

STRESZCZENIE

Synteza wybranych stopów na bazie magnezu oraz ich właściwości w aspekcie zdolności do reakcji z wodorem

Ostatnimi czasy znaczenie wodoru rośnie i staje się on coraz bardziej postrzegany jako przyszłościowy nośnik energii, którego skuteczne wykorzystanie może przyczynić się do początku kolejnej rewolucji przemysłowej. Jednakże powszechne wykorzystanie wodoru w tej dziedzinie nieustannie wymaga dopracowania kwestii problemu ze sposobem jego magazynowania. Należy tutaj pamiętać, że wodór jest najlżejszym gazem przez co jego jeden kilogram pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze otoczenia zajmuje objętość aż 11m³.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest synteza stopów na bazie magnezu oraz porównanie reakcji zachodzących pomiędzy wodorem a magnezem, który występuje w nich w formie roztworów stałych, mieszanin na bazie roztworów stałych z wydzieleniami wtórnymi, mieszanin podeutektycznych oraz faz międzymetalicznych. W pracy omówiono problemy związane z otrzymywaniem tych materiałów przez odlewanie oraz opisano ich syntezę na drodze mechanicznej syntezy połączonej z wygrzewaniem oraz reakcji reaktywnego mielenia pod ciśnieniem wodoru.

Praca składa się z dwóch części. Pierwsza z nich to studium literaturowe, w którym omawiane są zagadnienia związane z możliwymi sposobami magazynowania wodoru. Dążąc do uzyskania jak największej gęstości, wodór można magazynować w fazie gazowej- pod ciśnieniem, w fazie ciekłej stosując bardzo niskie temperatury oraz w fazie stałej. Wszystkie wymienione metody opisano w pracy wraz z wskazaniem ich zalet oraz wad. Opis głównie skupia się na metodzie magazynowania w fazie stałej oraz wykorzystaniu w tym celu wodorków metali wraz z określeniem ich termodynamicznych uwarunkowań predysponujących je do tego. Szeroko opisano możliwe reakcje zachodzące pomiędzy wodorem, a materiałami na bazie faz międzymetalicznych. Duża uwaga została skupiona na stopach magnezu, który budzi dość duże zainteresowanie pod kątem jego zastosowania do magazynowania wodoru, ze względu na swoje specyficzne właściwości takie jak możliwość odwracalnego zmagazynowania wodoru nawet do 7,6% mas., nieduży koszt i dostępność. Jednakże problemem jest dość wysoka stabilność powstałego wodorku magnezu (rozkład w temperaturze 285°C pod ciśnieniem 1 bara). Dlatego też szeroko badane są stopy na bazie magnezu z innymi pierwiastkami, których dodatek ma wpłynąć na poprawę właściwości termodynamicznych – co również dość szczegółowo zostało opisane w pracy. Ostatnia część przeglądu literatury skupia się na opisie procesu mechanicznej syntezy. Jest ona opisana w pracy głównie ze względu na to, że jest to metoda dająca szerokie możliwości otrzymywania różnego rodzaju materiałów bez ograniczeń typowych dla topienia i odlewania. Część opisu dotyczy również reaktywnego mielenia, głównie ze względu na możliwość prowadzenia tego procesu pod ciśnieniem wodoru co zwiększa możliwości syntezy materiałów przeznaczonych do magazynowania tego gazu.

Druga część niniejszej rozprawy doktorskiej opisuje wyniki przeprowadzonych eksperymentów i można ją podzielić na trzy główne działy.

Pierwszy z nich dotyczy zbadania reakcji zachodzących pomiędzy wodorem, a magnezem występującym w formie roztworów stałych, mieszanin na bazie roztworów stałych w tym mieszanin podeutektycznych oraz związanym w fazach międzymetalicznych. Jako przykład magnezu związanego w roztworze wybrano stopy z układu Mg-Li, głównie ze względu na obecność dwóch roztworów oraz ich mieszanin w układzie równowagi fazowej, ale również dlatego, że obydwa te pierwiastki mają również zdolność tworzenia stabilnych wodorków. Badania wstępne prowadzono na stopie magnezu AZ31 z dodatkiem litu, badania zasadnicze

przeprowadzono na kilkunastu odlewanych stopach z układu Mg-Li. W pracy określono wpływ zawartości litu na budowę strukturalno-fazową oraz na zdolność do absorpcji wodoru.

W kolejnej części pracy skupiono się na badaniu stopów będących roztworami stałymi z wydzieleniami wtórnymi oraz mieszaninami podeutektycznymi. Do przedstawienia reakcji zachodzących między wodorem a takimi stopami wybrano stopy z układu Mg-Ag, które wytworzono za pomocą mechanicznej syntezy. W tym przypadku badania zdolności do absorpcji wodoru przeprowadzono bezpośrednio po procesie otrzymywania (po mechanicznej syntezie) jak i po mechanicznej syntezie z późniejszą obróbką cieplną. Zabieg ten miał posłużyć wskazaniu różnic zachodzących podczas wygrzewania pod ciśnieniem wodoru, pomiędzy materiałem zdefektowanym po procesie otrzymywania, a materiałem w stanie równowagi, po procesie wygrzewania.

Do zobrazowania możliwych reakcji zachodzących między magnezem związanym w fazach międzymetalicznych a wodorem wybrano szereg faz z układów Mg-Ag, Mg-Pd oraz Mg-Pt. Stopy uzyskano za pomocą mechanicznej syntezy i po procesie wygrzewania sprawdzano ich właściwości wodochłonne stosując wygrzewanie w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem wodoru. Rozdział ten zakończono podsumowaniem możliwych reakcji zachodzących pomiędzy wodorem a magnezem występującym pod różną postacią.

Drugi dział części eksperymentalnej przedstawia problemy występujące podczas otrzymywania stopów na bazie magnezu. Zagadnienia te zademonstrowano na podstawie odlewanych stopów z układów Mg-Pd oraz Mg-Pt. Przedstawiono również oddziaływanie sposobu otrzymywania na budowę strukturalno-fazową materiałów wyjściowych jak i po procesie wodorowania. Jako przykład pokazano odlewane stopy z układu Mg-Ag odnosząc się do tych samych stopów, ale uzyskanych za pomocą mechanicznej syntezy.

Ostatni dział części eksperymentalnej dotyczy prób wykorzystania reaktywnego mielenia pod ciśnieniem wodoru do otrzymywania stopów z układów Mg-Pd i Mg-Pt oraz sprawdzenia ich właściwości absorpcyjnych. Zastosowano tutaj dwa podejścia, pierwsze polegało na wykorzystaniu mieszanin czystych składników odpowiadających wybranym fazom międzymetalicznym. Natomiast drugie podejście polegało na mieleniu reaktywnym pod ciśnieniem wodoru wytworzonych za pomocą mechanicznej syntezy faz międzymetalicznych. Na koniec, porównano otrzymane wyniki oraz odniesiono się do efektów uzyskanych dla faz wodorowanych ale w procesie wygrzewania pod ciśnieniem wodoru.

Przedłożona praca doktorska przedstawia analizę reakcji zachodzących pomiędzy wodorem a magnezem związanym w różnej postaci (roztworów, mieszanin na bazie roztworów stałych w tym mieszanin podeutektycznych, faz międzymetalicznych). Uzyskane wyniki oraz dyskusja wskazują, że możliwość reakcji wodoru z magnezem w jego stopach jest silnie uzależniona od formy w jakiej związany jest magnez, a zdolność do absorpcji wodoru jest przeważnie tym większa im badana faza jest bogatsza w magnez. Przedstawione rezultaty jednoznacznie wskazują, że mechaniczna synteza połączona z wygrzewaniem jest skuteczną metodą otrzymywania faz z układów Mg-Ag, Mg-Pd, Mg-Pt. Na podstawie uzyskanych efektów określono również znaczący wpływ historii wytwarzania stopów na ich późniejsze właściwości. Porównano w ten sposób właściwości stopów po mechanicznej syntezie oraz po dodatkowym wygrzewaniu. W pracy wskazano również problemy wynikające z otrzymywania stopów klasycznymi metodami jak topienie czy odlewanie.

Słowa kluczowe: stopy na bazie magnezu, stopy magnezu z metalami szlachetnymi, magazynowanie wodoru w fazie stałej, interakcja z wodorem, mechaniczna synteza, mielenie reaktywne

.....
/podpis autora/

ABSTRACT

Syntheses of magnesium-based alloys and their hydrogen absorption capabilities

Recently, the importance of hydrogen has been growing, and it is increasingly being perceived as an energy carrier of the future. It may lead to the beginning of an industrial revolution. However, the method of storage still needs to be refined, and this is the reason why hydrogen is not widely used. Since hydrogen is the lightest gas, one kilogram occupies a volume of up to 11 m³ at ambient temperature and atmospheric pressure.

The purpose of this work is to synthesize magnesium-based alloys and compare the reactions between hydrogen and magnesium, which take the forms of solid solutions, solid solutions with precipitates, hypoeutectic mixtures and intermetallic phases. This doctoral thesis discusses the problems associated with preparing these materials by melting and casting and describes their preparation by mechanical syntheses combined with annealing and by reactive milling under hydrogen pressure.

The work consists of two parts. The first is a literature study, and issues related to the storage of hydrogen are discussed. To obtain the highest possible density, hydrogen can be stored in the gas phase under pressure, in the liquid phase at very low temperatures and in the solid phase. All these methods are described in the paper along with their advantages and disadvantages. The description is mainly focused on solid phase storage methods and the use of metal hydrides for this purpose along with determinations of the thermodynamic conditions required for this. Reactions between hydrogen and materials comprising intermetallic phases have been extensively described. Much attention has been focused on magnesium alloys, which are of great interest for use in hydrogen storage due to their specific properties, such as the possibility of reversibly storing up to 7.6% hydrogen by weight, low cost and availability. However, the relatively high stabilities of the resulting magnesium hydrides (decomposition at 285 °C and 1 bar) is still an issue. Therefore, alloys based on magnesium with other elements have been widely studied, and their addition is intended to improve the thermodynamic properties of the system, which is also described in detail in this work. The last part of the literature review is focused on a description of the mechanical synthetic process. It is described herein mainly because it provides a wide range of possibilities for obtaining various materials without the typical limitations of melting and casting. Part of the description also applies to reactive milling, mainly due to the possibility of conducting this process under hydrogen pressure, which increases the possibility of synthesising materials intended for hydrogen gas storage.

The second part of this doctoral dissertation describes the results of the experiments conducted and can be divided into three main sections.

The first one describes the reactions between hydrogen and magnesium in the form of solid solutions, mixtures based on solid solutions, including hypoeutectic phases, and mixtures bound in the form of intermetallic phases. As examples of magnesium solid solutions, alloys from the Mg-Li system were selected, mainly due to the presence of two solutions and their mixtures in the phase equilibrium but also because both elements could form stable hydrides. Preliminary tests were carried out on magnesium alloy AZ31 with the addition of lithium, and the main tests were carried out with a dozen or so alloys cast from the Mg-Li system. In this paper, the effects of lithium content on the structure-phase composition and the ability to absorb hydrogen were determined.

The next part of the work is focused on studies of alloys that are solid solutions with secondary precipitates and hypoeutectic mixtures. To represent this group of materials, reactive alloys from the Mg-Ag system were selected, and these were made via mechanical syntheses. In this case, the hydrogen absorption capacities were tested directly after the production process (after the mechanical synthesis) and after the mechanical synthesis with a subsequent heat

treatment. This procedure was intended to indicate the different reactions of the material with a significant number of crystal lattice defects (after the synthetic process) and the material in equilibrium (after the heating process) with hydrogen gas at an elevated temperature.

A number of phases from the Mg-Ag, Mg-Pd and Mg-Pt systems were selected to illustrate the reactions possible between magnesium intermetallic phases and hydrogen. The alloys were obtained by mechanical syntheses, and after the annealing process, their hydrogen absorption properties were studied at high temperatures and under hydrogen pressure. This chapter ends with a summary of the possible reactions between hydrogen and magnesium in various forms.

The second section of the experimental section presents the problems encountered during the preparations of the magnesium-based alloys. These issues were demonstrated for cast alloys from the Mg-Pd and Mg-Pt systems. The effects of the preparation method on the structure-phase composition of the starting materials as well as after the hydrogenation process were also presented. As an example, cast alloys from the Mg-Ag system were shown by referring to the same alloys obtained by mechanical syntheses.

The last section of the experimental section describes attempts to use reactive milling under hydrogen pressures to obtain alloys from the Mg-Pd and Mg-Pt systems and to establish their absorption properties. Two approaches were used here. The first was to use mixtures of the pure components corresponding to the selected intermetallic phases. The second approach was based on reactive milling of the intermetallic phases produced by mechanical syntheses under hydrogen pressure. Finally, the results were compared to those obtained for hydrogenated phases by annealing under hydrogen pressure.

The submitted doctoral thesis presents analyses of the reactions between hydrogen and magnesium bound in various forms (solutions, mixtures based on solutions, hypoeutectic mixtures and intermetallic phases). The results and the related discussion indicate that the possibility of hydrogen reacting with the magnesium alloys is strongly dependent on the form in which the magnesium is bound. The amount of hydrogen was generally found to be higher for more magnesium-rich samples, but the phase composition, not the chemical composition, was found to be the dominant factor determining the reactivity toward hydrogen. The results presented herein clearly indicate that mechanical synthesis combined with annealing is an effective method for obtaining phases from the Mg-Ag, Mg-Pd, and Mg-Pt systems. Based on these results, it was determined that the alloy production history had a significant influence on the subsequent properties. The properties of alloys after mechanical syntheses and after additional annealing were compared in this way.

Keywords: magnesium-based alloys, magnesium alloys with noble metals, solid state hydrogen storage, metal-hydrogen interaction, mechanical synthesis, reactive ball milling


.....
/podpis autora/