra.

La Figura 5 muestra dicho espectro, donde se puede apreciar cómo se da un cambio en la estructura del material entre 60°C y 80°C. Si bien la presión se mantuvo fija, el descenso que se aprecia es provocado por la expansión de la lámina metálica al incrementar la temperatura. Las presiones

correspondientes a los cambios en la estructura molecular del LiAlH_4 son 2,6 GPa y 1,5GPa. A la fase de baja presión se le llamo $\alpha\text{-LiAlH}_4$ y a la que supera los 80 °C $\beta\text{-LiAlH}_4$.

En otros estudios se habla de experimentos que involucra únicamente alta presión para el caso del NaAlH_4 , donde un cambio de fase fue descubierto entre los 14 y 15 GPa (Talyzin & Sundqvist, 2006), y el material LiNH_2 requirió cerca de 12,5 GPa para que un reordenamiento en su estructura molecular fuera apreciado (Chellappa, Chandra, Somayazulu, Gransh & Hemley, 2007). La creación de un diagrama de fases de presión-temperatura es el resultado de la manipulación de ambas variables y la detección de variaciones en la estructura molecular del material. Esto permite, de forma gráfica, observar los cambios en la estructura molecular para futura referencia. Dmitriev y otros, en su estudio del material LiBH_4 muestra un diagrama de esta naturaleza (Dmitriev, Filinchuk, Chernyshov, Talzin, Dzwilevski, Andersson & Sundqvist, 2008).

La Figura 6 muestra un sistema de calentamiento y su control. Es posible ver la celda de diamante para altas presiones dentro del anillo metálico que contiene el juego de resistencias eléctricas. Existen accesorios también para en control de bajas temperaturas. Basados en resultados de esta clase, otros estudios se concentran en observar la forma en que cada fase absorbe y libera el hidrógeno, con el fin de establecer cuál es la más conveniente para utilizar en los sistemas vehiculares y cuál debe ser, por otra parte, evitada para disponer siempre de la mejor eficiencia.

Otras aplicaciones

Estudios similares se efectúan en materiales para almacenar energía. Determinados compuestos reaccionan al exponerse a una determinada temperatura o presión o ambas, que produce un cambio de fase aprovechable para el almacenaje y liberación de energía. Así, una capa de este material podría instalarse como aislante con propiedades convenientes para el ahorro energético. Polialcoholes como

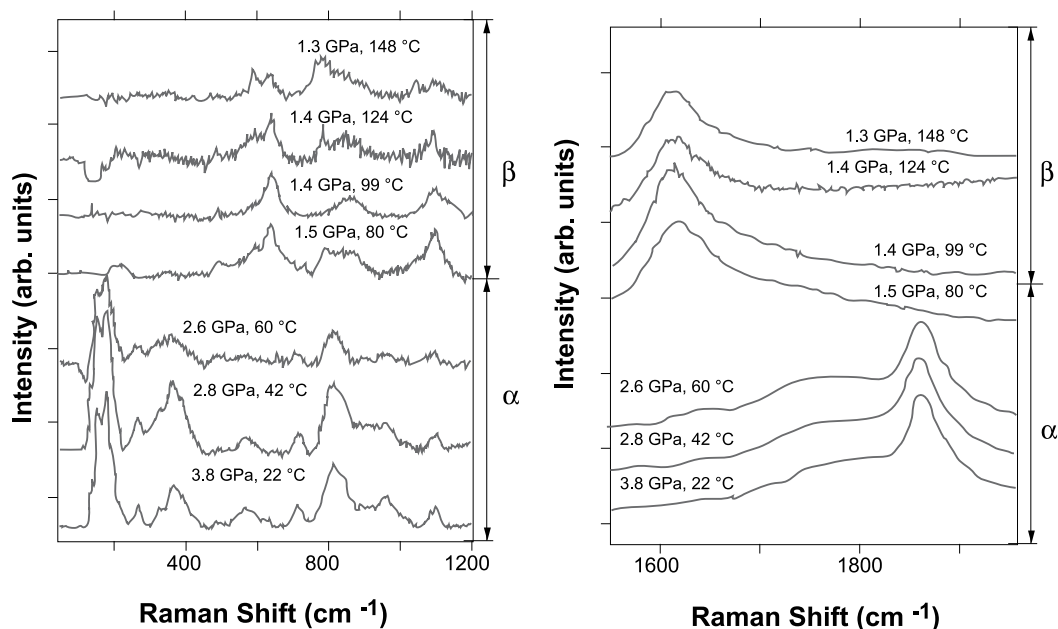


Figura 5. Espectro de Raman de LiAlH_4 bajo diferentes presiones y temperaturas. Un cambio de fase puede notarse entre 1,5 y 2,6 GPa.

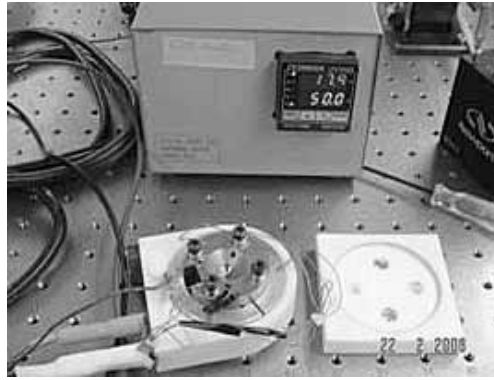


Figura 6. Sistema de calentamiento para celda de diamante y control digital. La celda de diamante puede verse incrustada en el calentador eléctrico.

Tris hidroximetil aminometano clorhidrato y *Neopentilglicol* son estudiados para tales efectos (Kamisetty, Fallas, Emmons, Chien, Chandra, Covington, Chellappa, Hemley & Gramsh, 2009).

Las aplicaciones textiles de estos compuestos son de profundo interés al poder adicionarse a tejidos comunes para favorecer el confort en prendas de vestir. Una capa de este material se coloca para aislar una prenda. Cuando el usuario se encuentre expuesto a una baja temperatura, el material estará en una fase que impida la fuga del calor corporal. Por otro lado, al entrar a una habitación con calefacción, el compuesto cambia de orden molecular para favorecer la salida del calor (Mondal, 2008). Asimismo, se asocia la aplicación anterior con sistemas de calefacción y aire acondicionado en edificios, para beneficiar el ahorro energético a partir de este tipo de aislantes. El sulfato de sodio y las ceras parafínicas se toman en cuenta para esos propósitos (Ravikumar & Srinivassan, 2008). Algunos materiales para almacenamiento de energía son también llamados *materiales para cambio de fases* (PCM por sus siglas en inglés).

Otras aplicaciones de la celda de diamantes se dan en el estudio de lubricantes, cristalografía, materiales radioactivos

y líquidos (Block & Piermarini, 1976). El campo geológico y geofísico se ha beneficiado con la ciencia a alta presión, pues ha posibilitado el estudio de materiales a considerables profundidades en la Tierra u otros planetas (Scandolo y Jeanloz, 2004). En esos puntos las condiciones de altas presiones y temperaturas son predominantes.

Son destacables los aportes de grupos noruegos, suecos y estadounidenses en la ciencia de materiales a altas presiones. La presencia de la espectrometría Raman e infrarroja es común en esta clase de laboratorios dado su relativo bajo costo en equipos. Los experimentos basados en rayos x se realizan, preferiblemente, en sincrotrones u otras fuentes de rayos x de muy baja frecuencia. En Estados Unidos se destacan el *Lawrence Berkeley National Laboratory* y el *Argonne National Laboratory* como fuentes de luz sincrotrón donde se realizan investigaciones a altas presiones. En cuanto a la espectrometría Raman, se puede referir el que se encuentra en el laboratorio *Carnegie Institution of Science*, en Washington DC.

El desarrollo de paquetes computacionales que simulan condiciones como las antes descritas, es un tema en boga relacionado con el estudio de materiales. Si bien varios de estos programas se encuentran en etapas iniciales, otros poseen una amplia trayectoria y gozan de confiabilidad en sus cálculos. Spencer (2008) trata en detalle el desarrollo histórico de esta clase de experimentos computacionales, mientras que Saunders (1995) comenta propiamente el método de cálculo que se utiliza para estos efectos. Dentro de los paquetes más consolidados se encuentran *TermoCalc*, el cual es explicado por Chen Engstrom, Hoglund, Strandlund y Sundman (2005); *FactSage*, descrito por Bale, Chartrand, Degterov, Ericksson, Hack, Ben Mahfoud, Melançon, Pelton y Petersen, (2002) y *MT Data*, detallado por Davies, Dinsdale, Chart, Barry y Rond (1989).

Conclusión

El aporte en varias ramas de la ciencia y tecnología que la celda de diamante para altas presiones ha dado es un tema muy valioso de analizar y tomar en cuenta. Tener una herramienta capaz de mostrar el comportamiento de diversos materiales a ultra altas presiones, ha generado conocimientos que eran inimaginables por su naturaleza. Los materiales para almacenamiento de hidrógeno y energía, así como la geología y geofísica, se han beneficiado enormemente con este dispositivo. Difundir las ventajas que la celda de diamante posee y la relativa accesibilidad de los experimentos que se realizan, es vital para poder encontrar nuevas aplicaciones.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico del Departamento de Energía de Estados Unidos (CDAC: DE-FC-03-03NA00144 y DEFC52-06NA27616), y al Consejo Nacional para Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Costa Rica (CONICIT) por su apoyo financiero complementario.

Bibliografía

- Barnett J., Block, S. & Piermarini, (1973) *Review of Scientific Instruments*, **44** (1), 1
- Bale, C., Chartrand, P., Degterov, S., Ericksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., Melancon, J., Pelton, A & Petersen, S. (2002) *Calphad – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **98** (9), 872.
- Block S. & Piermarini G, (1976) *Physics Today*, **29** (9), 44.
- Chandra D., Reilly, J. & Chellappa, R. (2006) *Journal of Metals*, **58** (2), 26.
- Chellappa, R., Chandra, D., Somayazulu, M., Gramsh, S. & Hemley, R. (2007). *Journal of Physical Chemistry B*, **111** (36), 10785.
- Chen, Q., Engstrom, A., Hoglund, L., Strandlund, H. & Sundman, B. (2005). Thermo-Calc program interfaces and their applications - Direct insertion of thermodynamic and kinetic data into modelling of materials processing, structure, and property. *The fifth Pacific RIM international conference on advanced materials and processing (Prism 5)* Materials Science Forum, 475-479 (3145 – 3148), Parts 1-5.
- Davies, R., Dinsdale, A., Chart, T., Barry, T. & Rand, M. (1989). *High temperature science*, **26**, 251.
- Dmitriev, V., Filinchuk, Y., Chernyshov, D., Talyzin, A., Dzwilevski, A., Andersson, O. & Sundqvist, B. (2008). *Physical Review B*, **77**, 11.
- Emmons, E. (2007) *Vibrational Spectroscopy of Polymers at High Pressure*, Tesis, University of Nevada, Reno, EE.UU. p. 55-56.
- Eremets, M. (1996). *High Pressure Experimental Methods*. New York: Oxford University Press, Chapter. 3 & 7.
- Jayaraman, A. (1986). *Review of Scientific Instruments*, **57** (6), 1013.
- Kamisetty, V., Fallas, J., Emmons, E., Chien, W., Chandra, D., Covington, A., Chellappa, R., Hemley, R. & Gramsh, S. (2009) *High Pressure/High-Temperature Studies on Tris(hydroxymethyl)aminomethane and Neopentylglycol*. (en imprenta).
- Lorenzana, H., Bennahmias, M., Radousky, H. & Kruger, M. (1994). *Review of Scientific Instruments*, **65** (11), 3540.
- Mao, H., Bell, P., Shaner, J. & Steinberg, D. (1978). *Journal of Applied Physics*, **49** (6), 3276.
- Mondal, S. (2008). *Applied thermal energy*, **28**, 11, 1536,
- Ravikumar, M. & Srinivassan, P. (2008). *Journal of Theoretical and Applied Information Technology*, **4**(6), 503.
- Saunders, N. (1995). *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, **351**(1697), 543.
- Scandolo, S. y Jeanloz, R. (2004). *Investigación y Ciencia*, **336**, 6.
- Spencer, P. (2008). *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **32**, 1.
- Talyzin, A. & Sundqvist, B. (2006). *High Pressure Research*, **26**, 165.
- Vos, W. & Schouten, J. (1991). *Journal of Applied Physics*, **69**(9), 6744.