



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00637**

(22) Data de depozit: **13.08.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2015** BOPI nr. **6/2015**

(41) Data publicării cererii:  
**30.03.2011** BOPI nr. **3/2011**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **LUCACI MARIANA, BD.DINICU GOLESCU  
NR.39, BL.5, SC.2, ET.5, AP.54, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ENESCU ELENA, DRUMUL TABEREI  
NR.64, BL.F 4, SC.5, AP.80, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LUNGU-DODU PAULA, STR.DELTEI  
NR.33, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 1528939 A; CN 101293630 A**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNEI PULBERI  
MECANOCOMPOZITE PENTRU STOCAREA HIDROGENULUI**



# RO 126101 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei pulberi mecanocompozite pentru  
stocarea hidrogenului pe bază de magneziu, din sistemul Mg-Ti-Fe-Ni.

3 Este cunoscut faptul că materialele stocatoare de hidrogen permit stocarea  
hidrogenului în fază solidă, acest mod de stocare reprezentând o alternativă sigură față de  
5 metodele de stocare în fază gazoasă sau lichidă.

Pentru a fi convenabile stocării hidrogenului, materialele metalice trebuie să  
7 îndeplinească următoarele criterii;

- 9 - să formeze hidruri printr-o reacție exotermă și să se descompună endoterm;
- să prezinte o capacitate mare de stocare a hidrogenului (în masă sau în volum);
- să aibă o perioadă scurtă de activare;
- 11 - să prezinte sensibilitate scăzută la otrăvirea cu impurități gazoase;
- desorbția să aibă loc la o temperatură scăzută, pentru a se obține o presiune de  
13 echilibru mai mare de 1 atm;
- să prezinte o cinetică rapidă de reacție;
- 15 - sistemul să fie perfect reversibil;
- preț scăzut al materialului, luând în calcul puritatea acestuia.

17 Este cunoscut faptul că proprietățile fizico-chimice ale materialelor sunt dependente  
de proprietățile structurale ale acestora, cum ar fi: gradul de ordonare al atomilor,  
19 dimensiunile și morfologia cristalitelor, densitatea de defecte și gradul de compactare.  
Creșterea densității de defecte în material și modificările parametrilor rețelei cristaline pot fi  
21 realizate prin utilizarea elementelor de aliere și a alierii mecanice care, prin inducerea unor  
deformații mecanice puternice, produc realizarea unor pulberi mecanocompozite cu  
23 proprietăți de suprafață activate.

Există diferite metode de obținere a materialelor stocatoare de hidrogen, dintre care  
25 cea mai utilizată este procesarea prin procedee de topire.

Dezavantajele soluțiilor cunoscute, bazate pe procedee de topire, sunt următoarele:

- 27 - controlul dificil al compoziției chimice, datorită fenomenelor de segregare a  
componentelor apărute la solidificare;
- 29 - controlul dificil al microstructurii materialului obținut, datorită formării grăunților mari  
și a dendritelor care induc neomogenități chimice în lingou.

31 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea unor parametri fazici  
de procedeu de obținere a unui material stocator de hidrogen, prin alierea mecanică a unui  
33 amestec de pulbere de Mg cu adaos de Ni și alte elemente, care să utilizeze un amestec de  
pulbere relativ ieftin și costuri de aliere mecanică cât mai reduse, fără afectarea capacității  
35 pulberii aliate, obținută, de stocare a hidrogenului.

Procedeul conform invenției de obținere a unei pulberi mecanocompozite pe bază de  
37 magneziu, de producere a unui material stocator de hidrogen, rezolvă această problemă  
tehnică prin aceea că este realizat prin alierea mecanică a pulberilor elementare într-o moară  
39 planetară cu bile, în eter de petrol, urmată de un tratament termic de detensionare și  
recristalizare la  $T = 300 \div 480^{\circ}\text{C}$ , cu o durată de menținere mai mare de 2 h și în atmosferă  
41 de Ar de înaltă puritate. Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor  
menționate, prin aceea că pulberea mecanocompozită conține în procente de greutate: 76%  
43 Mg, 12% Ti, 8% Fe și 4% Ni, elaborarea acesteia fiind realizată prin aliere mecanică, în  
următoarele condiții: bolul morii și corpurile de măcinare sunt confecționate din oțel inox;  
45 raportul de încărcare pulbere-bile este de 1:10; modul de rotire a bolului morii se realizează  
în dublu sens, iar schimbarea sensului de rotire se face din jumătate în jumătate de oră;  
47 turația morii este de: 250...450 rpm, durata de aliere mecanică fiind de 60 he; mediul de  
măcinare umed ales: eter de petrol sau argon de puritate 99,99%, după aliere mecanică,  
49 pulberea mecanocompozită rezultată fiind supusă unui tratament termic la 300...480°C, timp  
de cel puțin 2 h, în atmosferă de argon ultrapur (99,99%) sau vid.

51 Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 53 - posibilitatea obținerii unei pulberi mecanocompozite cu suprafața specifică curpînsă  
în intervalul 7,5...8,5 m<sup>2</sup>/g;

# RO 126101 B1

- procedeul este aplicabil la scară industrială și pentru alte compoziții de material cu proprietăți de stocare a hidrogenului;	1
- folosește procesări facile și utilaje specifice metalurgiei pulberilor.	3
Procedeul este eficient prin folosirea unor materii prime ieftine și prin realizarea unor consumuri energetice reduse.	5
Invenția este prezentată pe larg. În continuare, printr-un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...4, care reprezintă:	7
- fig. 1, fluxul tehnologic pentru realizarea materialelor din sistemul Mg-Ti-Ni-Fe;	
- fig. 2, morfologia materialului, a pulberii mecanocompozite aliată mecanic și tratată termic, identificată prin microscopie electronică;	9
- fig. 3, valori ale proprietăților de stocare a hidrogenului, evidențiate din trasarea curbelor: presiune-conținut de hidrogen absorbit/desorbit la temperatura de constatare;	11
- fig. 4, căldurile de formare ale hidrurilor în sistemul Mg-Ti-Ni-Fe, date de variația de entalpie ( $\Delta H$ ) și variația de entropie ( $\Delta S$ ) corespunzătoare în procesul de formare a hidrurii din metal (solid) și hidrogen (gaz), determinată prin reprezentarea $\ln P_{H_2}$ în funcție de $1/T$ în care $\Delta H$ - panta dreptei, $\Delta S$ - interceptul la origine, valori corespunzătoare transferului unui mol de $H_2$ din faza de gaz în fază solidă.	13
Procedeul conform invenției pornește de la amestecuri de pulberi ale elementelor componente cu compoziția chimică în procente de greutate: 12% Ti, 8% Fe, 4% Ni și în rest - Mg. Realizarea pulberii mecanocompozite se face pe fluxul tehnologic din fig. 1.	15
Materia primă de pornire pentru aliere mecanică constă în: pulbere de Mg (100 $\mu m$ ), pulbere de Ni (10 $\mu m$ ), pulbere de Fe (100 $\mu m$ ) și pulbere de Ti (100 $\mu m$ ) de puritate 99,9%. Amestecul de pulberi este supus alierii mecanice în atmosferă controlată (Ar de înaltă puritate 99,99%) sau în mediu umed (eter de petrol), într-o moară planetară cu bile. Corpurile de măcinare constau din bile de oțel inoxidabil cu diametre de 8, 10 și 12 mm. Raportul de încărcare: pulbere-bile este de 1:10.	17
Mediul de lucru utilizat este eterul de petrol, această substanță asigurând protecția pulberilor împotriva oxidării, dar și împotriva sudării acestora de pereții morii și de corpurile de măcinare.	19
Viteza de rotație a morii este cuprinsă în intervalul 250 ÷ 450 rpm. Rotirea bolului morii se face în dublu sens. Schimbarea sensului de rotație a morii se realizează la intervale de ½ oră. Durata de aliere mecanică este de 60 h. Modul de manevrare a pulberilor pe întregul flux de procesare se realizează astfel încât să se preîntâmpine, pe cât posibil, contactul cu aerul. După efectuarea alierii mecanice, pulberea mecanocompozită obținută este supusă unui tratament termic de detensionare și de recristalizare, în atmosferă de argon ultrapur 99,99% sau în vid. Temperatura de tratament este cuprinsă în intervalul 300 ÷ 480 °C, iar durata tratamentului termic trebuie să fie mai mare de 2 h.	21
Obținerea pulberilor mecanocompozite din sistemul Mg-Ni-Ti-Fe cu o capacitate de stocare a hidrogenului la 300°C mai mare de 5% în procente de greutate $H_2$ , la presiuni de palier de 1,4 atm pentru absorbție (fig. 3a) și 1,2 atm pentru desorbție (fig. 3b).	23
Viteza de reacție, exprimată prin timpul în care materialul absoarbe/desoarbe 90% din cantitatea totală de hidrogen, este de 1,1 min pentru absorbție și 4,5 min pentru desorbție, iar căldurile de reacție $\Delta H$ pentru absorbție/desorbtie sunt de 71,79 KJ/mol $H_2$ , respectiv: 69,58 KJ/mol $H_2$ și entropiile de reacție $\Delta S$ pentru absorbție/desorbtie sunt de 128,37 KJ/mol $H_2$ , respectiv: 123,6 KJ/mol $H_2$ (fig. 4).	25
Deci, procedeul de obținere a materialelor stocatoare de hidrogen pe bază de Mg, sub formă de pulberi mecanocompozite care au în compoziția chimică în procente de greutate: 12% Ti, 8% Fe și 4% Ni, constă în alierea mecanică a pulberilor elementare într-o moară planetară cu bile, în eter de petrol, urmată de un tratament termic de detensionare și de recristalizare la $T = 300 \div 480^\circ C$ , cu o durată de menținere mai mare de 2 h și în atmosferă de Ar de înaltă puritate.	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49
	51

# RO 126101 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unei pulberi mecanocompozite pentru stocarea hidrogenului, printr-o fază de realizare a unui amestec de pulbere de Mg cu adaos de Ti, Fe și Ni, și o fază de aliere mecanică în moară cu bile, în atmosferă de protecție cu argon, a amestecului de pulbere, **caracterizat prin aceea că** amestecul de pulbere de aliere conține în procente de greutate: 76% Mg, 12% Ti, 8% Fe și 4% Ni, iar alierea mecanică a amestecului este realizată în condiții de confecționare din oțel inox a bolului morii, la un raport de încărcare: pulbere-bile de 1/10, cu rotirea bolului morii în dublu sens și schimbarea sensului de rotire din jumătate în jumătate de oră, la o turație a morii de 250...450 rot/min și cu o durată de aliere mecanică de 60 h, folosind ca mediu de măcinare umed eter de petrol sau argon de puritate 99,99%.

5

7

9

11

13

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, după aliere mecanică, pulberea mecanocompozită rezultată este supusă unui tratament termic la 300...480°C, timp de cel puțin 2 h, în atmosferă de argon ultrapur sau în vid.

15

(51) Int.Cl.

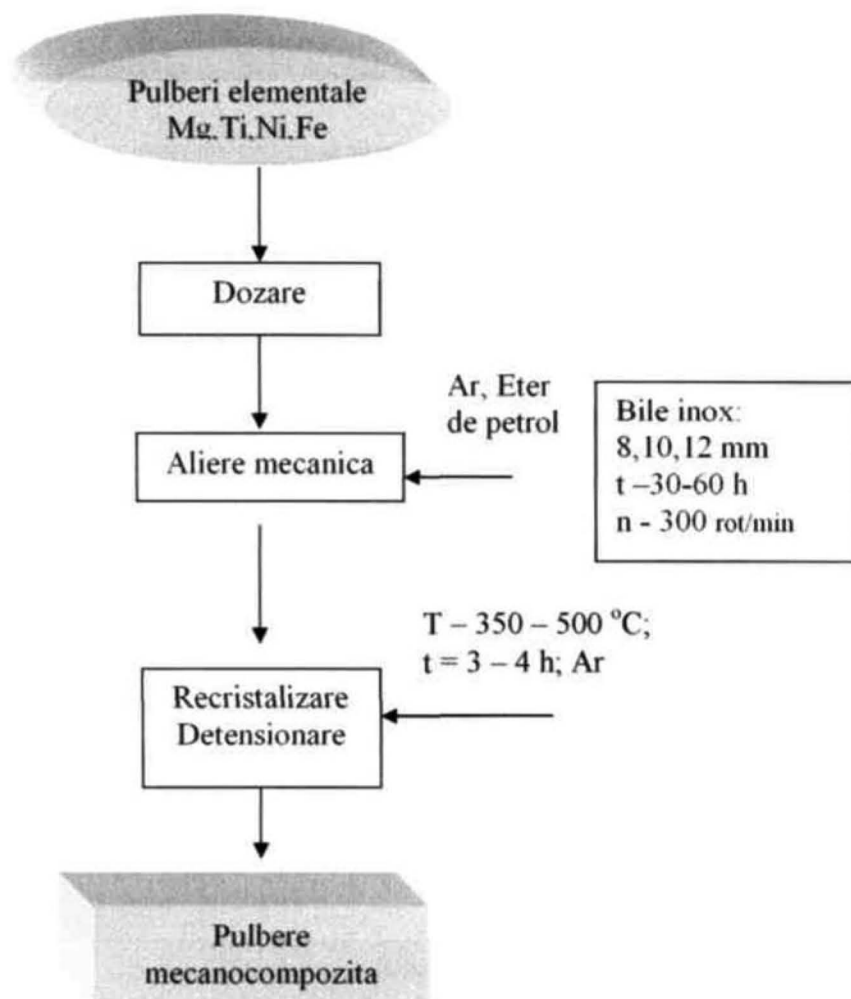
**B22F 9/04** (2006.01),**C22C 23/00** (2006.01),**C01B 3/02** (2006.01)

Fig. 1

(51) Int.Cl.  
*B22F 9/04* (2006.01),  
*C22C 23/00* (2006.01),  
*C01B 3/02* (2006.01)

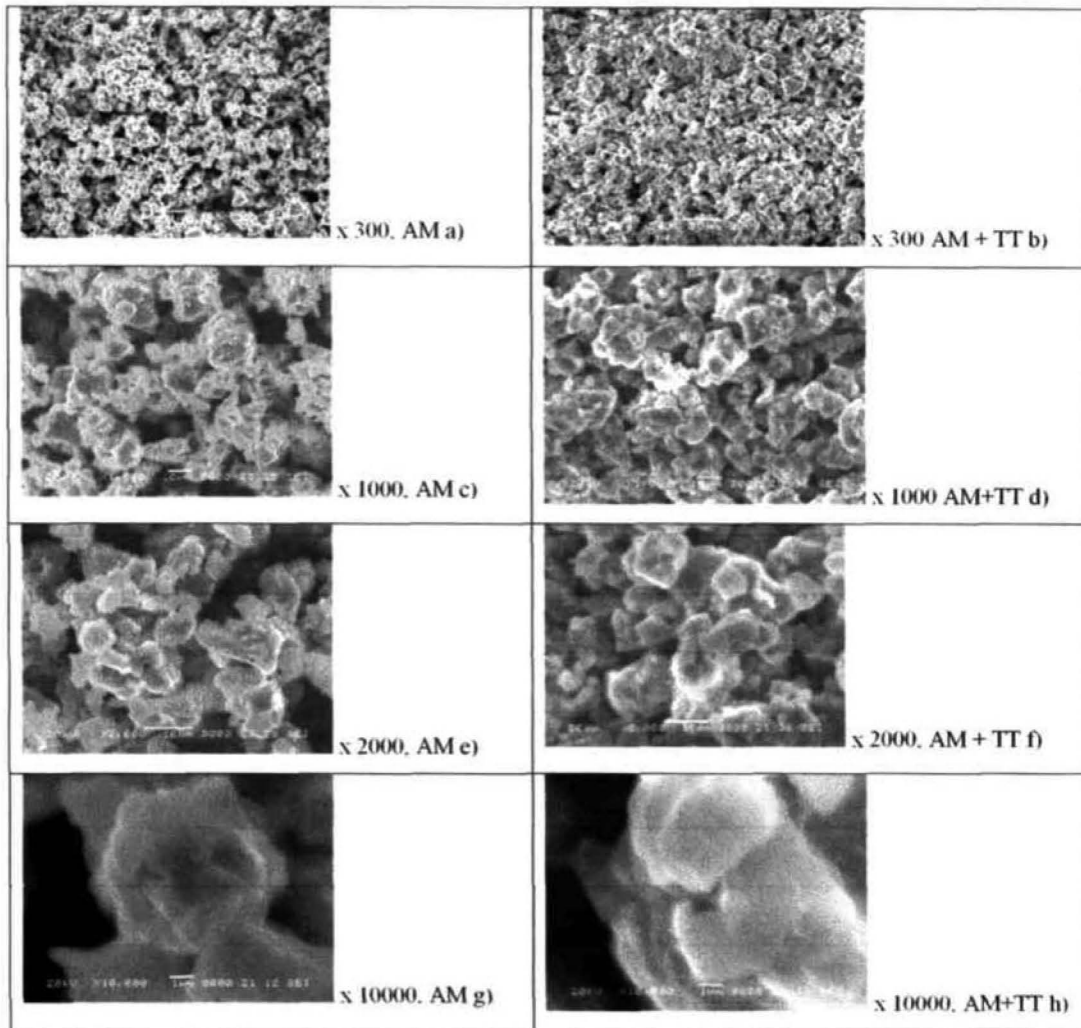


Fig. 2

(51) Int.Cl.  
**B22F 9/04** (2006.01),  
**C22C 23/00** (2006.01),  
**C01B 3/02** (2006.01)

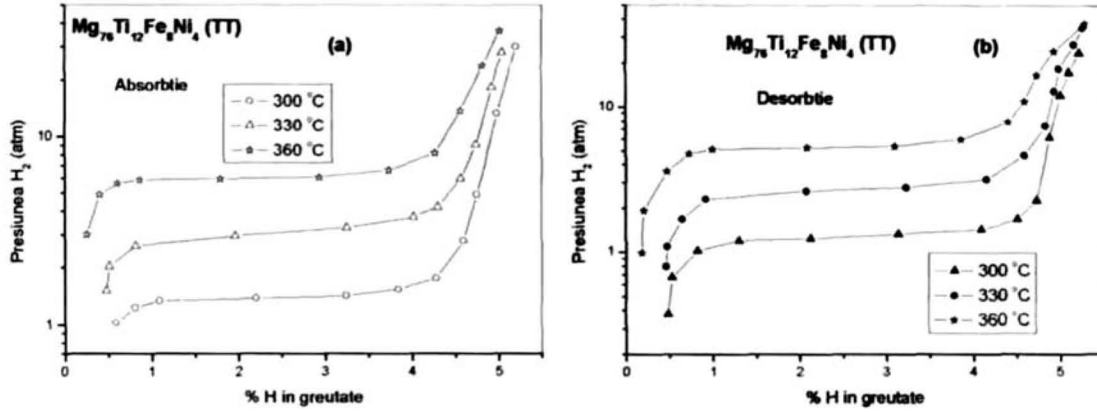


Fig. 3

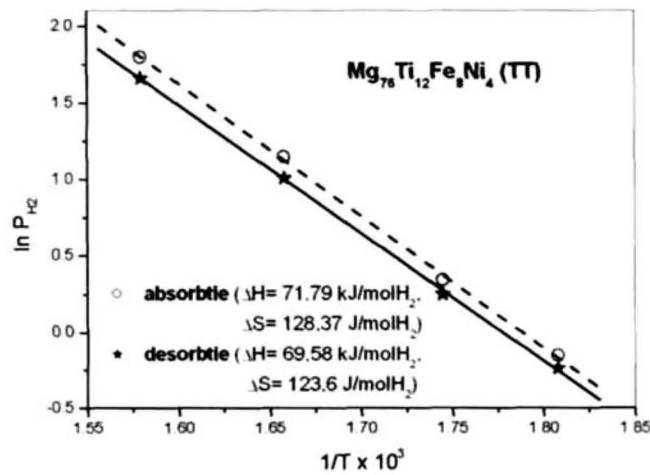


Fig. 4

