UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE

POLITEHNICA BUCUREȘTI

Școala Doctorală Știința și Ingineria Materialelor

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND HIDRURAREA MATERIALELOR DIN SISTEMUL Zr-Er, ELABORATE PRIN METALURGIA PULBERILOR

Conducător Științific

Prof. univ. dr. habil Adriana-Gabriela SCHIOPU

Doctorand

Nicolae Tiberiu CIOBANU

BUCUREȘTI
2026

Cuprins

INTRODUCERE....3
PARTEA I. STUDIUL CRITIC AL DATELOR DIN LITERATURĂ....6
1. Importanța utilizării hidrogenului ca sursă de energie....6
2. Stadiul actual al cercetării privind stocarea hidrogenului....6
2.2. Hidruri metalice....7
2.3. Proprietățile hidrurilor metalice....8
2.4. Studii termodinamice asupra sistemelor de tip Metal-Hidrogen....8
2.4.1. Sistemul binar Zr-H....8
2.4.2. Sistemul binar Er-H....8
2.4.3. Sistemul binar Er-Zr....9
2.4.4. Sistemul ternar Zr-Er-H....9
PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE....10
3. Metodologia cercetării experimentale....10
3.1. Metode de elaborare a materialelor pe bază de zirconiu....10
4. Elaborarea compactelor sinterizate de Zr-Er....10
4.1. Hidrurarea materiilor prime....11
4.2. Obținerea și caracterizarea pulberilor de hidrură....11
4.3. Obținerea compactelor presate de $x\%ZrH_2$-$(1-x)\%ErH_3$....12
4.3.1. Presarea amestecului de pulberi $x\%ZrH_2$-$(1-x)\%ErH_3$....12
4.3.2. Caracterizarea geometrică a compactelor presate....12
4.4. Obținerea compactelor sinterizate de Zr_x-Er_{1-x}....12
4.4.1. Stabilirea parametrilor de sinterizare....12
4.4.2. Sinterizarea compactelor presate $x\%ZrH_2$-$(1-x)ErH_3$....12
4.5. Analiza și caracterizarea compactelor sinterizate Zr_x-Er_{1-x}....13
4.5.1. Caracterizarea geometrică a probelor de Zr_x-Er_{1-x}....13
4.5.2. Analiza rugozimetrică a probelor sinterizate de Zr_x-Er_{1-x}....13
4.5.3. Analiza morfologică prin microscopie electronică....13
4.5.4. Analiza elementală a probelor Zr_x-Er_{1-x}....15
4.5.5. Analiza structurală prin difracție de radiații X....15
5. Hidrurarea compactelor sinterizate Zr-Er....16
5.1. Descrierea modelului experimental de hidrurare....16
5.2. Hidrurarea compactelor din sistemul Zr-Er....16
5.3. Analiza hidrurilor din sistemul Zr-Er-H....17
5.3.1. Caracterizarea interacțiunii dintre Zr-Er-H, 300°C....17
5.3.2. Caracterizarea interacțiunii dintre Zr-Er-H, 500°C....18
5.3.3. Caracterizarea interacțiunii dintre Zr-Er-H, 700°C....18
6. Studii privind descompunerea hidrurilor intermetalice Zr-Er-H....19
6.1. Dehidrurarea materialelor din sistemul ternar Zr-Er-H....19
6.2. Analiza structurală prin XRD a probelor dehidrurate de Zr-Er-H....19
6.3. Studii termogravimetrice ale sistemului ternar Zr-Er-H....19

7. Evaluarea eficacității compactelor de Zr-Er, utilizate în stocarea hidrogenului 20
PARTEA A III-A. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PROPRII ȘI PERSPECTIVE 21
Bibliografie 26

INTRODUCERE

Motivația alegerii temei de cercetare

În contextul tranziției către sisteme energetice sustenabile, hidrogenul este considerat un vector energetic promițător, însă principalele provocări rămân legate de stocarea și transportul acestuia în condiții de siguranță și eficiență. În acest sens, materialele capabile să formeze hidruri metalice reversibile au atras un interes deosebit, datorită densității volumetrice ridicate de stocare și condițiilor moderate de operare.

Hidrurile metalice sunt un domeniu important de studiat, deoarece acestea oferă o capacitate ridicată de stocare a hidrogenului, pot stoca gazul pe o perioadă îndelungată, iar prin dehidrurare este eliberat hidrogen cu o puritate ridicată. Aceste sisteme oferă un grad mare de siguranță în timpul operării.

Sistemele pe bază de zirconiu sunt recunoscute pentru capacitatea lor de a forma hidruri stabile, caracterizate prin proprietăți favorabile de absorbție și desorbție a hidrogenului. Introducerea elementelor din seria pământurilor rare, precum erbiul, conduce la modificări semnificative ale structurii cristaline, energiei de legătură metal-hidrogen și stabilității termodinamice a fazelor hidrurate. Astfel, sistemul Zr-Er se evidențiază ca un candidat relevant pentru optimizarea proprietăților funcționale ale materialelor de stocare a hidrogenului.

Actualitatea și importanța temei de cercetare

Prin studiul materialelor în domeniul stocării de hidrogen, devine esențială corelarea dintre compoziția chimică a materialelor, parametrii de procesare și comportamentul la hidrurare, în vederea optimizării performanțelor funcționale ale materialelor dezvoltate.

Activitățile desfășurate în cadrul prezentei teze, explorează această direcție prin elaborarea și caracterizarea materialelor din sistemul Zr-Er și studierea capacităților de hidrurare/dehidrurare a acestor materiale. Studiul materialelor pe bază de zirconiu este foarte important în domeniul stocării hidrogenului, deoarece aceste materiale au proprietăți fizico-chimice care le fac potrivite pentru aplicații energetice moderne, în special în contextul tranziției către surse curate de energie.

Abordarea multidisciplinară a cercetărilor din cadrul prezentei teze doctorale oferă contribuții semnificative în domeniul hidrurilor metalice, prin elaborarea prin metode inovative și caracterizarea avansată de materiale din sistemul binar Zr-Er, dar și prin studiile de hidrurare/dehidrurare a acestor materiale.

Justificarea alegerii temei de cercetare constă în faptul că zirconiul și aliajele pe bază de zirconiu pot forma hidruri metalice, având capacitatea de a absorbi hidrogen în rețeaua cristalină, acest proces fiind reversibil, un aspect foarte important în studiul bateriilor de stocare a hidrogenului, stabilitate la temperaturi înalte și oferă siguranță. Cercetările în acest domeniu susțin dezvoltarea tehnologiilor energetice sustenabile și tranziția către un sistem energetic cu emisii reduse de carbon.

Gradul de noutate pe care îl oferă cercetările doctorale efectuate în prezenta lucrare cuprind elaborarea de materiale din sistemul binar Zr-Er, de diferite compoziții, prin metalurgia pulberilor, metodă ce nu a mai fost utilizată pentru elaborarea acestor materiale, la nivel global, analiza modalității de hidrurare a materialelor de Zr-Er, de diferite concentrații, și analiza capacității de dehidrurare a probelor din sistemul ternar Zr-Er-H, aceste tratamente termice fiind foarte puțin studiate la nivel global.

Elementul de noutate al prezentei teze constă în investigarea sistematică a comportamentului de hidrurare al materialelor din sistemul Zr-Er obținute prin metalurgia pulberilor, cu accent pe influența compoziției și a parametrilor de procesare asupra proprietăților structurale și funcționale. Studiul contribuie la completarea lacunelor existente în literatura de specialitate privind acest sistem și oferă noi perspective pentru dezvoltarea materialelor avansate destinate stocării hidrogenului.

Scopul și obiectivele cercetării doctorale

Scopul prezentei teze îl reprezintă studiul comportamentului de hidrurare al materialelor din sistemul Zr-Er elaborate prin metalurgia pulberilor.

Obiectivele principale vizează:
(i) elaborarea materialelor cu compoziții controlate;
(ii) caracterizarea structurală și morfologică;
(iii) evaluarea capacității de absorbție a hidrogenului;
(iv) corelarea proprietăților obținute cu parametrii de procesare.

Organizarea tezei de doctorat

Lucrarea de studii doctorale este structurată pe trei părți distincte. În prima parte este prezentat un studiu bibliografic din literatura de specialitate ce cuprinde elemente privind importanța studiului de materiale utilizate în stocarea hidrogenului, proprietățile hidrurilor metalice și sistemele de interes de tip metal-hidrogen, a doua parte a lucrării este destinată contribuțiilor originale oferite de această lucrare, fiind prezentate metodele utilizate în cadrul cercetării experimentale, analizele efectuate asupra probelor elaborate, rezultate și discuții privind lucrările experimentale efectuate, iar cea de a treia parte cuprinde elemente privind concluziile generale, contribuțiile proprii și perspectivele de viitor privind noile direcții de cercetare, ce pot fi abordate, folosind datele prezentate în această lucrare.

Prima parte a tezei, dedicată studiului bibliografic din literatura de specialitate, este structurată în 2 capitole esențiale:

1. Importanța utilizării hidrogenului ca sursă de energie;
2. Stadiul actual al cercetării privind stocarea hidrogenului.

Prima parte a tezei este dedicată fundamentării teoretice a utilizării hidrogenului ca vector energetic și analizei stadului actual al cercetării privind metodele de stocare a acestuia, constituind cadrul conceptual necesar dezvoltării studiilor experimentale ulterioare. Stadiul actual al cercetărilor evidențiază mai multe direcții principale de stocare a hidrogenului.

Analiza critică a literaturii de specialitate evidențiază existența unor lacune privind studiul sistemelor ternare de tip Zr-RE-H (unde RE reprezintă elemente de pământuri rare), în special în ceea ce privește mecanismele de formare a hidrurilor și corelațiile dintre compoziție, structură și comportamentul la cicluri de hidrurare-dehidrurare.

În acest context, se justifică necesitatea investigării sistemului Zr-Er, în vederea dezvoltării unor materiale noi cu potențial pentru stocarea hidrogenului, contribuind astfel la extinderea cunoștințelor în domeniul materialelor energetice avansate.

Cea de a doua parte a tezei, ce cuprinde contribuțiile originale, este structurată în cinci capitole, după cum urmează:

3. Metodologia cercetării experimentale;
4. Elaborarea compactelor sinterizate de Zr-Er;
5. Hidrurarea compactelor sinterizate de Zr-Er;
6. Studii privind descompunerea hidrurilor intermetalice Zr-Er-H;
7. Evaluarea eficacității compactelor de Zr-Er, utilizate în stocarea hidrogenului.

Cea de-a doua parte a tezei este dedicată contribuțiilor originale și prezintă rezultatele cercetărilor experimentale privind elaborarea, caracterizarea și evaluarea sistemului Zr–Er în procesele de hidrurare și dehidrurare, în vederea utilizării acestuia pentru stocarea hidrogenului.

Capitolul 3 prezintă metodologia cercetării experimentale de elaborare a materialelor de Zr-Er, fiind descrise materialele utilizate, echipamentele și tehnicile de caracterizare aplicate. A fost adoptată o abordare experimentală integrată, bazată pe utilizarea metalurgiei pulberilor, urmată de caracterizări complexe prin metode complementare, precum microscopie electronică de baleiaj (SEM), analiză elementală EDS și difracție de radiații X (XRD). De asemenea, sunt descrise condițiile experimentale utilizate pentru procesele de elaborare a materialelor din sistemul Zr-Er.

Capitolul 4 este dedicat elaborării compactelor sinterizate din sistemul Zr–Er, pentru compozițiile $Zr_{75}Er_{25}$, $Zr_{50}Er_{50}$ și $Zr_{25}Er_{75}$, prin metalurgia pulberilor, utilizând precursori hidrurați. Studiul evidențiază influența temperaturii de sinterizare (1150–1250°C) asupra densificării, porozității, rugozității și microstructurii materialelor. Analizele structurale au confirmat formarea fazelor specifice sistemului Zr–Er, iar rezultatele au demonstrat corelații directe între parametrii tehnologici și proprietățile fizico-structurale ale compactelor.

Capitolul 5 tratează procesul de hidrurare a compactelor sinterizate, realizat la temperaturile de 300°C, 500°C și 700°C, în atmosferă controlată de hidrogen. Rezultatele experimentale au evidențiat capacitatea materialelor de a absorbi hidrogen, înregistrându-se creșteri masice semnificative, dependente de compoziție și temperatură. Analizele structurale au confirmat formarea hidrurilor din sistemul ternar Zr–Er–H, alături de hidruri binare, fiind stabilite condițiile favorabile pentru formarea fazelor stabile. De asemenea, a fost evidențiat efectul hidrurării asupra integrității structurale a compactelor, inclusiv fenomenul de fragilizare indusă de hidrogen.

Capitolul 6 este dedicat studiului procesului de dehidrurare a materialelor Zr–Er–H, realizat în condiții de vid și temperaturi ridicate. Au fost identificate intervalele caracteristice de desorbție a hidrogenului și mecanismele de descompunere a hidrurilor intermetalice. Analizele XRD au confirmat dispariția fazelor de hidrură și formarea compușilor oxidici, evidențiind sensibilitatea materialelor la oxidare după eliberarea hidrogenului. Studiile termogravimetrice (TGA/DTG) au permis determinarea temperaturilor caracteristice de desorbție și au demonstrat influența compoziției asupra cineticii procesului, în special rolul erbiului în reducerea temperaturii de eliberare a hidrogenului.

Capitolul 7 sintetizează rezultatele obținute și evaluează eficacitatea compactelor de Zr–Er în aplicații de stocare a hidrogenului. Analiza comparativă a compozițiilor studiate a evidențiat că materialele bogate în zirconiu prezintă o capacitate superioară de absorbție a hidrogenului, în timp ce materialele cu conținut ridicat de erbiu favorizează procesele de desorbție la temperaturi mai reduse. În același timp, au fost identificate limitările sistemului, în special tendința de oxidare după dehidrurare, care influențează stabilitatea și reversibilitatea proceselor.

Cea de-a treia parte a tezei sintetizează rezultatele cercetărilor realizate, evidențiind concluziile generale, contribuțiile originale și direcțiile viitoare de cercetare privind utilizarea materialelor din sistemul Zr–Er în domeniul stocării și utilizării hidrogenului ca vector energetic.

Contribuțiile proprii se concretizează în elaborarea unor materiale noi din sistemul Zr–Er, investigarea sistematică a comportamentului acestora în procesele de interacțiune cu hidrogenul și stabilirea corelațiilor între compoziție, structură și proprietăți funcționale. De asemenea, au fost identificate condițiile optime de formare a hidrurilor și intervalele caracteristice de desorbție, contribuind la înțelegerea mecanismelor implicate în aceste procese.

Direcțiile viitoare de cercetare propuse vizează optimizarea compozițiilor din sistemul Zr–Er pentru îmbunătățirea capacității de stocare și a stabilității ciclurilor hidrurare–dehidrurare, reducerea fenomenelor de oxidare prin utilizarea unor atmosfere controlate sau acoperiri protectoare, precum și extinderea studiilor către sisteme multicomponente care să includă alte elemente de pământuri rare. De asemenea, se propune investigarea cineticii proceselor de absorbție și desorbție a hidrogenului și evaluarea comportamentului materialelor în condiții apropiate de cele din aplicațiile reale.

PARTEA I. STUDIUL CRITIC AL DATELOR DIN LITERATURĂ

1. Importanța utilizării hidrogenului ca sursă de energie

Introducerea hidrogenului, ca o sursă de energie, este o opțiune cheie pentru a diminua producția gazelor cu efect de seră la zero, angajament pe care multe state l-au anunțat recent [1]. Industria din acest domeniu investește în proiecte la scară largă pentru a produce hidrogen din electroliza apei sau din combustibili fosili [1].

Multe state, în special în Europa, sunt interesate de utilizarea hidrogenului ca sursă de energie, fiind o sursă de energie cu emisii scăzute, dar și o modalitate de a nu mai folosi combustibilii fosili, pe post de energie [1]. Energia bazată pe hidrogen oferă oportunitatea de a contribui simultan la obiectivele de decarbonizare și de a spori securitatea energetică [1].

Tabel 1. Cerințele DOE, SUA pentru sistemele de stocare a hidrogenului, utilizate în domeniul autoturismelor [2]

Parametrii de stocare	Unitate	Referință an 2020	Referință an 2025	Obiectiv țintă
Capacitate gravimetrică	kWh/kg	1,5	1,8	2,2
Capacitate volumetrică	Kg H_2/L	0,030	0,040	0,050
Costurile sistemului	$/kWh	10	9	8
Temperatură de operare	ºC	-40/60	-40/60	-40/60
Temperatură de livrare	ºC	-40/85	-40/85	-40/85
Ciclii de viață	Ciclii	1500	1500	1500
Presiune	Bar	5-12	5-12	5-12
Eficiență în funcționare	%	90	90	90
Timp de încărcare	minute	3-5	3-5	3-5

Stocarea hidrogenului sub formă de hidruri metalice prezintă avantaje semnificative față de comprimarea sau lichefierea gazului, incluzând densitate volumetrică ridicată, siguranță operațională și posibilitatea funcționării la presiuni moderate. Metalele și aliajele pe bază de zirconiu sunt recunoscute pentru afinitatea lor ridicată față de hidrogen, stabilitatea chimică și rezistența la coroziune. Zirconiul formează hidruri stabile (ZrH_x), având o capacitate notabilă de absorbție a hidrogenului și o cinetică favorabilă în condiții controlate [3].

Pe de altă parte, elementele din seria lantanidelor, inclusiv erbiul, manifestă o interacțiune pronunțată cu hidrogenul, formând hidruri stabile și contribuind la modificarea parametrilor rețelei cristaline. Introducerea erbiului în matricea de zirconiu poate conduce la:

- modificarea energiei de formare de legături cu hidrogenul;
- ajustarea presiunii de echilibru în diagramele presiune–compoziție–temperatură (P–C–T);
- îmbunătățirea stabilității ciclice;
- optimizarea proprietăților microstructurale și a difuziei hidrogenului.

2. Stadiul actual al cercetării privind stocarea hidrogenului

În principiu, există 3 modalități de stocare a hidrogenului: sub formă de gaz (în butelii), sub formă de lichid și sub formă de hidruri, formate prin interacțiunea hidrogenului cu diferite materiale, în diferite condiții [4].

Un kilogram de hidrogen ocupă 11 m^3, la presiunea și temperatura ambiantă și, în consecință, depozitarea necesită o compresie enormă. Folosirea oțelului de înaltă rezistență sau

a altor metale, pentru stocarea convențională a hidrogenului, sunt o opțiune, din motive de securitate; cu toate acestea, difuzivitatea hidrogenului prin oțel și masa ridicată a oțelului sunt probleme majore pentru depozitarea în vehicule

Hidrogenul lichid este stocat într-un recipient criogenic la aproximativ 20 K, la presiune ambiantă, deoarece hidrogenul are o temperatură critică foarte scăzută de 33 K [5]. Densitatea volumetrică este în jur de 71 kg/m^3, care este mai mare decât cea a hidrogenului gazos. Pentru sistemele de stocare a hidrogenului lichid este necesară o cantitate mare de energie, în timpul lichefierii hidrogenului gazos, iar evaporarea gazului limitează aplicațiile posibile.

Materialele sub formă de hidruri pot înmagazina, în siguranță, o densitate mai mare a hidrogenului, în comparație cu sistemele de stocare a hidrogenului gazos și lichid [6]. Prin urmare, dintre sistemele destinate înmagazinarii de hidrogen, materialele de stocare sunt considerate cele mai potrivite, nu numai pentru aplicarea în sisteme mobile, dar și pentru utilizarea în cadrul aplicațiilor staționare [7]. Recent, au fost studiate diverse tipuri de materiale, unde sunt necesare următoarele proprietăți:

1. Densitate gravimetrică și volumetrică mare a hidrogenului;
2. Proprietăți termodinamice adecvate, cum ar fi absorbția reversibilă a hidrogenului/ desorbție la temperatură și presiune moderată;
3. Cinetica rapidă;
4. Manipulare ușoară;
5. Resurse abundente și costuri reduse.

2.2. Hidruri metalice

Hidrurile metalice au a gamă largă de aplicații. Cu toate acestea, majoritatea activităților de cercetare și dezvoltare, ale hidrurilor metalice, sunt orientate spre două aplicaţii: bateriile şi stocarea hidrogenului. Prima aplicație este exploatată pe scară largă, dar acesta din urmă se confruntă încă cu multe probleme tehnice. Principalele avantaje de stocare a hidrogenului într-o hidrură metalică sunt densitățile volumetrice mari ale hidrogenului (uneori mai mare decât în hidrogenul lichid) și posibilitatea de absorbție și desorbție a hidrogenului.

Legătura hidrurilor ionice rezultă din forțele electrostatice puternice existente între sarcinile electrice diferite ale fiecărui atom. În general, hidrurile ionice au nevoie de temperaturi ridicate pentru a elibera hidrogenul din cauza căldurilor mari de formare sau a punctelor de topire ridicate.

Hidrurile covalente se formează prin legătura dintre hidrogen și elementele din grupele 3B–7B, din tabelul lui Mendeleev, care posedă electronegativitate mai mare decât hidrogenul.

Hidrururile interstițiale apar la pătrunderea hidrogenului în spațiile interstițiale, între atomii metalelor din structura aliajelor (de obicei, aliaje binare sau ternare, de exemplu Pd, TiFe, $LaNi_5$, PdAgAu) [8].

Pentru stocarea optimă a hidrogenului, metalul trebuie să aibă câteva caracteristici importante [9]:

- Capacitate ridicată de hidrogen, pe unitatea de masă și unitatea de volum;
- Temperatură mică de disociere;
- Presiune moderată de disociere;
- Căldură scăzută de formare, pentru a minimiza energia necesară eliberării de hidrogen și disiparea scăzută a căldurii, în timpul formării hidrurii exoterme;
- Reversibilitate pentru pierderi limitate de energie, în timpul încărcării și descărcării hidrogenului;
- Cinetică rapidă;
- Stabilitate ridicată împotriva O_2 și umezeală, pentru un ciclu de viață lung;
- Rezistență crescută la un număr mare de ciclii de hidrurare-dehidrurare;
- Cost redus al infrastructurilor de reciclare și încărcare;
- Siguranță ridicată.

2.3. Proprietățile hidrurilor metalice

Hidrurile care au nevoie de temperaturi și presiuni ridicate, pentru a funcționa, sunt nedorite, din cauza cerinţelor crescute de echipamente şi energie. Cerințele specifice ale hidrurilor metalice pentru aplicați mobile exclud multe dintre materiale. Un compromis poate fi posibil, în funcție de valorile diferiților parametrii [10]. Cele mai stricte cerințe, în ceea ce privește gravimetria și capacitățile volumetrice de stocare, sunt generate de aplicațiile auto, acolo unde sunt acceptabile greutatea și volumul unui rezervor de stocare, fiind nevoie ca acestea să fie de aproximativ 100 kg și, respectiv, 100 l. Rehidrurarea este mai importantă în timp decât dehidrurarea, timpul de rehidrurare este timpul petrecut la stația de alimentare și ar trebui să fie sub 5 minute [9].

Multe metale și aliaje metalice formează la suprafață un strat de oxid de protecție, stabil în condiții ambiante, cinetic împiedicând absorbția hidrogenului. Oxizii naturali pot fi îndepărtați prin pulverizare de suprafață la condiţii de vid înalt şi depunerea ulterioară a stratului protector, de exemplu, paladiu sau aliajele sale. Acest strat permite chimisorbția hidrogenului și protejează metalul de la oxidare [11].

Majoritatea elementelor naturale pot forma hidruri. Cu toate acestea, presiunile și temperaturile lor de disociere nu sunt potrivite pentru majoritatea aplicațiilor practice (0–100°C și de la 1 la 10 bari presiune a hidrogenului). Doar vanadiumul satisface aceste criterii, dar capacitatea sa reversibilă de hidrogen este încă prea mică [12]. Prin urmare, aliajele trebuie dezvoltate cu scopul de a îndeplini criteriile specifice unei anumite aplicații practice.

La hidrurare, atomii de hidrogen ocupă locuri interstițiale specifice. Sunt prezentate doar locurile octaedrice (O) și tetraedrice (T), deoarece sunt singurele ocupate de atomi de hidrogen. Cu toate acestea, ar trebui făcută o oarecare distincție între diferite structuri [12].

Hidrurarea este un proces complex în care o moleculă de hidrogen, în fază gazoasă, este disociată în atomi individuali de H_2, care sunt apoi legați în rețeaua cristalină a hidrurii metalice [12]. Cinetica generală este limitată de cea mai lentă etapă, așa-numita etapă de limitare a vitezei. Pentru cercetarea și dezvoltarea de noi aliaje, este recomandabil ca masa hidrurii și căldura reacției de hidrurare să nu constituie o etapă de limitare a ratei de hidrurare [13].

Pentru aplicațiile practice, factorul important este capacitatea reversibilă a materialelor (cantitatea de hidrogen eliberată de metal/aliaj) $\triangle(H/Metal)_r$. Capacitatea reversibilă poate fi considerabil mai mică decât capacitatea maximă de absorție a hidrogenului $(H/Metal)_{max}$ [14].

Pentru aplicații practice este important ca proprietățile de sorbție (capacitate, cinetică, reversibilitatea, etc.) ale sistemului de stocare a hidrogenului să rămână relativ constante pe toată durata de viață a materialelor de stocare. Diferitele aplicații vor avea nevoie de un număr diferit de cicluri, dar de obicei, pentru majoritatea aplicațiilor, numărul de cicluri ar trebui să fie între câteva sute și multe mii. Ciclicitatea a fost studiată în principal pentru compușii pe bază de magneziu și AB_5 (de exemplu $LaNi_5$) [15] [16] [17].

2.4. Studii termodinamice asupra sistemelor de tip Metal-Hidrogen

2.4.1. Sistemul binar Zr-H

Diagrama de fază de echilibru Zr-H este de tip eutoctoid și se compune din următoarele faze:

1. Soluție solidă terminală hexagonală centrată interstițială aleatorie (αZr);
2. Soluție solidă cubică cu volum centrat (βZr);
3. Faza δ;
4. Faza ε.

2.4.2. Sistemul binar Er-H

Diagrama de fază dintre Er-H prezintă o fază a H_2 și trei faze solide [18]. Aceste faze solide includ:

1. soluție solidă de tip α-Er;
2. dihidrura sub forma β-ErH_2;
3. trihidrura sub forma γ-ErH_3.

2.4.3. Sistemul binar Er-Zr

Diagrama de fază a sistemului Er-Zr [19], ilustrează două soluții solide principale: un solid bogat în Er la temperaturi scăzute, cu formă CH alotropă a Er (α_{Er}) și un solid cu conținut ridicat de Zr la temperaturi înalte, cu forma CVC alotropă a Zr (β_{Zr}), separate printr-un simplu eutectic [19]. La temperatură eutectică de 1450°C, un procent de maxim 27,3%at. Zr este solubil în α-Er și aproximtiv 48%at. Er este solubil în β-Zr. Solubilitatea Er în α-Zr și a Zr în β-Er sunt foarte limitate [19].

2.4.4. Sistemul ternar Zr-Er-H

În literatura de specialitate au fost studiate unele secțiuni izotermice ale sistemului Er-H-Zr, la temperaturile 350°C, 600°C și 1100°C. La temperatura de 350°C sunt identificate 6 secțiuni cu o singură fază și 5 faze ternare de echilibru. La temperatura de 600°C, pot fi observate cele două forme alotrope ale Zr. ε-ZrH_2 este stabilă până la presiunea de 1 bar, contrar fazei γ-ErH_3 [20]. Regiunea de miscibilitate dintre β-ErH_2 și δ-ZrH_2 se închide în jurul temperaturii de 447°C și este înlocuită complet de o regiune de solubilitate [20]. Pentru temperaturi de 1100°C, se poate observa o secțiune mare de omogenitate a fazei α-Er. Zirconiul se regăsește numai în faza β, iar singura hidrură stabilă la temperaturi înalte este β-ErH_2 [20].

PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE

3. Metodologia cercetării experimentale

3.1. Metode de elaborare a materialelor pe bază de zirconiu

Elaborarea materialelor zirconiu–erbiu (Zr–Er) presupune un control riguros al compoziției chimice și al atmosferei de lucru, având în vedere reactivitatea ridicată a zirconului la temperaturi înalte și afinitatea ambelor elemente pentru oxigen. În practică, principalele metode utilizate sunt bazate fie pe topire, fie pe tehnologii în stare solidă.

În această lucrare de cercetare doctorală, pentru elaborarea materialelor de Zr-Er, de diferite compoziții, s-a ales metoda metalurgiei pulberilor, deoarece aceasta oferă numeroase avantaje în cazul elaborării acestor materiale, cum ar fi:

1. **Control compozițional superior**, amestecarea pulberilor permite dozarea precisă a compoziției, inclusiv pentru concentrații reduse de erbiu sau zirconiu [21];
2. **Reducerea temperaturii de procesare**, procesul de sinterizare are loc la temperaturi sub punctul de topire al elementelor componente, ceea ce minimizează pierderile prin volatilizare, limitează reacțiile nedorite cu atmosfera și reduce consumul energetic [21];
3. **Microstructură fină și omogenă**, această metodă permite obținerea unei distribuții uniforme a materialelor, dimensiuni reduse a grăunților și densitate controlată a defectelor structurale;
4. Posibilitatea obținerii de **materiale poroase controlat**, aspect ce crește suprafața specifică și accelerează reacțiile gaz-solid.

4. Elaborarea compactelor sinterizate de Zr-Er

Pentru elaborarea compactelor sinterizate de Zr-Er, de diferite compoziții, în prezenta lucrare de cercetare doctorală, a fost aleasă metoda de elaborare prin metalurgia pulberilor. Primul pas pentru obținerea acestor compacte este de pregătire prealabilă a materiilor prime de erbiu și zirconiu. După ce au fost pregătite materiile prime, urmează pasul de obținere a pulberilor precursoare fine, ce vor intra în componența compactelor de zirconiu-erbiu, de diferite compoziții.

Pentru fabricarea pulberilor, prima etapă este de a hidrura separat materiile prime, în anumite condiții (presiune, timp, temperatură) cu scopul de a fragiliza materiile prime, fapt ce va facilita prelucrarea mecanică a acestora. După etapa de hidrurare a zirconiului și a erbiului, hidrurile obținute sunt cântărite, caracterizate morfologic (prin microscopie electronică) și structural (prin difracție de radiații X), după care hidrurile de zirconiu și de erbiu sunt măcinate, cernute, dozate și amestecate.

Amestecurile de pulberi de hidruri de zirconiu și erbiu sunt presate hidraulic, după care sunt caracterizate geometric și, în ultima etapă, compactele presate sunt sinterizate, la anumiți parametrii prestabiliți (temperatură, timp, atmosferă). După ce etapa de sinterizare este finalizată, probele sunt caracterizate geometric (masă, înălțime, diametru), morfologic (microscopie electronică) și structural (difracție de radiații X).

În Figura 1 este prezentat fluxul tehnologic de obținere a materialelor de Zr-Er, de diferite compoziții, prin metalurgia pulberilor.

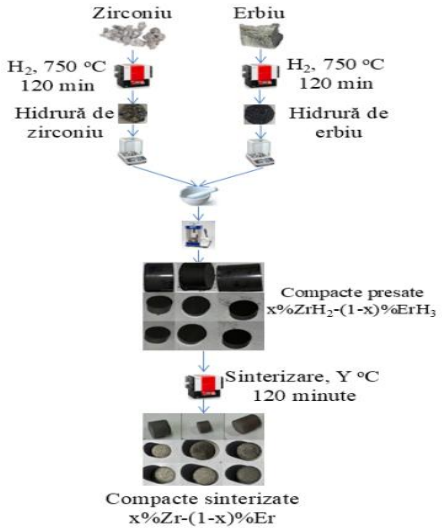


Figura 1. Flux tehnologic elaborare materiale de Zr_x-Er_{1-x}, prin metalurgia pulberilor

4.1. Hidrurarea materiilor prime

Materiile prime utilizate pentru realizarea compactelor sinterizate de Zr-Er, de diferite compoziții, sunt hidrurate fiecare, deoarece în urma interacțiunii dintre aceste metale și hidrogen, elementele se fragilizează, fapt ce facilitează prelucrarea ulterioară a lor.

Pentru efectuarea tratamentelor de hidrurare, este necesară utilizarea unui cuptor termic, cu incintă închisă, cu alimentare cu hidrogen la presiunea de 1,1 bar.

Tratamentul de hidrurare a erbiului a fost efectuat la 750°C, într-un cuptor termic, cu o viteză de încălzire de 5°C/minut. După ce a fost atinsă temperatura de hidrurare, aceasta a fost menținută timp de 2 ore. După finalizarea palierului de temperatură, incinta cuptorului a fost răcită în mod liber.

Tratamentul de hidrurare a zirconiului a fost realizat prin parcurgerea etapelor efectuate ca în cazul hidrurării erbiului. Cele două metale au o temperatură comună de hidrurare (750°C). În urma acestui tratament a fost obținută hidrura de zirconiu.

4.2. Obținerea și caracterizarea pulberilor de hidrură

După ce au fost obținute hidrurile metalice anterior menționate, acestea au fost dozate și amestecate, după următoarele proporții:

- 75%ZrH_2-25%ErH_3 (% masice);
- 50%ZrH_2-50%ErH_3 (% masice);
- 25%ZrH_2-75%ErH_3 (% masice).

Loturile de pulberi amestecate au fost măcinate manual, folosind un mojar cu pistil, din granit, după care cernute, folosind o sită din oțel inoxidabil, cu o granulație de 32 µm.

Cele trei loturile de pulberi au fost analizate prin microscopie electronică cu scanare (SEM), folosind microscopul electronic TESCAN VEGA II LMU. În urma analizelor efectuate, au fost confirmate dimensiunile reduse ale particulelor de ZrH_2 și ErH_3, dar și distribuția uniformă a elementelor.

Prin analiza structurală a pulberilor de hidrură de zirconiu și hidrură de erbiu, efectuată prin difracție de radiații X, a fost validată prezența compușilor ZrH_2 și ErH_3, obținuți în urma efectuării tratamentelor termice de hidrurare. De asemenea, au fost determinate caracteristicile cristalografice ale compușilor identificați în pulberile analizate.

4.3. Obținerea compactelor presate de x%ZrH_2-(1-x)%ErH_3

4.3.1. Presarea amestecului de pulberi x%ZrH_2-(1-x)%ErH_3

Obținerea compactelor presate s-a realizat folosind două matrițe cilindrice cu poanson, din oțel inoxidabil, fiecare având un diametru de 10 mm și 15,5 mm. Procesul de presare a fost realizat folosind o presă hidraulică manuală unilaterală. Presarea a fost efectuată la o presiunea de aproximativ 115 bar, presiune menținută timp de 60 de secunde pentru stabilizarea pulberilor componente.

4.3.2. Caracterizarea geometrică a compactelor presate

După ce au fost obținute probele presate, cu conținut de x%ZrH_2-(1-x)%ErH_3, unde x=0,25; 0,50 și 0,75, acestea au fost cântărite folosind o balanță analitică de tip KERN ABP 200-5M, au fost determinate proprietățile geometrice ale probelor, prin măsurarea înălțimii și diametrului fiecărei probe, folosind un micrometru digital, prin efectuarea de măsurători, în trei puncte distincte. În tabelul 2 sunt prezentate proprietățile compactelor presate.

Tabel 2. Caracteristicile geometrice ale compactelor presate de x%ZrH_2-(1-x)%ErH_3, Ø 10 mm; 15,5 mm

Conținut	Masă (grame)	Densitate geometrică (g/cm^3)
75%ZrH_2-25%ErH_3	9,79	4,50
	1,93	4,71
	1,57	4,73
50%ZrH_2-50%ErH_3	9,64	4,65
	1,45	4,96
	1,52	4,97
25%ZrH_2-75%ErH_3	16,93	5,12
	1,523	5,32
	1,501	5,38

4.4. Obținerea compactelor sinterizate de Zr_x-Er_{1-x}

4.4.1. Stabilirea parametrilor de sinterizare

Probele presate obținute sunt sinterizate la diferite temperaturi, pentru a analiza modul în care porozitatea, morfologia și structura compactelor este influențată de temperatura de sinterizare și de compoziția inițială.

Parametrii de sinterizare au fost selectați astfel încât să asigure activarea mecanismelor de difuzie în fază solidă, favorizând formarea legăturilor intergranulare și reducerea porozității, fără a induce creșteri excesive ale particulelor sau segregări de fază. Ca temperatură de referință pentru sinterizarea probelor s-a ales ca valoare 2/3 din temperatura de topire a materialului cu punctul de topire cel mai ridicat (ZrT_{topire} = 1852°C) [22].

Fiecare tratament termic cuprinde două etape: dehidrurarea completă a probelor, etapă ce a fost efectuată la temperatura de 850°C, cu scopul de a elimina complet hidrogenul existent în amestecurile de pulberi pentru a asigura elaborarea unor compacte sinterizate lipsite de hidruri, după care a urmat etapa propriu-zisă de sinterizare, fiecărui tratament termic atribuindu-se câte o temperatură diferită, respectiv 1150°C, 1200°C și 1250°C.

4.4.2. Sinterizarea compactelor presate x%ZrH_2-(1-x)ErH_3

În cazul fiecărui tratament termic, câte un lot de probe presate au fost plasate într-un cuptor termic, cu incintă închisă, cu rezistență de Ta. Incinta cuptorului a fost alimentată continuu cu heliu, la presiune de 1,1 bar, pe întreaga durată a tratamentului termic. După ce au fost încheiate cele trei tratamente termice, au fost obținute 9 compacte, având următoarele

compoziții: trei probe de Zr_{75}-Er_{25}, trei probe de Zr_{50}-Er_{50} și trei probe de Zr_{25}-Er_{75}. În figura 2 sunt prezentate probele sinterizate obținute, cu conținut variabil de Zr-Er.

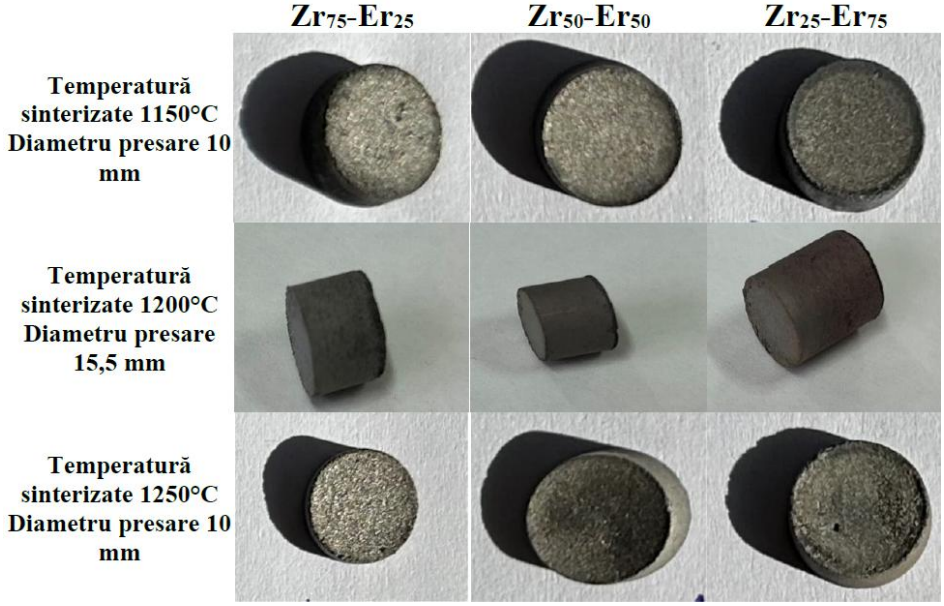


Figura 2. Probe Zr_x-Er_{1-x}, x = 0,25; 0,50 și 0,75, sinterizate la 1150°C, 1200°C și 1250°C

4.5. Analiza și caracterizarea compactelor sinterizate Zr_x-Er_{1-x}

4.5.1. Caracterizarea geometrică a probelor de Zr_x-Er_{1-x}

În urma măsurătorilor efectuate asupra masei, diametrului și înălțimii probelor, s-a constatat că la toate probele, există o pierdere de aproximativ 2% masice, această diferență de masă dintre probele presate și probele sinterizate fiind cauzată de etapa de dehidrurare a compactelor, prin acest proces, compușii precursori se descompun, prin eliberarea particulelor de hidrogen. Cea mai mare pierdere în diametru și înălțime au prezentat-o probele sinterizate la cea mai mare temperatură. Prin determinarea densităților reale ale probelor, s-a evidențiat influența pozitivă pe care o are temperatura ridicată de sinterizare asupra densităților probelor.

4.5.2. Analiza rugozimetrică a probelor sinterizate de Zr_x-Er_{1-x}

În urma măsurătorilor rugozimetrice realizate, s-a constatat că probele sinterizate la temperatura cea mai mare (1250°C) au valori rugozimetrice mai ridicate decât probele sinterizate la temperaturi mai mici (1200°C, 1150°C).

De asemenea, un alt factor ce influențează rugozitatea probelor este conținutul de Zr, cu cât probele au un conținut mai ridicat de Zr, cu atât probele au o rugozitate mai ridicată.

4.5.3. Analiza morfologică prin microscopie electronică

Micrografiile SEM ale probelor de $Zr_{75}Er_{25}$, obținute la măririle 100X și 500X, folosind un modul SE și BSE, demonstrează clar o evoluție microstructurală progresivă odată cu creșterea temperaturii de sinterizare de la 1150°C la 1250°C. În figura 3 sunt prezentate micrografiile probelor sinterizate de $Zr_{75}Er_{25}$, elaborate prin metalurgia pulberilor, obținute la mărirea 2000X, folosind un modul BSE.

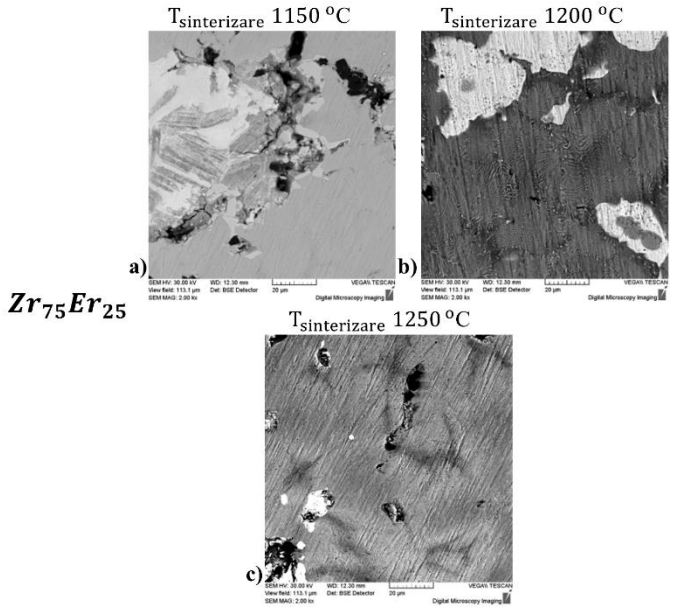


Figura 3.a) Micrografie SEM a probei $Zr_{75}Er_{25}$, $T_{sinterizare}$ 1150°C, mărire 2000X, modul BSE; b) Micrografie SEM a probei $Zr_{75}Er_{25}$, $T_{sinterizare}$ 1200°C, mărire 2000X, modul BSE; c) Micrografie SEM a probei $Zr_{75}Er_{25}$, $T_{sinterizare}$ 1250°C, mărire 2000X, modul BSE

Comparativ, creșterea temperaturii de sinterizare promovează o difuzie atomică sporită, o densificare progresivă, eliminarea porilor, legătura între particule îmbunătățită, redistribuirea fazelor și creșterea granulelor în sistemul $Zr_{75}Er_{25}$. Proba sinterizată la temperatura de 1250°C demonstrează cea mai consolidată microstructură, indicând faptul că temperaturile de sinterizare mai ridicate îmbunătățesc semnificativ integritatea structurală și omogenitatea probelor.

Lotul de probe de $Zr_{50}Er_{50}$ a fost analizat morfologic prin microscopie electronică, folosind microscopul electronic cu scanare de electroni. Micrografiile SEM ale probelor de $Zr_{50}Er_{50}$, obținute la mărirea 500X, folosind un modul SE și BSE, arată că o temperatură ridicată de sinterizare conduc la îmbunătățirea microstructurală a probelor. În figura 4 sunt prezentate micrografiile probelor sinterizate de $Zr_{50}Er_{50}$, elaborate prin metalurgia pulberilor, obținute la mărirea 2000X, folosind un modul BSE.

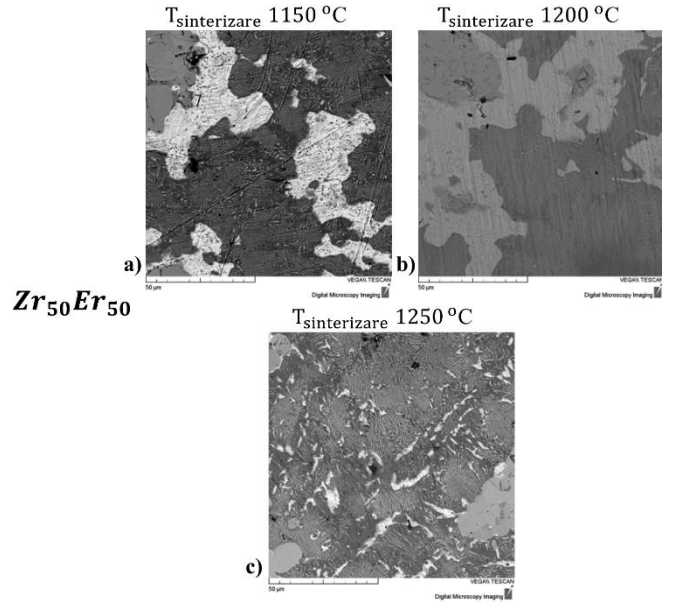


Figura 4.a) Micrografie SEM a probei $Zr_{50}Er_{50}$, sinterizată la 1150°C, mărire 2000X, BSE; b) Micrografie SEM a probei $Zr_{50}Er_{50}$, sinterizată la 1200°C, mărire 2000X, BSE; c) Micrografie SEM a probei $Zr_{50}Er_{50}$, sinterizată la 1250°C, mărire 2000X, BSE;

Micrografiile SEM realizate în modul BSE, la mărire de 2000X, pentru probele de $Zr_{50}Er_{50}$, sinterizate la temperaturile de 1150°C, 1200°C și 1250°C, evidențiază în detaliu evoluția microstructurii și omogenizării odată cu creșterea temperaturii de sinterizare.

Prin analizarea colectivă a micrografiilor obținute din analiza lotului de probe $Zr_{25}Er_{75}$, creșterea temperaturii de sinterizare promovează o difuzie atomică sporită, o densificare progresivă, eliminarea porilor, legătura între particule îmbunătățită, redistribuirea fazelor și creșterea granulelor în sistemul $Zr_{25}Er_{75}$. În figura 5 sunt prezentate micrografiile probelor sinterizate de $Zr_{25}Er_{75}$, elaborate prin metalurgia pulberilor, obținute la mărirea 2000X, folosind un modul BSE.

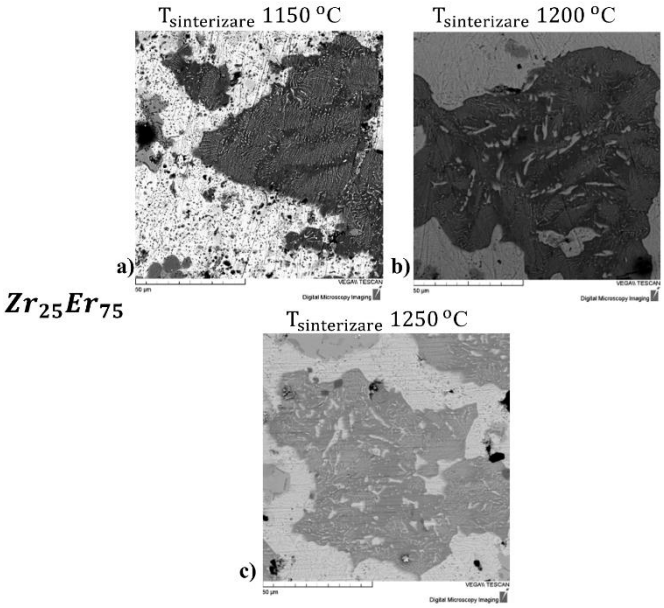


Figura 5.a) Micrografie SEM a probei $Zr_{25}Er_{75}$, sinterizată la 1150°C, mărire 2000X, modul BSE; b) Micrografie SEM a probei $Zr_{25}Er_{75}$, sinterizată la 1200°C, mărire 2000X, modul BSE; c) Micrografie SEM a probei $Zr_{25}Er_{75}$, sinterizată la 1250°C, mărire 2000X, modul BSE

Comparativ, proba sinterizată la temperatura de 1250°C demonstrează cea mai consolidată microstructură, indicând faptul că temperatura de sinterizare mai ridicată îmbunătățește semnificativ integritatea structurală și omogenitatea probelor.

4.5.4. Analiza elementală a probelor Zr_x-Er_{1-x}

Analiza elementală calitativă realizată asupra lotului de probe $Zr_{75}Er_{25}$ confirmă faptul că temperatura de sinterizare de 1250°C favorizează densificarea compactelor și o sinterizare avansată a acestora, prin interdifuzia elementelor de Zr și Er și formarea de legături chimice între ele la această temperatură.

Analiza elementală cantitativă a probelor a indicat o ușoară diferență între concentrațiile inițiale de elemente de Zr și Er, determinate prin cântărire, și concentrațiile determinate prin EDS. Aceste diferențe sunt asociate cu influența oxigenului asupra compozițiilor probelor.

Prin analiza comparativă a caracterizării elementale calitative realizate pe probele sinterizate cu conținut de $Zr_{50}Er_{50}$, se observă că pe măsură ce este mărită temperatura de sinterizare, interdifuzia elementelor de Zr și Er este mai avansată, fapt ce indică o aliere îmbunătățită a elementelor pe măsură ce temperatura de sinterizare crește.

Analiză elementală calitativă a lotului ce conține probe sinterizate de compoziție $Zr_{25}Er_{75}$, a validat prezența concomitentă a elementelor primare de Zr și Er, fapt ce indică formarea de legături chimice dintre cele două elemente, în urma tratamentelor termice efectuate.

4.5.5. Analiza structurală prin difracție de radiații X

Compuși chimici regăsiți prin XRD în probele sinterizate de $Zr_{75}Er_{25}$, elaborate prin tratament termic la temperaturile de 1150°C, 1200°C și 1250°C, validează analizele SEM-EDS,

și confirmă formarea de legături chimice între atomii de Zr și Er, sub forma soluției solide $Er_{0,15}Zr_{0,85}$, aceste soluții solide formate prin tratamente termice fiind identificate și în micrografiile SEM, în zonele unde s-a observat amestecul mecanic eutectoid format între elementele de Zr și Er.

Prin analiza de fază calitativă a probelor sinterizate de $Zr_{50}Er_{50}$, se observă o variație de compuși chimici din cauza dependenței difuziei față de temperatura de sinterizare, stabilitatea fazelor și afinitatea elementelor de a forma oxizi. Probele de $Zr_{50}Er_{50}$ au mai multe faze, sub formă de compuși chimici formați între elementele de Zr și Er, elemente pure de Er și Zr, și oxizi de Er și Zr. Formarea compușilor chimici între elementele de Zr și Er, sub forma a mai multe faze: $Er_{0,15}Zr_{0,85}$, $Er_{0,89}Zr_{0,11}$ și ErZr, este datorată difuziei parțiale a elementelor și a limitelor de solubilitate pe care le au elementele.

Conform analizelor de difracție de radiații X, în probele sinterizate de $Zr_{25}Er_{75}$, au fost identificate următoarele faze formate între elementele de Zr și Er: soluție solidă bogată în Zr sub forma compusului chimic $Er_{0,15}Zr_{0,85}$, soluție solidă bogată în Er, sub forma compusului chimic $Er_{0,89}Zr_{0,11}$. Formarea de soluție solidă bogată în Er sub forma fazei $Er_{0,89}Zr_{0,11}$ regăsită în probe, este cauzată de difuzia atomilor de Zr în matricea de Er. Formarea concomitentă a ambelor tipuri de soluții solide sub forma fazelor de $Er_{0,15}Zr_{0,85}$ și $Er_{0,89}Zr_{0,11}$, este cauzată de redistribuția atomică, limita de solubilitate comună a elementelor, temperaturile de sinterizare utilizate permit atomilor unui element să ocupe spațiile rețelei cristaline ale celuilalt element. Deși probele au o concentrație ridicată de Er, formarea de soluție solidă bogată în Zr este datorată regiunilor din probă unde Zr este prezent majoritar.

5. Hidrurarea compactelor sinterizate Zr-Er

5.1. Descrierea modelului experimental de hidrurare

Pentru a testa eficiența probelor elaborate din sistemul binar Zr-Er în domeniul de stocare a hidrogenului, au fost efectuate cercetări experimentale de hidrurare a. Prin această modalitate se urmărește observarea inifluenței compoziționale asupra cantității de hidrogen ce poate fi înmagazinată, dar și modul în care temperatura și compozițiile inițiale influențează interacțiunea acestui gaz cu probele.

Pentru a efectua hidrurarea compactelor sinterizate de Zr_x-Er_{1-x}, unde x=0,25; 0,50 și 0,75, au fost selectate 9 probe ce au un conținut cât mai crescut de compus chimic format între elementele de Zr și Er, pentru a facilita interacțiunea hidrogenului cu acest tip de material.

Pentru a efectua un studiu comparativ asupra modalității de hidrurare a probelor din sistemul Zr-Er, au fost selectate trei temperaturi distincte pentru a efectua tratamentele de hidrurare, respectiv 300ºC, 500ºC și 700ºC.

5.2. Hidrurarea compactelor din sistemul Zr-Er

Etapele parcurse pentru efectuarea tratamentelor de hidrurare a probelor sunt următoarele:

1. **Plasarea compactelor** dintr-un lot în trei creuzete identice, fabricate din alumină, ce se regăsesc pe suportul plan orizontal din interiorul incintei cuptorului;
2. Inițierea **procesului de vidare**, pentru a elimina orice posibile impurități existente în incinta cuptorului. În momentul în care presiunea din incinta cuptorului a ajuns la valoarea de $2*10^{-2}$ bar, procesul de vidare se consideră finalizat;
3. **Alimentarea cuptorului cu heliu**, pentru a proteja probele de interacțiunea cu oxigenul, în timpul evoluției termice;
4. **Încălzirea cuptorului**, prin alimentarea rezistenței de W, conform diagramei termice aferente fiecărui tratament, temperaturile din incinta cuptorului fiind înregistrate în unitatea de proces folosind un termocuplu de tip K;
5. În momentul în care temperatura din incinta cuptorului ajunge la valoarea necesară efectuării tratamentului de hidrurare, concomitent se oprește alimentarea cu He și se pornește **alimentarea cu H_2** a incintei cuptorului;

6. Se menține o presiune de H_2 de 1,1 bar timp de 60 de minute, pentru a finaliza etapa propriu-zisă de **hidrurare;**
7. Se oprește alimentarea cu hidrogen și se inițiază **alimentarea cu heliu** a incintei cuptorului, până în momentul în care temperatura din incintă ajunge la temperatura camerei; descreșterea temperaturii din cuptor se realizează prin răcire liberă;
8. În etapa finală, se oprește alimentarea cu heliu, se repetă procesul de vidare a incintei cuptorului, după care aceasta se deschide, pentru a extrage probele hidrurate.

Pentru fiecare dintre cele trei tratamente de hidrurare se parcurg aceleași etape. În figura 6 sunt prezentate probele sinterizate din sistemul Zr-Er, înainte și după hidrurare.

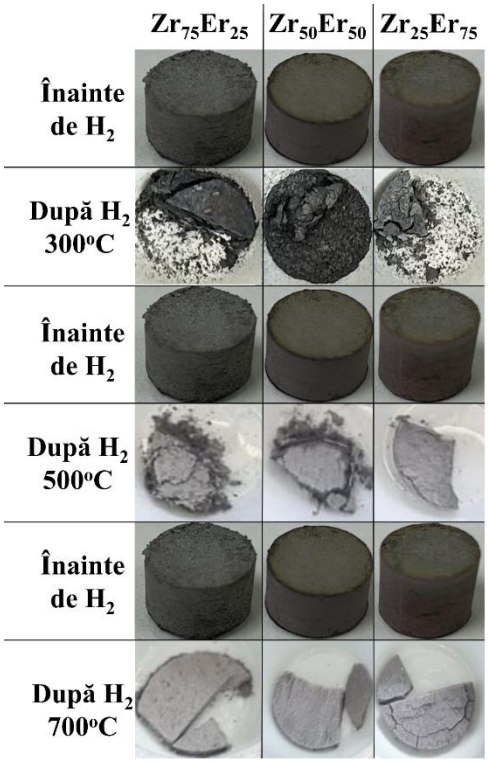


Figura 6. Probele de Zr_x-Er_{1-x}, înainte și după hidrurare

5.3. Analiza hidrurilor din sistemul Zr-Er-H

5.3.1. Caracterizarea interacțiunii dintre Zr-Er-H, 300°C

Prin analiza morfologică a celor trei probe de Zr_x-Er_{1-x}, unde x este 0,25; 0,50 și 0,75, ce au fost hidrurate la temperatura de 300°C, comparativ, s-a constatat că proba cu cel mai mare conținut de zirconiu are compactitatea cel mai puțin afectată de interacțiunea cu hidrogenul, la presiunea de 1,1 bar, iar proba ce și-a pierdut complet forma inițială este cea cu un conținut de $Zr_{50}Er_{50}$.

Conform suprapunerii spectrelor de difracție de radiații X înregistrate prin analiza structurală a probelor hidrurate la 300°C, au fost identificate următoarele faze: hidruri intermetalice formate în cadrul sistemului ternar Zr-Er-H, sub forma compușilor chimici $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,72}$, $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$ și $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,63}$, hidruri metalice formate în cadrul sistemelor binare Zr-H și Er-H, sub forma compușilor chimici ErH_2, ErH_3 și ZrH_2, și impurități oxidice, sub forma compușilor chimici ZrO_2 și Er_2O_3.

Diferitele tipuri de compuși chimici formați între atomii de Zr-Er-H sunt cauzate de compozițiile inițiale ale probelor, astfel că în cazul probei cu un conținut majoritar de zirconiu se identifică compusul chimic $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,72}$, fiind unica probă ce prezintă această fază. În cazul celorlate două probe, cu compoziția inițială de $Zr_{50}Er_{50}$ și $Zr_{25}Er_{75}$, a fost identificată faza de $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,63}$, compus chimic format prin interacțiunea atomilor de hidrogen cu elementele componente ale probelor. Compusul chimic format în cadrul sistemului ternar Zr-Er-H, ce a

fost identificat în cadrul tuturor probelor hidrurate la temperatura de 300°C este de forma $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$. Alte tipuri de hidruri identificate în cadrul probelor sunt hidrurile metalice sub forma fazelor ErH_3, identificată în proba cu compoziția inițială de $Zr_{75}Er_{25}$, ZrH_2.

5.3.2. Caracterizarea interacțiunii dintre Zr-Er-H, 500°C

Din micrografiile obținute prin analiza probelor hidrurate la 500 °C, proba de compoziție $Zr_{75}Er_{25}$ a prezentat cea mai pronunțată reconfigurare morfologică, aceasta dezagregându-se în particule distincte, spre deosebire de celelalte două probe, care au manifestat doar fisurări superficiale generate de interacțiunea cu H_2, fără a-și converti integral morfologia în pulberi. Toate aceste transformări sunt determinate de mecanismul de interacțiune dintre H_2 și suprafața exterioară a materialului, aceasta reprezentând zona primară de contact, urmată de interacția moleculelor de H_2 cu atomii de Zr și Er, prin fenomenul de dizolvare a H_2 în rețeaua metalică, reacție cu caracter endoterm. Reconfigurările de formă și volum identificate în cazul probelor hidrurate sunt generate de modalitatea specifică de difuzie și acomodare a H_2 în rețeaua cristalină, moleculele de H_2 având tendința de a ocupa spațiile interstițiale cu volum redus, fapt ce induce deformări structurale și modificări volumetrice ale probelor [23].

Conform suprapunerii spectrelor de difracție de radiații X înregistrate prin analiza structurală a probelor hidrurate la 500°C, au fost identificate următoarele faze: hidruri formate în cadrul sistemului ternar Zr-Er-H, sub forma compușilor chimici $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,72}$, $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$ și $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,63}$, hidruri formate în cadrul sistemelor binare Zr-H și Er-H, sub forma compușilor chimici ErH_2, ErH_3 și $ZrH_{1,801}$ și ZrH_2, și impurități oxidice, sub forma compușilor chimici ZrO_2 și Er_2O_3. Diferitele tipuri de compuși chimici formați între atomii de Zr-Er-H sunt cauzate de compozițiile inițiale ale probelor, astfel că în cazul probei cu un conținut majoritar de zirconiu se identifică compusul chimic $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,72}$, fiind unica probă ce prezintă această fază. În cazul celorlate două probe, cu compoziția inițială de $Zr_{50}Er_{50}$ și $Zr_{25}Er_{75}$, a fost identificată faza de $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,63}$, compus chimic format prin interacțiunea atomilor de hidrogen cu elementele componente ale probelor. Compusul chimic format în cadrul sistemului ternar Zr-Er-H, ce a fost identificat în cadrul tuturor probelor hidrurate la temperatura de 500°C este de forma $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$. Alte tipuri de hidruri identificate în cadrul probelor sunt hidrurile metalice sub forma fazelor ErH_3 și ZrH_2, identificate în probele cu compozițiile inițiale de $Zr_{75}Er_{25}$ și $Zr_{50}Er_{50}$, iar ultima probă cu conținut majoritar de erbiu prezintă hidruri sub forma compușilor chimici ErH_2 și $ZrH_{1,801}$.

5.3.3. Caracterizarea interacțiunii dintre Zr-Er-H, 700°C

În urma analizelor morfologice realizate asupra probelor hidrurate la 700 °C, se constată că acestea își conservă configurația geometrică inițială, în contrast cu probele tratate la temperaturi inferioare, unde au fost evidențiate modificări morfologice semnificative. Interacțiunea dintre H_2 și suprafața probelor, la 700°C, a generat însă apariția unor fisuri superficiale similare la toate cele trei probe. Aceste transformări sunt atribuite fenomenelor de adsorbție, difuzie și integrare interstițială a H_2 cu suprafața exterioară a probei, aceasta reprezentând frontul primar de reacție, urmat de procesele de dizolvare și asimilare a H_2 în rețeaua metalică de Zr și Er.

Conform analizelor de fază calitativă efectuate asupra probelor hidrurate la temperatura de 700°C, în compoziția acestor probe au fost identificate următoarele faze: proba hidrurată de $Zr_{75}Er_{25}$ prezintă hidruri formate din sistemul ternar Zr-Er-H, sub forma compușilor chimici $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$ și $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,72}$. De asemenea, tot în cazul acestei probe, a fost identificată o altă formă a hidrurilor, formate din sistemele binare Er-H și Zr-H, sub forma fazelor ZrH_2 și ErH_3; impurități oxidice sub forma compusului Er_2O_3. În cazul probei cu compoziție inițală egală de elemente de Zr și Er, singura formă a hidrurii a fost hidrura formată din sistemul binar Er-H, sub forma fazei ErH_3, iar restul compoziției acestei probe este format din impurități

oxidice sub forma compușilor chimici Er_2O_3 și ZrO_2, iar ultimul element regăsit în cadrul acestei probe este soluția solidă bogată în erbiu, sub forma fazei $Er_{0,89}Zr_{0,11}$. Pentru proba cu compoziție inițială de $Zr_{25}Er_{75}$, hidrurată la 700°C, au fost identificate hidruri din sistemul ternar Zr-Er-H, sub forma fazelor $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$ și $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,72}$, dar a fost identificată și hidrură metalică din sistemul binar Er-H, sub forma compusului chimic ErH_3.

6. Studii privind descompunerea hidrurilor intermetalice Zr-Er-H

6.1. Dehidrurarea materialelor din sistemul ternar Zr-Er-H

Pentru a studia temperatura și timpul de dehidrurare a materialelor din sistemul ternar Zr-Er-H, dar și pentru a valida capacitatea acestor materiale de a elibera H_2, probele hidrurate de Zr_x-Er_{1-x} au fost dehidrurate în mediu de vid, cu scopul de a identifica temperatura la care hidrurile intermetalice din sistemul ternar menționat eliberează H_2, prin monitorizarea evoluției presiunilor din incinta cuptorului termic.

Pentru efectuarea tratamentului de dehidrurare a probelor din sistemul ternar Zr-Er-H, au fost selectate probele ce au un conținut cât mai crescut de compuși chimici, sub forma hidrurilor ternare de tipul $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$, $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,72}$ și $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,63}$, dar și un conținut cât mai redus de impurități oxidice.

Conform rezultatelor obținute, la temperatura de 300°C, hidrurile intermetalice încep să se descompună printr-o etapă lentă de dehidrurare. În momentul în care temperatura din cuptor atinge valoarea de aproximativ 600°C, evoluția pozitivă a presiunii este mai accelerată, acest lucru sugerând că intensitatea desorbției hidrurii ternare de Zr_x-Er_{1-x}-H este maximă, după care se observă o creștere a presiuni din incinta cuptorului în intervalul termic 750-820°C, pe o perioadă de 10 minute, urmată de o creștere în timp a presiunii din incinta cuptorului termic, cu o viteză de $1*10^{-4}$ bar/oră, creștere ce poate indica stabilitatea presiunii și încheierea etapei de dehidrurare a probelor.

6.2. Analiza structurală prin XRD a probelor dehidrurate de Zr-Er-H

Pentru a valida descompunerea hidrurilor intermetalice din sistemul ternar Zr-Er-H, probele dehidrurate au fost analizate structural prin difracție de radiații X, pentru a identifica fazele formate în urma tratamentului termic de dehidrurare.

Conform rezultatelor obținute prin analiza de fază calitativă a probelor dehidrurate de Zr_x-Er_{1-x}, unde x este 0,25; 0,50 și 0,75, fazele identificate în probele analizate confirmă dehidrurarea completă a hidrurilor intermetalice din sistemul ternar Zr-Er-H, fazele de hidruri intermetalice fiind înlocuite de compuși oxidici.

6.3. Studii termogravimetrice ale sistemului ternar Zr-Er-H

Analizele termogravimetrice (TGA) sunt o analiză termică fundamentală utilizată pentru a identifica modificările de masă a materialelor, în funcție de temperatură și/sau timp, în atmosferă controlată. Acest tip de analiză este utilizată pentru a determina stabilitatea termică a materialelor și mecanismele reacțiilor ce apar la anumite temperaturi [24].

Conform curbei obținute în urma analizei termogravimetrice, efectuată în atmosferă de Ar, realizată pe proba de Zr_{75}-Er_{25}-H, se observă unele zone cu variații neglijabile de masă până la temperatura de 350°C, indicând o stabilitate termică ridicată a fazelor de hidrură. Primul stadiu de dehidrurare este sesizabil în intervalul termic 350-450°C. Pierderile semnificative de masă încep de la temperatura de 525°C și continuă până la 850°C, corespunzând unei desorbții progresive a hidrogenului. Absența unor etape instante în reacția de dehidrurare indică un proces gradual.

Conform evoluției masice a probei de Zr_{50}-Er_{50}-H, în funcție de temperatură, se observă că pe intervalul de temperatură 22-250°C proba este stabilă, după care există o scădere a masei în intervalul termic 250-280°C, fiind prima etapă de dehidrurare, iar cel de al doilea stagiu de descompunere a hidrurilor intermetalice a fost identificat în intervalul termic 350-400°C. Pe intervalul de temperatură 600-850°C se observă o scădere continuă a masei, de până la 0,5%, pe o perioadă de timp de aproximativ 650 de secunde, fapt ce indică un stadiu incipient al dehidrurării.

Evoluția termică a probei de Zr_{25}-Er_{75}-H, în funcție de temperatură sugerează o primă etapă de scădere masică în intervalul termic 250-390°C. Cea de a doua zonă unde au fost înregistrate scăderi masice, respectiv între temperaturile de 525-670ºC.

Pentru a identifica concret intervalele termice în care probele de Zr_x-Er_{1-x}-H eliberează hidrogen, dar și pentru a observa intensitatea etapelor de dehidrurare, a fost determinată derivata analizelor termogravimetrice (DTG). Comparativ, din curbele DTG, se constată că, pe măsură ce cantitatea de Er crește, temperaturile de dehidrurare scad, desorbția moleculelor de H_2 fiind realizată la temperaturi mai scăzute. Acest fapt este cauzat de concentrația tot mai ridicată de soluție solidă bogată în Er, sub forma compusului chimic $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$, care, presupunând că are un comportament similiar al dehidrurării ca și hidrura de erbiu, eliberează molecule de H_2 la o temperatură mai mică față de hidrura de zirconiu.

7. Evaluarea eficacității compactelor de Zr-Er, utilizate în stocarea hidrogenului

Rezultatele experimentale obținute în urma tratamentelor de hidrurare aplicate compactelor sinterizate din sistemul Zr–Er evidențiază o dependență clară între compoziția materialului, temperatura de tratament și capacitatea de stocare a hidrogenului.

Conform rezultatelor obținute în cadrul lucrărilor de cercetare experimentală desfășurate în cadrul prezentei lucrări, materialele din sistemul ternar Zr-Er-H au prezentat următoarele avantaje:

- **formarea hidrurilor intermetalice** a fost realizată începând de la o temperatură de 300°C, cu o puritate a hidrurilor metalice sub forma a diverși compuși chimici de peste 90% masice;
- **presiune scăzută** de formare a hidrurilor din sistemul ternar Zr-Er-H, hidrurile analizate în cercetările experimentale efectuate au fost formate la o presiune a hidrogenului de 1,1 bar, acest fapt oferă un avantaj considerabil privind siguranța de operare;
- **capacitatea gravimetrică** de stocare a hidrogenului cuprinsă între 1-1,6% masice, deși sistemele analizate prezintă o capacitate gravimetrică redusă de stocare a hidrogenului, acestea sunt comparabile cu alte sisteme similare de stocare a hidrogenului, respectiv hidrurile intermetalice, care prezintă o capacitate gravimetrică de stocare a hidrogenului cuprinsă între 1-3% masice [25];
- **capacitatea volumetrică** a hidrurilor din sistemul Zr_x-Er_{1-x}-H, unde x este 0,25; 0,50 și 0,75, s-a dovedit a fi cuprinsă între 0,0852 kg H_2/L și 0,12 kg H_2/L;
- **capacitate reversibilă**, conform studiilor experimentale efectuate hidrurile din sistemul Zr_x-Er_{1-x}-H, unde x este 0,25; 0,50 și 0,75, au prezentat etapa de desorbție începând de la temperatura de 250°C;
- **stabilitate termică**, hidrurile intermetalice analizate au arătat o stabilitate masică la temperaturi de până la 250°C, ceea ce oferă siguranță în utilizare.

În ansamblu, rezultatele obținute demonstrează că:

- hidrurile din sistemul Zr–Er–H prezintă un comportament de dehidrurare etapizat;
- stabilitatea termică crește odată cu conținutul de zirconiu;
- materialele bogate în Er favorizează desorbția hidrogenului la temperaturi mai scăzute;
- procesele de oxidare reprezintă un factor limitativ major în evaluarea reversibilității ciclurilor hidrurare–dehidrurare.

PARTEA A III-A. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PROPRII ȘI PERSPECTIVE

Cererea de hidrogen, ce poate înlocui sursele convenționale de energie (cărbune, petrol, gaze naturale, etc.), este din ce în ce mai mare în ultimul timp, la nivel global. Cercetători din întreaga lume caută soluții optime pentru sisteme de transportare și stocare, care să răspundă cerințelor din domeniile de utilizare a H_2.

Prezenta teză de doctorat a avut ca obiectiv principal elaborarea și caracterizarea materialelor din sistemul Zr–Er, obținute prin metalurgia pulberilor, precum și evaluarea comportamentului acestora în procesele de hidrurare și dehidrurare, în vederea aprecierii potențialului lor pentru aplicații de stocare a hidrogenului.

În prima etapă, au fost elaborate compacte sinterizate de tip $Zr_x–Er_{1-x}$, cu compozițiile $Zr_{75}Er_{25}$, $Zr_{50}Er_{50}$ și $Zr_{25}Er_{75}$ prin utilizarea precursorilor hidrurați ZrH_2 și ErH_3. Tratamentele de sinterizare au fost realizate la temperaturile de 1150°C, 1200°C și 1250°C, obținându-se nouă probe compacte, analizate geometric, rugozimetric, au fost caracterizate morfologic prin microscopie electronică cu scanare de electroni, analizate elemental calitativ și cantitativ, și au fost analizate structural prin difracție de radiații X.

Analizele geometrice au evidențiat o pierdere masică medie de aproximativ 2%, atribuită descompunerii precursorilor hidrurați și eliminării hidrogenului în timpul sinterizării. Prin măsurătorile geometrice efectuate asupra probelor, acestea au prezentat micșorarea în diametru și înălțime, aceste diferențe fiind cauzate de densificarea probelor și de mecanismele de sinterizare suferite de probe, fiind mai accentuate pentru probele elaborate la 1200°C și 1250°C. De asemenea, densitatea probelor a crescut odată cu temperatura de sinterizare, toate materialele elaborate atingând valori de peste 89% din densitatea teoretică. Aceste rezultate confirmă eficiența procesului de sinterizare și formarea unor compacte consolidate.

Prin determinarea densităților probelor s-a constatat că materialele sinterizate sunt influențate de modul în care elementele componente ale probelor difuzează în timpul tratamentelor termice. Un alt factor ce influențează densitatea experimentală a probelor este componența probelor, astfel că probele ce au un conținut mai mare de zirconiu, au o densitate mai mare decât celelalte probe.

Prin studierea porozității deschise a probelor, s-a constatat că temperatura de sinterizare afectează valorile porilor existenți pe suprafața probelor. Un alt parametru ce influențează porozitatea probelor este conținutul de zirconiu, constatându-se că probele cu un conținut mai mare de zirconiu tind să aibă o porozitate mai ridicată decât celelalte probe.

Analizele rugozimetrice au evidențiat creșterea rugozității odată cu temperatura de sinterizare și cu majorarea conținutului de zirconiu. Această evoluție poate fi corelată cu modificările microstructurale produse în timpul tratamentului termic, precum și cu formarea fazelor intermetalice și cu reorganizarea locală a suprafeței.

Caracterizarea morfologică a evidențiat o structură eterogenă, specifică materialelor obținute prin metalurgia pulberilor. În majoritatea probelor au fost identificate zone asociate unui amestec mecanic eutectoid, rezultat prin interacțiunea dintre Zr și Er în timpul tratamentului termic.

Analizele EDS au confirmat prezența elementelor principale Zr și Er, alături de oxigen și de impurități precum Fe și W. Diferențele dintre compozițiile teoretice și cele determinate experimental au fost atribuite oxidării parțiale și neomogenităților locale specifice materialelor sinterizate. Prezența simultană a zirconului și erbiului în aceleași zone analizate confirmă interacțiunea dintre cele două elemente și formarea unor legături interatomice.

În urma analizelor structurale prin difracție de radiații X a materialelor sinterizate de Zr-Er s-a constatat că în toate probele se regăsește aliaj format între elementele de zirconiu și erbiu, sub diferite forme ale fazelor (ErZr, $Er_{0,15}Zr_{0,85}$ și $Er_{0,89}Zr_{0,11}$), modalitatea de formare a fazelor fiind influențată de conținutul de erbiu, probele ce au un conținut de erbiu de 75%

masice, tind să formeze soluție solidă bogată în erbiu, sub forma fazei $Er_{0,89}Zr_{0,11}$. În toate probele a fost găsită soluția solidă bogată în zirconiu, sub forma fazei $Er_{0,15}Zr_{0,85}$, iar compusul chimic de tipul ErZr a fost găsit numai în probele de $Zr_{50}Er_{50}$. A fost observat că pe măsură ce concentrația de zirconiu este mai ridicată, cu atât soluția solidă $Er_{0,15}Zr_{0,85}$ este mai prezentă în probe. De asemenea, s-a constatat că, utilizarea unei temperaturi superioare de sinterizare influențează pozitiv gradul de formare a compușilor chimici dintre Zr și Er. Temperatura de 1250°C a favorizat formarea unei cantități mai ridicate de faze intermetalice.

În etapa de hidrurare, probele sinterizate au fost tratate în atmosferă de hidrogen la 300°C, 500°C și 700°C, la presiunea de 1,1 bar, timp de 60 de minute. În cadrul activităților experimentale de hidrurare a materialelor pe bază de Zr-Er, prin analizele post-hidrurare, s-a constatat că probele au avut o creștere masică cuprinsă între 2,38%-6,55% masice. Procentele de creștere masică identificate pot fi influențate și de oxigen, prin interacțiunea probelor cu atmosfera.

Din punct de vedere morfologic, hidrurarea a produs modificări semnificative ale suprafeței și ale integrității compactelor. La 300°C, proba $Zr_{50}Er_{50}$ și-a pierdut complet forma compactă, în timp ce proba $Zr_{75}Er_{25}$ a fost mai puțin afectată. La 500°C, proba $Zr_{75}Er_{25}$ a prezentat cea mai accentuată fragmentare. La 700°C, probele și-au păstrat forma geometrică, dar au dezvoltat macrofisuri superficiale. Aceste modificări sunt asociate cu expansiunea rețelei cristaline, cu tensiunile generate de absorbția hidrogenului și cu fragilizarea specifică formării hidrurilor metalice.

La 300ºC, toate probele hidrurate au prezentat hidruri intermetalice din sistemul ternar Zr-Er-H.

La 500°C, comportamentul probelor a fost dependent de compoziție. Proba $Zr_{75}Er_{25}$ a prezentat o cantitate importantă de ZrH_2, în timp ce proba $Zr_{25}Er_{75}$ a favorizat formarea fazei $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$ și a hidrurilor bogate în erbiu.

La 700°C s-a observat reducerea conținutului de hidruri ternare și creșterea proporției de oxizi, în special în cazul probei $Zr_{50}Er_{50}$. Acest comportament indică faptul că temperaturile ridicate pot limita formarea hidrurilor stabile și pot favoriza oxidarea.

Studiul dehidrurării a fost realizat pe probele hidrurate la 300°C, acestea fiind selectate datorită conținutului ridicat de hidruri ternare și nivelului mai redus de impurități. Analiza termică a procesului de dehidrurare în vid, până la 800°C, a evidențiat trei etape distincte de eliberare a hidrogenului: o etapă inițială lentă începând din jurul temperaturii de 300°C, o etapă intensă în intervalul 600–700°C și o etapă finală până la aproximativ 820°C. Aceste rezultate confirmă caracterul etapizat al procesului de desorbție.

Analizele XRD efectuate după dehidrurare au confirmat dispariția fazelor de hidrură și formarea predominantă a oxizilor ZrO_2 și Er_2O_3. Această transformare confirmă eliberarea hidrogenului din rețeaua cristalină, dar evidențiază totodată sensibilitatea materialelor de Zr–Er la oxidare după dehidrurare. Prezența compușilor oxidici este explicată prin afinitatea ridicată a Zr și Er față de oxigen, precum și prin expunerea probelor la atmosferă după tratamentul termic.

Analizele termogravimetrice efectuate în atmosferă inertă de argon au permis identificarea intervalelor de desorbție a hidrogenului pentru probele $Zr_{75}Er_{25}H$, $Zr_{50}Er_{50}H$ și $Zr_{25}Er_{75}H$. Probele bogate în zirconiu au prezentat o stabilitate termică mai ridicată, cu etape de desorbție dominante la temperaturi de peste 500°C. În schimb, probele bogate în erbiu au prezentat procese de dehidrurare la temperaturi mai scăzute, în intervalul 250–300°C, ceea ce indică influența majoră a erbiului asupra reducerii temperaturii de eliberare a hidrogenului.

Curbele DTG au confirmat caracterul etapizat al desorbției. Pentru proba $Zr_{75}Er_{25}H$, cele mai importante procese de desorbție au fost identificate în intervalele 500–570°C, 600–650°C și 770–790°C. Pentru proba $Zr_{50}Er_{50}H$, maximele principale au fost localizate în intervalele 470–570°C, 620–660°C și 770–790°C. Pentru proba $Zr_{25}Er_{75}H$, vârfurile de desorbție au fost deplasate spre temperaturi mai scăzute, respectiv 250–300°C, 500–550°C și 600–650°C. Astfel,

se poate concluziona că majorarea conținutului de erbiu reduce temperatura caracteristică de desorbție a hidrogenului.

În ansamblu, rezultatele obținute demonstrează că materialele din sistemul Zr–Er elaborate prin metalurgia pulberilor prezintă capacitate de formare a hidrurilor și pot participa la procese reversibile de absorbție și desorbție a hidrogenului. Dintre compozițiile analizate, $Zr_{75}Er_{25}$ a evidențiat cel mai bun comportament din punct de vedere al absorbției hidrogenului și al formării hidrurilor ternare. Totuși, oxidarea post-dehidrurare reprezintă un factor limitativ important, care trebuie controlat prin optimizarea atmosferei de lucru, manipularea probelor în mediu inert și reducerea expunerii la oxigen.

Prin urmare, cercetările realizate confirmă potențialul sistemului Zr–Er pentru dezvoltarea unor materiale destinate stocării hidrogenului, evidențiind totodată necesitatea optimizării parametrilor de sinterizare, hidrurare și dehidrurare pentru îmbunătățirea stabilității structurale, a reversibilității și a rezistenței la oxidare.

Contribuțiile personale aduse prin studiile experimentale desfășurate în cadrul prezentei teze doctorale cuprind:

- întocmirea modelului experimental privind elaborarea materialelor din sistemul Zr-Er, prin metalurgia pulberilor;
- elaborarea hidrurilor metalice de zirconiu și erbiu;
- efectuarea și interpretarea de analize morfologice și structurale a hidrurilor metalice binare;
- fabricarea materialelor din sistemul binar Er-Zr, prin metalurgia pulberilor;
- analiza și interpretarea rezultatelor prin diferite metode de caracterizare;
- studiu despre influențele termice asupra hidrurării materialelor sinterizate de Zr-Er;
- studiu privind capacitatea de desorbție a hidrurilor intermetalice Zr-Er-H.

Studiile de cercetare experimentală desfășurate în prezenta lucrare au demonstrat eficiența obținerii de compacte din sistemul binar Zr-Er, de diferite compoziții, prin metalurgia pulberilor, pornind de la materii prime de zirconiu și erbiu.

Capacitatea de stocare a hidrogenului în materiale pe bază de Zr-Er, de diferite compoziții, a fost verificată prin testele de hidrurare a probelor la temperaturi diferite și tratamentul de dehidrurare și analizele termogravimetrice ale probelor de Zr_x-Er_{1-x}-H, unde x este 0,25; 0,50 și 0,75, obținute prin hidrurare la temperatura de 300°C, au confirmat capacitatea probelor de a elibera hidrogen, în anumite condiții (temperatură, timp).

Contribuțiile științifice originale oferite prin cercetările experimentale desfășurate în cadrul prezentei teze de doctorat cuprind contribuții asupra condițiilor de formare a hidrurii de erbiu, sub forma fazei ErH_3 [26], elaborarea materialelor din sistemul binar Zr-Er, prin metalurgia pulberilor, pornind de la materii prime de Zr și Er, obținându-se compacte omogene, uniforme, cu densitate ridicată, microstructură uniformă, porozitate scăzută și un conținut de compuși chimici formați între elementele de Zr-Er, de peste 85% masice [21], [27], contribuții privind modelul experimental de hidrurare/dehidrurare a materialelor din sistemul Zr-Er și evaluarea proprietăților gravimetrice și volumetrice a hidrurilor din sistemul ternar Zr-Er-H. Sistemul Zr–Er oferă un compromis între capacitatea ridicată de absorbție (specifică Zr) și temperaturi reduse de desorbție (induse de Er), ceea ce îl recomandă pentru aplicații unde ciclurile termice moderate sunt esențiale.

Prin lucrările de cercetare doctorală efectuate au fost identificate noi modalități de elaborare a materialelor din sistemul Zr-Er, au fost colectate și interpretate noi date privind modalitatea de formare a hidrurilor intermetalice din sistemul ternar Zr-Er-H, dar și date importante privind desorbția H_2 din aceste hidruri intermetalice.

Prezenta teză de doctorat aduce contribuții originale semnificative în domeniul materialelor pentru stocarea hidrogenului, prin dezvoltarea și investigarea sistematică a sistemului Zr–Er, un sistem insuficient explorat în literatura de specialitate în contextul formării de hidruri ternare.

O contribuție majoră constă în **proiectarea și elaborarea controlată a materialelor Zr_x–Er_{1-x} prin metalurgia pulberilor, utilizând precursori hidrurați (ZrH_2 și ErH_3)**, abordare care permite simultan sinteza, dehidrurarea și activarea materialului pentru procese de interacțiune cu hidrogenul. Această strategie tehnologică reprezintă un element de noutate în raport cu metodele convenționale utilizate pentru sisteme similare.

Pentru prima dată în cadrul acestei lucrări, a fost realizat un **studiu sistematic și corelativ asupra influenței parametrilor de sinterizare (1150–1250°C) asupra densificării, porozității și formării fazelor intermetalice în sistemul Zr–Er**, evidențiindu-se relațiile directe dintre temperatură, microstructură și proprietățile funcționale ale materialului.

Un rezultat original deosebit îl constituie **identificarea și caracterizarea experimentală a compușilor chimici din sistemul Zr–Er (ErZr, $Er_{0,15}Zr_{0,85}$, $Er_{0,89}Zr_{0,11}$) și stabilirea condițiilor de formare a acestora**, în funcție de compoziție și regim termic. Aceste rezultate completează și extind datele existente în literatura de specialitate pentru sistemele bazate pe zirconiu și pământuri rare.

Contribuția centrală a tezei constă în **demonstrarea experimentală a capacității sistemului Zr–Er de a forma hidruri ternare stabile**, aspect insuficient documentat anterior. Au fost identificate și validate faze de tip:

- $Er_{0,95}Zr_{0,05}H_{1,96}$;
- $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,72}$;
- $Er_{0,06}Zr_{0,94}H_{1,63}$.

Aceste rezultate reprezintă o contribuție originală în domeniul sistemelor ternare Zr–RE–H (RE = pământuri rare).

În mod explicit, s-a demonstrat că:

- **compozițiile bogate în zirconiu ($Zr_{75}Er_{25}$) maximizează capacitatea de absorbție a hidrogenului**;
- **compozițiile bogate în erbiu reduc temperaturile de desorbție**, facilitând eliberarea hidrogenului;
- **temperatura de hidrurare controlează mecanismul de formare a hidrurilor (ternare vs. binare)**.

Un aport original important îl reprezintă **corelarea directă între compoziție – microstructură – comportament la hidrurare**, ceea ce permite definirea unor criterii de optimizare pentru materiale destinate stocării hidrogenului.

Prin analiza morfologică, teza aduce contribuții prin **evidențierea mecanismului de degradare structurală indusă de hidrogen**, demonstrând că:

- formarea hidrurilor generează tensiuni interne semnificative;
- aceste tensiuni conduc la apariția macro- și microfisurilor;
- fragilizarea materialului este dependentă de compoziție și temperatură.

În ceea ce privește procesele inverse, o contribuție relevantă o constituie **determinarea experimentală a mecanismului de dehidrurare a materialelor Zr–Er–H**, fiind identificate clar:

- intervalele caracteristice de desorbție (≈250°C – 820°C);
- existența unui proces etapizat;
- influența compoziției asupra cineticii de eliberare a hidrogenului.

Prin utilizarea combinată a analizelor TGA și DTG, s-a demonstrat, în mod original, că:

- **creșterea conținutului de Er conduce la scăderea temperaturilor de desorbție**;
- **procesele de dehidrurare sunt controlate de tipul fazelor hidrurate formate anterior**;
- **hidrurile ternare prezintă comportament diferit față de hidrurile binare clasice**.

Un alt rezultat important îl reprezintă **evidențierea limitărilor sistemului Zr–Er**, în special:

- susceptibilitatea ridicată la oxidare după dehidrurare;
- influența oxigenului asupra stabilității fazelor;

- necesitatea controlului strict al atmosferei de lucru.

Prin aceste rezultate, teza nu doar caracterizează un sistem material, ci **propune un model de optimizare compozițională pentru materiale de stocare a hidrogenului**, bazat pe echilibrul între capacitatea de absorbție (Zr) și ușurința de desorbție (Er).
În ansamblu, contribuțiile originale ale lucrării constau în:

- dezvoltarea unui sistem material nou pentru stocarea hidrogenului;
- demonstrarea formării hidrurilor ternare Zr–Er–H;
- stabilirea relațiilor compoziție–structură–proprietăți;
- identificarea mecanismelor de hidrurare și dehidrurare;
- definirea limitărilor și direcțiilor de optimizare.

Prin aceste elemente, teza contribuie la avansul cunoașterii în domeniul materialelor pentru stocarea hidrogenului și deschide perspective pentru dezvoltarea unor sisteme hibride bazate pe zirconiu și pământuri rare.

Direcțiile viitoare de cercetare privind eficiența utilizării materialelor pe bază de Zr-Er, de diferite compoziții, cuprind elaborarea materialelor din sistemul binar Zr-Er, prin metalurgia pulberilor, într-un sistem cu atmosferă inertă controlată, pentru a elimina complet impuritățile oxidice din probele elaborate, analize termodinamice de formarea a hidrurilor metalice din sistemul ternar Zr-Er-H, folosind presiuni mari de H_2 și temperaturi mai scăzute, studii experimentale și teoretice privind ciclicitatea hidrurilor intermetalice din sistemul Zr-Er-H, stabilirea cantităților de H_2 necesare hidrurării materialelor de Zr-Er, la temperatura de 300°C și analize de stabilitate a hidrurilor metalice din sistemul ternar Zr-Er-H, la temperatura camerei, în mediu de aer și de apă, pe perioade îndelungate.

De asemenea, pot fi efectuate studii experimentale de elaborare a aliajelor pe bază de Zr-Er cu adaos de lianți, de exemplu Grafit, ce pot îmbunătății cinetica de hidrurare/dehidrurare a acestor aliaje metalice și facilitează rezistența la oxidare prin contactul materialelor cu aerul sau apa.

LUCRĂRI PUBLICATE

Articole publicate în reviste indexate Web of Science relevante pentru domeniul tezei de doctorat:

1. **Nicolae Tiberiu Ciobanu**, Denis Aurelian Negrea, Mariana Postelnicu, Nina Gabriela Tudorache, Nicolae Valentin Olaru, Aurel David (2024). *„Analysis of sintered Zr_xEr_{1-x} obtained through powder metallurgy”*, Journal of Science and Arts, Vol. 24, Iss. 4, pag. 991-1002, https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-24.4-b06 IF=0,3 (Q4)
2. **Nicolae Tiberiu Ciobanu**, Adriana-Gabriela Șchiopu, Daniela Diaconu, Cătălin Marian Ducu, Mihai Oproescu, Maria Magdalena Dicu, Denis Aurelian Negrea, Sorin Georgian Moga, Mariana Postelnicu, Vasile Radu (2026). *„Morphological and structural characterization of sintered compacts zirconium-erbium obtained by powder metallurgy”*, UPB Sci. Bull., Series B, Vol. 88, Iss. 1, pag. 285-300, IF=0,33 (Q4)

Articole publicate în reviste indexate in Baze de Date Internaționale (BDI) relevante pentru domeniul tezei de doctorat:

1. **Ciobanu Nicolae Tiberiu**, Șchiopu Adriana Gabriela (2023). *„Hydrogen Production and Solid-State Storage: A review”*, The Annals of ”Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle 9, No. 3, https://doi.org/10.35219/mms.2023.3.01

Participarea la conferințe în domeniul tezei de doctorat:

1. **Ciobanu Nicolae Tiberiu**, *„Experimental studies on binary system Er-H”*, 15th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), Iunie 2023, https://doi.org/10.1109/ECAI58194.2023.10194023
2. **Ciobanu Nicolae Tiberiu**, Șchiopu Adriana Gabriela, Mariana Postelnicu, Gabriela Tudorache, Valentin Olaru, Aurel David, *„Experimental Studies of the Binary System Zr-Er”*, NUCLEAR Conference, Mai 2024

Bibliografie

[1] „https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-systems-integration/hydrogen_en," [Interactiv]. [Accesat 10.04.2026].

[2] „https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles," [Accesat 10.04.2026].

[3] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin și F.D. Manchester, „The H-Zr (hydrogen-zirconium) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams,* vol. 11, nr. 4, pp. 385-395, 1990.

[4] N. T. Ciobanu și A. G. Schiopu, „Hydrogen production and solid-state storage: A review," *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle IX,* vol. 3, pp. 5-15, 2023.

[5] G. Arnold și J. Wolf, „Liquid hydrogen for automotive application next generation fuel for FC and ICE vehicles," vol. 40, nr. 6, pp. 221-230, 28 10 2005.

[6] L. Schlapbach și A. Zuttel, „Hydrogen-storage materials for mobile applications," *Nature,* vol. 414, pp. 353-358, 15 November 2001.

[7] Y. Kojima, K. Miyaoka și T. Ichikawa, „Hydrogen Storage Materials, New and Future Developments in Catalysis," în *New and Future Developments in Catalysis*, S. L. Suib, Ed., Elsevier, 2013, pp. 99-136.

[8] A. Keith, C. Zlotea și P. A. Szilagyi, „Perspective of interstitial hydrides of high-entropy alloys for vehicular hydrogen storage," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 52, nr. B, pp. 531-546, 2 January 2024.

[9] B. Gupta Ram, Hydrogen Fuel - Production, transportation and storage, Boca Raton: CRC Press, 2008.

[10] F. Schuth, B. Bogdanovic și M. Felderhoff, „Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage," vol. 20, pp. 2249-2258, 21 September 2004.

[11] R. Kirchheim și A. Pundt., „Hydrogen in Metals," în *Physical Metallurgy*, 5th ed., Elsevier B.V., 2014, pp. 2597-2705.

[12] M. Hirscher, Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2010.

[13] N. Gerard și S. Ono, „Hydride formation and decomposition kinetics," în *Hydrogen in Intermetallic Compounds II. Topics in Applied Physics*, vol. 67, Berlin, Springer-Verlag, 1992, pp. 165-195.

[14] G. Sandrock, „A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view," *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 293-295, pp. 877-888, 1999.

[15] G. Sandrock, P. Goodell, E. Huston și P. Golben, „On the Disproportionation of Intermetallic Hydrides," *Zeitschrift fur Physikalische Chemie,* vol. 164, nr. 2, pp. 1285-1290, 1989.

[16] R. Cohen, K. West și J. Wernick, „Degradation of LaNi5 by temperature-induced cycling," *Journal of the Less Common Metals,* vol. 73, nr. 2, pp. 273-279, 15 September 1980.

[17] R. Bowman, F. Lynch, R. Marmaro, C. Luo, B. Fultz, J. Cantrell și D. Chandra, „Effects of Thermal Cycling on the Physical Properties of VHx," *Zeitschrift fur Physikalische Chemie,* vol. 181, nr. 1-2, pp. 269-273, 1993.

[18] R.N.R. Mulford, „A review of the rare-earth hydrides," AECU 3813, 1958.

[19] G. Narayanan și R. Wang, „An electron microscopy study of the metastable structures in splat-cooled erbium-zirconium alloys," *Journal of Materials Science,* vol. 11, pp. 1667-1679, 1976.

[20] A. Mascaro, C. Toffolom-Masclet, C. Raepsaet, J. Crivello și J. Joubert, „Experimental study and thermodynamic description of the erbium-hydrogen-zirconium ternary system," *Journal of Nuclear Materials,* vol. 456, pp. 7-16, January 2015.

[21] Ciobanu Nicolae Tiberiu, Șchiopu Adriana Gabriela, Diaconu Daniela, Ducu Marian Cătălin, Oproescu Mihai, Dicu Maria Magdalena, Negrea Denis Aurelian, Moga Sorin Georgian, Postelnicu Mariana și Radu Vasile, „Morphological and Structural Characterization of Sintered Compacts Zirconium-Erbium Obtained by Powder Metallurgy," *University POLITEHNICA Bucharest Series B Chemistry and Materials Science,* vol. 88, nr. 1, pp. 285-300, 2026.

[22] https://www.britannica.com/science/zirconium. [Accesat 10.04.2026].

[23] Peisl H., „hydrogen in metals I: Basic Properties," *Springer Berlin heidelberg,* pp. 53-73, 1978.

[24] Michael E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publishers, 2001.

[25] Samir F. Matar, „intermetallic hydrides: A review with ab initio aspects," *Preogress in Solid State Chemistry,* vol. 38, pp. 1-37, 2010.

[26] Ciobanu N.T., „Experimental studies on binary system Er-H," în *ECAI*, Bucharest, 2023.

[27] Ciobanu Nicolae Tiberiu, Negrea Denis Aurelian, Postelnicu Mariana, Nina Gabriela Tudorache, Olaru Nicolae Valentin și David Aurel, „Analysis of Sintered ZrXEr1-X Obtained Through Powder Metallurgy," *Journal of Science and Arts,* vol. 24, nr. 4, pp. 991-1002, 2024.