

Od Redakcji

Trzeci numer tegorocznego kwartalnika koncentruje się na aspektach naukowych i technicznych, prawnych oraz rozwojowych. Nawiązaniem do poprzedniego kwartalnika oraz czerwcowego seminarium naukowowo-technicznego „Wodór – Energia XXI wieku”, organizowanego przez Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Gliwicach jest obszerny materiał przygotowany przez Panią Prof. dr hab. inż. Marię Sozańską dotyczący występowaniem wodoru w materiałach.

Pan dr hab. Prof. Uniwersytetu Wrocławskiego Marcin Sobczyk przedstawia możliwości i wskazówki dotyczące magazynowania wodoru.

Kontynuacje prezentowanych zagadnień ukażą się w kolejnym wydaniu kwartalnika.

Rozwój gospodarki wodorowej w Polsce wymusza wprowadzenie wielu zmian w różnych dziedzinach, jednak najszybciej zauważalne zmiany zachodzą w zakresie regulacji prawnych. Ministerstwo Klimatu i Środowiska planuje wprowadzić pakiet rozporządzeń. ■

Zapraszamy do zgłaszania publikacji!



Jak się zarejestrować na stronie

<https://journal.h2poland.eu>

OJS
OPEN
JOURNAL
SYSTEMS



Wysłać na adres ojshelp@h2poland.eu następujące informacje:

1. imię 2. nazwisko 3. adres e-mail

Administrator strony **zakłada konto** i wysyła, na podany adres e-mail, wiadomość z **danymi do logowania**



Teraz można się zalogować

<https://journal.h2poland.eu/3xw/login>

**Prof. dr hab. inż. Maria Sozańska**

Przewodnicząca Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa

Wydział Inżynierii Materiałowej/Katedra Technologii Materiałowych

ul. Krasińskiego 8, pok. 140, 40-019 Katowice, +48 32 603 44 30, maria.sozanska@polsl.pl

Wodór w materiałach – ogólna charakterystyka niszczenia wodorowego materiałów (część 1)

Wprowadzenie

W ostatnich 20 latach wodór stał się pierwiastkiem niezwykle medialnym i niosącym ogromny ładunek pozytywnych oczekiwań, zarówno naukowców, prezesów wielkich koncernów przemysłowych jak i pojedynczych osób. Szczęólnego znaczenia nabiera oddziaływanie wodoru z różnego typu materiałami i jego wpływ na właściwości materiałów konstrukcyjnych podczas eksploatacji. Dotyczy to w szczególności elementów instalacji energetycznych, armatury chemicznej, rurociągów do transportu gazu. W zależności od rodzaju stali lub zastosowanego stopu metali, w warunkach oddziaływania wodoru w materiale, może mieć miejsce bezpieczna długotrwała eksploatacja lub szybkie zniszczenie spowodowane obecnością nawet kilku ppm wodoru w mikrostrukturze (np. pęknięcia) i degradacja właściwości użytkowych (np. drastyczny spadek plastyczności – wydłużenie, przewężenia) tych materiałów. Szerokie zastosowanie wodoru czyni ten problem jednym z najważniejszych w najbliższym czasie.

Zjawiska towarzyszące obecności wodoru w materiałach ciągle pozostawiają wiele pytań bez odpowiedzi, mimo prawie 150 lat ciągłych badań w laboratoriach całego świata. Zjawiska te są niezwykle złożone ze względu na wysoką chemiczną reaktywność wodoru, podobieństwo niektórych jego cech do właściwości metali oraz zdolność do występowania zależnie od warunków w postaci cząsteczkowej, atomowej lub jonowej (protonu po oddaniu jednego elektronu). Ponadto, wodór jest najbardziej ruchliwym pierwiastkiem w sieci krystalicznej stopów me-

tali i jako jedyny zdolny jest poruszać się w nich w temperaturze pokojowej z mierzalną szybkością (dla wodoru wyznacza się współczynnik dyfuzji w temperaturze pokojowej). Ze względu na zmienność oddziaływania wodoru w materiałach nie dziwi jego uprzywilejowana i samotna pozycja numer 1 w układzie okresowym pierwiastków.

Pierwsze, jednoznacznie negatywne zjawisko towarzyszące obecności wodoru w stali zostało odkryte przez Johnsona w 1875 r. i określone mianem „kruchości wodorowej”. Od tego czasu wiedza o oddziaływaniu wodoru w materiałach została znacznie poszerzona. Zjawiska powodowane obecnością wodoru w materiale mimo upływu lat stanowią wciąż przedmiot bardzo intensywnych badań wielu światowych ośrodków badawczych (USA, Szwecja, Francja), zarówno z powodu wprowadzania nowych materiałów o zwiększonej wytrzymałości i zarazem wrażliwości na wodór, jak też i dlatego, że coraz większa liczba destrukcyjnego oddziaływania spowodowana wpływem środowiska przypisywana jest temu zjawisku. Dotyczy to szczególnie mechanizmu pękania oraz zjawisk mikrostrukturalnych temu towarzyszących.

Często w realnych warunkach pracy materiałów ma miejsce równoczesne szkodliwe oddziaływanie kilku czynników, np. może to być połączenie naprężeń mechanicznych oraz samego środowiska korozyjnego zawierającego wodór, czyli tzw. **„niszczenie środowiskowe wspomaganie wodorem”**. **Cechą charakterystyczną niszczenia środowiskowego, w tym także niszczenia wodorowego, jest występowanie tych zjawisk** w potencjalnie podat-

nych na ten typ zniszczenia materiałów **tylko w określonych zakresach naprężeń i agresywności środowiska.**

Szkodo i Zieliński [1] stwierdzają, że aby zaszło niszczenie wodorowe danego materiału, musi zostać przekroczone tzw. **stężenie krytyczne wodoru C_k** dla danych warunków jego pracy. Stężenie krytyczne wodoru C_k jest zazwyczaj rzędu kilku ppm w większości stali, a kilkudziesięciu lub kilkuset w większości stopów metali nieżelaznych [2]. Mniej agresywne środowisko nie jest w stanie stworzyć takich warunków (np. powstania wystarczającej ilości wodoru), aby możliwe było np. znaczące zmniejszenie właściwości plastycznych lub zmiany mikrostruktury w postaci pęknięć albo też zmiany innych właściwości materiału. Inna sytuacja będzie mieć miejsce przy bardzo agresywnym środowisku, wtedy może np. zachodzić szybkie roztwarzanie (stępanie, zaokrąglanie) tworzących się mikropęknięć i następnie zatrzymanie ich rozwoju. Trzeba jednak pamiętać o tym, że w tym przypadku pojęcie „agresywności środowiska” jest pojęciem względnym. Niszczenie środowiskowe może bowiem wystąpić, np. w przypadku stali wysokowytrzymałych nawet w wodzie, w której zachodzi reakcja hydrolizy chociaż w neutralnym środowisku (pH=7) zaledwie jedna cząsteczka wody na 10 milionów ulegnie rozpadowi [1]. Wynika to z faktu, że kiedy na powierzchni stali pojawią się wżery, w ich wnętrzu pH może zmniejszyć się do wartości nawet 3 lub 2, a więc ilość wodoru może zwiększyć się nawet o 5 rzędów wielkości (każde zmniejszenie pH o jednostkę to dziesięciokrotne zwiększenie liczby atomów wodoru powstających w wyniku hydrolizy). W warunkach przemysłowych często źródłami wodoru mogą być: ochrona przed korozją, katodowa lub protektorowa, polaryzacja katodowa, kwaśne trawienie metali.

Ważnym aspektem praktycznym niszczenia środowiskowego wspomaganego wodorem jest jego charakter odwracalny lub nieodwracalny. Odwracalna degradacja oznacza odzyskanie właściwości plastyczności materiału

po procesach obróbki cieplnej (np. w temperaturze 150 – 250°C) i desorpcji wodoru. Nieodwracalna degradacja ma miejsce wtedy, gdy wódór zostanie silnie związany w materiale, np. w tzw. *głębokich pułapkach wodorowych* (np. granice ziaren, powierzchnie międzyfazowe, przecięcia dyslokacji) lub w wyniku jego oddziaływania już zaszły zmiany w mikrostrukturze w postaci mikropęknięć – wtedy nie jest możliwe odzyskanie pełni właściwości mechanicznych.

Kryteria i podziały dotyczące uporządkowania zjawisk towarzyszących obecności wodoru w materiałach okazują się wciąż niedoskonałe i niepełne. Główne trudności dotyczące obecności wodoru w materiałach wiążą się z jego zmiennością oddziaływania. Wódór w jednych stopach metali (np. stале) powoduje zjawiska degradacji struktury i właściwości określane zazwyczaj terminem „kruchość wodorowa”, gdy tymczasem w innych stopach metali (np. dwufazowe stopy tytanu) zjawisko przeciwstawne – uplastycznienie, które w pewnych warunkach może nawet przejść w stan nadplastyczny! W każdym przypadku dotyczącym oddziaływania wodoru w materiałach kluczem do jego „ujarzmienia w praktyce” jest charakterystyka zjawisk fizykochemicznych mu towarzyszących oraz rozwiązanie wielu fundamentalnych zagadnień materiałowych. W pracy skoncentrowano się na ogólnej charakterystyce niszczenia wodorowego materiałów (część 1). W części 2 zostaną przedstawione przykłady niszczenia wodorowego wybranych materiałów tzw. *case study*.

Ogólna charakterystyka niszczenia wodorowego metali

Wódór jest czynnikiem stanowiącym szczególnie niebezpieczny element środowiska korozyjnego, często przyczyniającym się do niespodziewanych zniszczeń konstrukcji. Oddziaływanie wodoru w stopach metali jest klasyfikowane według różnych kryteriów. Jednym z często stosowanych podziałów jest etap wnikania wodoru do materiału [3,4]. Obecność wodoru w materiale jest możliwa w wyniku [5]:

- procesów wytwarzania stopów i ich obróbki cieplnej, np. w zależności od użytych surowców, sposobu prowadzenie procesu metalurgicznego oraz warunków obróbki cieplnej (atmosfery ochronnej),
- zabiegów technologicznych niezbędnych do wytworzenia wyrobu finalnego, np. spawanie, zgrzewanie, galwanizacja, obróbka cieplna w ciekłych metalach,
- eksploatacji w środowisku nawodorującym: transportu gazów i cieczy zawierających wodór, wydzielania się wodoru podczas różnego typu reakcji zachodzących w środowisku (np. zawierającym NH_3 , H_2S) oraz w obecności czynnika zazwyczaj zupełnie pomijalnego, tj. wilgoci i pary zawierającej H_2O , ochrony katodowej.

W ostatnich 25 latach w wyniku udoskonalenia procesów metalurgicznych jest możliwa prawie całkowita eliminacja wodoru podczas wytwarzania stopów albo jego znaczące zmniejszenie (<1 ppm) po próżniowym odgazowaniu. W tej sytuacji procesami wprowadzającymi znaczne ilości wodoru do materiału mogą być procesy

finalnego wytwarzania wyrobów, a szczególna uwaga jest skierowana na warunki eksploatacji. Coraz więcej różnego typu awarii, niszczenia konstrukcji oraz wyrobów jest przypisywana degradującemu oddziaływaniu wodoru jako decydującemu o pękaniu.

Klasyfikacja efektów wywołanych obecnością wodoru w metalach

Spośród wielu klasyfikacji efektów powodowanych obecnością wodoru w stopach metali wydaje się, że, największe znaczenie praktyczne posiada klasyfikacja przedstawiona przez Coudreuse'a [6] oparta na opisie fenomenologicznym różnych typów manifestowania zniszczenia wodorowego (tab.1). Analiza zestawienia oddziaływania wodoru pozwala na stwierdzenie, że wodór zazwyczaj towarzyszy innym zjawiskom niszczenia materiałów konstrukcyjnych i wyrobów. Prowadzi to w prosty sposób do niszczenia materiałów określanych jako niszczenie środowiskowe wspomagane wodorem.

Tabela 1. Klasyfikacja zjawisk powodowanych obecnością wodoru w metalach [5,6].

EFEKTY POWODOWANE OBECNOŚCIĄ WODORU W METALACH	
→	Kruchość pod działaniem wodoru gazowego – ten typ kruchości przejawia się przez degradację właściwości mechanicznych materiału w obecności lokalnego odkształcenia plastycznego. W przypadku stali węglowych lub słabo domieszkowanych efekt jest najlepiej widoczny w pobliżu temperatury pokojowej. Z powodu małej dyfuzyjności i rozpuszczalności wodoru w temperaturze pokojowej, ilość rozpuszczonego wodoru w materiale potrzebna do zainicjowania tego defektu nie jest duża, co nie wyklucza lokalnie dużych zawartości wodoru. Wpływ odkształcenia jest słaby i przejawia się dobrze w próbach rozciągania w atmosferze zawierającej wodór.
→	Obniżenie plastyczności – ogólnie spadek własności plastycznych materiału jest obserwowany zazwyczaj jako efekt pułapkowania wodoru przez defekty struktury. Spadek ciągliwości jest tym większy im stężenie wodoru w materiale jest większe. Dla danej zawartości wodoru, obserwuje się kruchość wodorową tym większą im prędkość odkształcenia jest mniejsza.
→	Pęknięcia wewnętrzne / rozwarstwienia – <i>pęknięcia wewnętrzne</i> są wynikiem absorpcji wodoru przez materiał w środowisku podwyższonej aktywności wodoru. Pęknięcie powstaje przy braku obciążeń zewnętrznych. Dla danego materiału jest możliwe określenie koncentracji krytycznej wodoru, która powoduje inicjację pęknięć. <i>Pęknięcia inicjują się wokół defektów wewnątrz materiału (wtrącenia, węgliki, azotki). Rozwarstwienia (disbonding)</i> – są wynikiem przesylenia wodorem powierzchni rozdziału, np. pomiędzy metalem o osnowie ferrytycznej i austenitycznym pokryciem.



→	Pęknięcia segregacyjne, płatki śnieżne, rybie oczy – pęknięcia segregacyjne, dotyczą nawodrorowania metalu w stanie ciekłym (w przypadku stali). Degradacja jest wynikiem różnicy rozpuszczalności wodoru w stali ciekłej i w stanie stałym, szczególnie podczas przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$. Podczas krystalizacji elementów o dużych wymiarach, wodór segreguje w obszarach, które prowokują pękanie podczas chłodzenia. Problem ten można wyeliminować przez odgazowanie ciekłej stali (odgazowanie w próżni) i odgazowanie w stanie stałym w podwyższonej temperaturze.
→	Pęknięcia na zimno (podczas spawania) – pękanie na zimno jest połączeniem 3 czynników: naprężeń powstałych podczas spawania, mikrostruktury po hartowaniu, wodoru dostarczonego podczas spawania (wodór pochodzi z atmosfery otoczenia lub z produktów spawania). Dla materiałów wrażliwych na ten typ zniszczenia wodorowego należy przedsięwziąć środki ostrożności w postaci np. właściwego wyboru elektrod oraz obróbki cieplnej przed i po spawaniu.
→	Degradacja właściwości mechanicznych materiału (R_{eH}, R_{eL}, pełzanie) – dla pewnej liczby materiałów (np. żelaza ARMCO) obserwuje się spadek górnej i dolnej granicy plastyczności pod wpływem wodoru oraz odporności na pełzanie materiału.
→	Pękanie pod działaniem naprężeń towarzyszących wodorowi – <i>Opóźnione pękanie wodorowe</i> (HDC – <i>Hydrogen Delayed Cracking</i>): ten typ zniszczenia wodorowego związany jest z krokową („stepwise”) dyfuzją wodoru do wierzchołka pęknięcia i pozostawanie w tym stanie aż do osiągnięcia naprężenia płynięcia. Efekt ten przejawia się w postaci przejścia kruchości dla materiału, który jest normalnie ciągliwy bez wodoru w tych warunkach dla naprężeń poniżej granicy plastyczności materiału. Zazwyczaj zachodzi to dla dużych zawartości wodoru lub w warunkach nawodrorowania środowiskowego. Pęknięcia mogą się inicjować na powierzchni materiału lub na defektach wewnętrznych. Przykładem typowym dla stali jest przełom powstały pod działaniem wilgotnego siarkowodoru (SSC- <i>Sulfide Stress Cracking</i>) oraz podczas zabezpieczania powierzchni metalu – wodór wprowadzony zostaje podczas procesów przygotowania i nakładania elektrolitycznie powłok, np. cynkowania, może spowodować zjawisko <i>opóźnionego pęknięcia wodorowego</i> .
→	Atak chemiczny wodoru – zjawisko to dotyczy stali węglowych lub niskostopowych kiedy są wystawione w długim okresie czasu na działanie wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia wodoru. W takich warunkach zachodzi reakcja pomiędzy węglem w stali i wodorem, której rezultatem jest metan. Powoduje to dekarbonizację powierzchni stali i pojawianie się porów zawierających metan. Wzrost odporności stali można uzyskać dodając do stali pierwiastki stabilizujące węgliki (Cr, Mo, V).
→	Wodorki i przemiany fazowe – wynikiem działania wodoru jest tu powstanie kruchych faz. Wodorki metaliczne powstają dla metali z Vb grupy z układu Mendelejewa (V, Nb, Ta) oraz dla stopów Zr, Mg, Ti oraz Ni. Klasycznym przykładem kruchości wodorowej podczas przemiany fazowej jest wpływ wodoru na przemianę martenzytyczną. Przemiana ta może zachodzić podczas nawodrorowania lub podczas odkształcenia plastycznego.
→	SOHIC (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking) – obserwowane w strefach wpływu ciepła (SWC) po spawaniu, często w połączeniu z pęknięciami HIC w stalach o twardości powyżej 22 HRC.
→	HIC (Hydrogen Induced Cracking) – pękanie wywołane przez wodór, występuje zarówno w stalach o małej, jak i dużej wytrzymałości, nawet przy braku obciążeń zewnętrznych. Pęknięcia są równoległe do powierzchni. Większość tych pęknięć ma charakter schodkowy, ciągnący się aż do powierzchni.

Inny jeszcze podział zjawisk kruchości wodorowej uwzględnia, w jakiej postaci wnika wodór do materiału. Kiedy wodór wnika do wnętrza metalu z fazy gazowej albo powstaje w wyniku polaryzacji katodowej, niszczenie wodorowe określa się terminem kruchości wodorowej (*Hydrogen Embrittlement*). Gdy jednak tworzy się ono w wyniku reakcji korozyjnej materiału poddawanego jednocześnie naprężeniom, a oddziaływanie wódor-dyslokacje pozostaje głównym mechanizmem niszczenia, używa się pojęcia „**naprężeniowe pęknięcie korozyjne wspomagane przez wodór – Hydrogen Enhanced Stress Corrosion Cracking**”. Ponadto, niszczenie wodorowe jest przyspieszane przez pewne związki chemiczne zwane promotorami wnikania, które ułatwiają wnikanie tworzącego się wodoru wskutek hamowania reakcji rekombinacji. Spośród nich zwłaszcza siarkowodór lub siarczki często są spotykane w warunkach eksploatacyjnych i powodują groźne w skutkach awarie. Z tego powodu wyróżnia się, **siarczkowe naprężeniowe pęknięcie korozyjne (Sulfide Stress Corrosion Cracking - SSCC)** [7].

Jeszcze inny podział zjawisk niszczenia wodorowego, różni:

- **kruchość wodorową nieodwracalną**, wywołaną powstawaniem pęcherzy lub siatki mikropęknięć,
- **kruchość wodorową odwracalną**, całkowicie albo częściowo, kiedy to właściwości mechaniczne po odwodorowaniu materiału ulegają powrotowi do wartości przed nawodorowaniem [6].

Ogólnie, pod pojęciem kruchości wodorowej odwracalnej rozumie się taką degradację materiału, która objawia się tylko, jeśli istnieje źródło nawodorowania, a jeśli proces nawodorowania zakończy się, to po pewnym czasie materiał wróci do swoich pierwotnych właściwości. Nieodwracalna degradacja materiału istnieje nawet wtedy, kiedy nie ma już zasilania wodorem materiału i odzyskanie pierwotnych właściwości materiału jest niemożliwe.

Czynniki i procesy spełniające najważniejszą rolę w zjawiskach oddziaływania wodoru w stopach metali to [5]:

- **wnikanie wodoru do metali:**
 - w *środowisku gazowym* – wysokie ciśnienie rzędu 100 MPa i podwyższona temperatura (350°C – 450°C, nawet powyżej 600°C), cykle cieplne → *rozwarstwienia („disbonding”)* i *atak wodorowy*;
 - w *środowisku ciekłym* – nawodorowanie przy potencjale korozyjnym (naprężeniowe pęknięcie korozyjne wywołane przez wodór → rozwój pęknięcia może być zainicjowany przez wodór w wyniku reakcji elektrochemicznych (zwykle we wżerach, szczelinach i nieciągłościach strukturalnych i termodynamicznych), wodór wnika do metalu w obszarze wierzchołka pęknięcia [2] lub nawodorowania katodowego,
- **dyfuzja wodoru** – temperatura, gradient stężeń wodoru i naprężeń,
- **pułapkowanie wodoru** – defekty strukturalne (wtrącenia, fazy, dyslokacje, granice ziaren),
- **tworzenie wodorków** – powstawanie nowych faz jako obszarów o zwiększonym stężeniu wodoru i polu naprężeń,
- **stan naprężenia, odkształcenie plastyczne** – obecność obszarów koncentracji naprężeń, oddziaływanie wódor – dyslokacje podczas odkształcenia plastycznego.

Szczegółową charakterystykę poszczególnych mechanizmów oddziaływania wodoru oraz zakres ich stosowalności wraz z ich ograniczeniami można znaleźć w wielu pracach. Obszerny opis poszczególnych mechanizmów oddziaływania wodoru znajduje się też w pracy [5].

Możliwości badań zniszczenia wodorowego metali

Z przedstawionego opisu wynika, że oddziaływanie wodoru w materiałach jest zjawiskiem niezmiernie urozmaiconym i złożonym. Mimo, że istnieje wiele klasyfika-

cji efektów powodowanych obecnością wodoru i wiele modeli opisujących oddziaływanie wodoru w stali (model ciśnieniowy, dekohezji, energii powierzchniowej, oddziaływanie z dyslokacjami), to całkowite wyjaśnienie zjawisk powodowanych obecnością wodoru w materiale wciąż nie jest w pełni możliwe. Z punktu widzenia praktycznego najważniejsze wydaje się określenie warunków wnikania wodoru do materiałów, jego ilości powodującej niebezpieczne obniżenie właściwości użytkowych, jak również sposobów jego usuwania z materiału.

We wszystkich teoriach kruchości wodorowej stali przyjmuje się podstawowe założenie o nierównomiernym rozmieszczeniu wodoru w objętości materiału i lokalnym wzroście jego koncentracji w obszarach, tzw. *pułapek wodorowych* [3,4,6]. Elementem wspólnym różnych teorii kruchości jest odwoływanie się do defektów mikrostrukturalnych lub mikropęknięć występujących w materiale przed nawodorowaniem [3,4,6]. We wszystkich modelach uwzględnia się następujące etapy: gromadzenie się wodoru w miejscach pułapkowania oraz inicjacja i rozprzestrzenianie się szczeliny przy minimalnej ilości wodoru. Dużą rolę odgrywa również w tych procesach stan naprężeń i powstające odkształcenia plastyczne podczas propagacji mikropęknięcia – wódór może być transportowany poprzez poruszające się dyslokacje do punktu rozwoju szczeliny (zjawisko pompowania wodoru do mikropęknięć). Podstawy oddziaływania wodoru w stalach mają również zastosowanie do zjawisk towarzyszących pękaniu w warunkach naprężeniowego pękania korozyjnego wspomaganego wodorem.

Podsumowując te rozważania można stwierdzić, że proces niszczenia wodorowego w stali można podzielić na 4 etapy [6]:

- nawodorowanie,
- transport wodoru w stali (dyfuzja),
- lokalizacja wodoru w stali (pułapkowanie),
- procesy niszczenia (pęknięcie, przelom).

Każdy z tych etapów procesu niszczenia wodorowego można ilościowo określić poprzez wartości określonych parametrów. Ponieważ wciąż jest to zjawisko nie do końca poznane, to istotną sprawą jest precyzyjne jego określenie poprzez jak największą liczbę parametrów. Wszystkie wyznaczone parametry z poszczególnych etapów procesu niszczenia wodorowego niosą w sobie cząstkę informacji o tym zjawisku i wzajemnie się uzupełniają dając możliwość wszechstronnej analizy. W celu wyznaczenia podatności stali na działanie wodoru stosowane są różne kryteria i techniki badawcze, najczęściej próby mechaniczne, techniki elektrochemiczne i badania mikrostruktury po nawodorowaniu.

Decyzja o wyborze odpowiedniej metody badań niszczenia wodorowego powinna uwzględniać warunki pracy materiału oraz wykonanie badań w środowisku i warunkach jak najbardziej zbliżonych do jego zastosowania. Z drugiej strony, ponieważ niszczenie wodorowe jest procesem powolnym, w celu skrócenia czasu badań w próbach laboratoryjnych staje się niezbędne stworzenie warunków znacznie ostrzejszych od przewidywanych, np. poprzez zwiększenie obciążeń mechanicznych, temperatury, stężenia wodoru, rodzaju środowiska nawodorującego (gazowe lub ciekłe) i zmian składu (chemicznego i fizycznego) środowiska nawodorującego.

Z punktu widzenia praktycznego największe znaczenie ma obniżenie właściwości mechanicznych materiału pod działaniem wodoru. Z tego względu **degradacja właściwości mechanicznych materiału jest pierwszym i najważniejszym kryterium odporności stali na niszczenie wodorowe**. Testy w tej dziedzinie nie są standaryzowane. Zazwyczaj jednak dąży się do określenia zależności spadku właściwości mechanicznych od stężenia wodoru, całkowitego lub dyfuzyjnego bądź związanego w pułapkach, przede wszystkim z powierzchniami międzyfazowymi, dyslokacjami lub granicami ziaren. Z jednej strony stęże-

nie wodoru silnie zależy od parametrów środowiska nawodorującego, takich jak temperatura, skład chemiczny, wartość potencjału elektrochemicznego lub ciśnienia wodoru gazowego, a z drugiej jego rozpuszczalność w materiale jest nierozdzielnie związana ze jego strukturą, w szczególności z obecnością defektów.

Stosowane miary odporności na pękanie zależą od wybranej metody badań mechanicznych (próba rozciągania, badania mechaniki pękania lub badania zmęczeniowe) oraz sposobu wprowadzenia wodoru do materiału (z roztworu lub w postaci gazu, przed testem lub podczas testu).

Podsumowując krótką charakterystykę niszczenia wodorowego materiałów trzeba stwierdzić, że cechuje je duża różnorodność i znajduje w nich odzwierciedlenie specyfika efektów związanych z obecnością wodoru. Najogólniej można stwierdzić, że efekty prowokowane obecnością wodoru wymagają uwzględnienia szeregu czynników fizykochemicznych związanych z materiałem i oddziaływaniem środowiska nawodorującego. ■

Bibliografia

1. Szkodo M., Zieliński A., *Niszczenie i degradacja materiałów, rozdział w „Podstawy materiałoznawstwa*, pod red. Głowacka M., Zieliński A., Wyd. Politechniki Gdańskiej, 2014
2. Zieliński A.: *Niszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów*, Gdańskie Towarzystwo Naukowe, Gdańsk 1999
3. Pressouyre G. M.: *Implication industrielles de l'hydrogène*, 3^{ème} Congrès International „Hydrogène et Matériaux”, FRANCE, 7-11 June Paris, 1982
4. Pressouyre G. M.: *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steel*, In *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*, 1th Int. Conf., 1982, 18-34
5. Sozańska M, *Niszczenie wodorowe typu „rybie oczy” wybranych stali dla energetyki*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006
6. Coudreuse L.: *Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte*, « Corrosion sous contrainte, Phénoménologies et Mécanismes », Ed. Scientif. D. Desjardins et R. Oltra, Bombannes, 199), 397-423
7. Oriani R. A.: *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, Eds. R. Gibala and R. F. Heheman, ASM, 1984, 43

Notka biograficzna

Prof. dr hab. inż. Maria Sozańska jest absolwentką Uniwersytetu Gdańskiego (1986 r., fizyka teoretyczna) oraz absolwentką Politechniki Śląskiej (1989 r. – inżynieria materiałowa). W roku 1997 obroniła pracę doktorską Ecole Centrale Paris (Francja)- Sciences des Matériaux, „*Etude des phénomènes provoqués par l'hydrogène à l'aide des méthodes d'analyse d'images en relation avec la microstructure et la morphologie de rupture, d'aciers A508.3 et Z2CND 22 05, et d'alliage Fe-Ni*”, w 2006 uzyskała stopień doktora habilitowanego – „*Niszczenie wodorowe typu „rybie oczy” wybranych stali dla energetyki*”, a w 2019 roku tytuł profesora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych (monografia: „*Niszczenie środowiskowe wspomagane wodorem. Zagadnienia teoretyczne i praktyczne*”, Gliwice 2017).

Główny obszar badawczy jej zainteresowań naukowych stanowią badania w zakresie oddziaływania wodoru na właściwości metali i ich stopów (zjawiska niszczenia wodorowego w stalach i stopach metali, wysokotemperaturowa obróbka wodorowa stopów tytanu i faz międzymetalicznych, korozja wysokotemperaturowa oraz korozja w parze wodnej stali i stopów dla energetyki, naprężeniowe pękanie korozyjne wspomagane wodorem stopów magnezu) oraz zastosowanie metod mikroskopii skaningowej (SEM), mikroanalizy rentgenowskiej (EPMA – EDS, WDS) oraz dyfrakcji

elektronów wstecznie sprężycie rozproszonych (EBSD) w badaniach materiałów, ilościowy opis struktury i przełomów materiałów (materiałografia ilościowa).

Jest autorką i współautorką ponad 400 publikacji, była kierownikiem 5 projektów badawczych, brała udział w 53 krajowych projektach (KBN, MNiSW, NCBR, NCN) i 4 międzynarodowych projektach, była promotorem 6 zakończonych doktoratów (1 otwarty), recenzentką 39 doktoratów (w tym 2 zagranicznych), recenzentką 11 habilitacji, brała udział jako członek w 6 komisjach habilitacyjnych, 8 przewodniczyła, recenzentką wydawniczą 4 monografii, autorką 10 opinii o dorobku i 1 opinii o książce.

Była i jest członkiem wielu prestiżowych i pracujących na rzecz środowiska naukowego zespołów: w latach 2016-2020 Polskiej Komisji Akredytacyjnej, 2016-2020 Zespołu Inżynierii Powierzchni Komitetu Nauki o Materiałach PAN, od 2019 r. Rady Doskonałości Naukowej, a od 2020 Komitetu Inżynierii Materiałowej i Metalurgii PAN, oraz zespołów eksperckich do oceny projektów badawczych w NCN (Opus, Preludium) i MNiSW (Iuventus Plus, Diamentowy Grant). Jest członkiem wielu towarzystw naukowych, pełniła w nich funkcje wiceprezesa lub członka zarządu: European Microbeam Analysis Society (EMAS) – 2 kadencje wiceprezes Polish Branch, Polskiego Towarzystwa Mikroskopii Elektronowej – członek zarządu, Polskiego Towarzystwa Materiałoznawczego (PTM) – przez 2 kadencje wiceprezes, obecnie członek zarządu, Polskiego Towarzystwa Stereologicznego (PTS), Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją (PTZP), University Review, Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka (Słowacja), Rady Naukowej czasopisma „Ochrona przed korozją”, kolegium redakcyjnego czasopisma „Inżynieria Materiałowa” (2015-2019).

Naukową działalność na Politechnice Śląskiej umiejętnie łączy z działaniami na rzecz środowiska naukowego w kraju i za granicą: była głównym organizatorem prestiżowych i wiodących konferencji międzynarodowych dla środowiska naukowego skupionego wokół dyscypliny Inżyniera Materiałowa: International Conference Corrosion'2014, International Conference on Electron Microscopy'2020, a w 2023 r. będzie głównym organizatorem XXIII Physical Metallurgy and Materials Science Conference. Wykazuje szczególnie duże zaangażowanie w działalność społeczną łączącą środowisko naukowe w kraju: jest głównym organizatorem cyklu bezpłatnych seminariów online po nazwę „Forum Inżynierii Materiałowej” oraz współtwórcą autorskiej letniej szkoły dla młodych naukowców w zakresie metodyki mikroanalizy rentgenowskiej „MikroSoFa”.

Na szczególną uwagę zasługuje jej działalność społeczna w obszarze pracy ze studentami: w latach 2003-2010 była opiekunem naukowym studenckiego koła naukowego przy Wydziale Inżynierii Materiałowej, organizowała co-rocennie Międzynarodową Sesję Studencką „Materiały i technologie XXI wieku” z okazji Dnia Hutnika, otaczała opieką naukową studentów z kraju i zagranicy (Francja, Czechy, Słowacja) realizujących prace badawcze w Katedrze Nauki o Materiałach oraz przygotowujących referaty na międzynarodowe sesje studenckie „Metallurgy Day” organizowane przez Niemcy, Czechy i Austrię (Aachen 2007, Freiberg 2008, Ostrawa 2009, Aachen 2010). Była promotorem 83 prac dyplomowych, a w latach 2010-2016 opiekunem specjalności „Materiały dla Energetyki”.

Za swoją działalność na uczelni otrzymała wielokrotnie nagrody JM Rektora Politechniki Śląskiej, a w 2005 r. Srebrny Krzyż Zasługi.



dr hab. Marcin Sobczyk prof. UWr

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław.

e-mail: marcin.sobczyk@chem.uni.wroc.pl

Magazynowanie wodoru w stanie stałym: wodorki metali

Wprowadzenie

Światowe zużycie energii w 2020 roku wynosiło 557,10 EJ, co stanowi niemal dwukrotny wzrost w porównaniu z rokiem 1970 [1]. Departament Energii Stanów Zjednoczonych Ameryki przewiduje, że do 2050 r. nastąpi 50% wzrost zapotrzebowania na energię [2]. Wzrost zapotrzebowania na energię jest skorelowany z silnym wzrostem gospodarczym i populacyjnym w ostatnich pięciu dekadach.

Około trzy czwarte światowej produkcji energii pochodzi ze źródeł nieodnawialnych, na które składają się: węgiel (38%), gaz ziemny (23%) i ropa naftowa (3%). Energetyka jądrowa, oparta na promieniotwórczych izotopach uranu i toru, zaliczana również do źródeł nieodnawialnych, stanowi 10% udział w produkcji energii. Wspólnym mianownikiem wykorzystania paliw kopalnych w energetyce jest ograniczona ilość ich zasobów w skorupie ziemskiej. Szacuje się, że przy obecnym tempie zużycia tradycyjnych surowców energetycznych, zapasy węgla wyczerpią się za około 130 lat, gazu ziemnego za około 60 lat, zaś ropy naftowej za około 40 lat. Konsekwencją spalania węgla i węglowodorów, których źródłem jest gaz ziemny i ropa naftowa jest wzrost emisji tzw. gazów cieplarnianych do atmosfery, głównie CO₂, powodujących globalny wzrost temperatury. Szacuje się, że konwersja energii chemicznej na elektryczną, oparta na spalaniu paliw kopalnych, odpowiada za emisję około 65% gazów cieplarnianych [3].

Ponieważ nieodnawialne paliwa kopalne szybko się wyczerpują, zaś ich spalanie przyczynia się do zmian kli-

matycznych, rozwój odnawialnej, przyjaznej środowisku energetyki stał się ważną kwestią dla wszystkich krajów. W konsekwencji obserwuje się wzrost produkcji prądu elektrycznego z energii słonecznej i wiatrowej. Niestety szereg czynników, z których wartymi podkreślenia są czynniki związane z daną szerokością geograficzną (zmiany natężenia światła słonecznego uzależnione od pory roku, zmiany intensywności siły wiatru) czy problemy z odbiorem nadwyżek wyprodukowanej energii przez sieci energetyczne powodują, że farmy fotowoltaiczne i wiatrowe nie są w stanie zapewnić stałych dostaw energii. Odpowiedzią na nadprodukcję energii elektrycznej jest jej magazynowanie w postaci czystego paliwa gazowego, określane mianem strategii „power-to-gas” [4]. Światowym kandydatem na nośnik energii jest wodor – źródło czystej energii, nie powodujące żadnych zanieczyszczeń ani emisji gazów cieplarnianych. Można śmiało powiedzieć, że nadchodzi era „gospodarki wodorowej”.

Wodor można przechowywać w stanie gazowym (w stanie wysokiego ciśnienia), ciekłym (stan kriogeniczny) i stałym. Każda metoda przechowywania wodoru ma swoje unikalne zalety. Mimo iż wodor jest obiecującym nośnikiem energii, charakteryzuje się niską wolumetryczną gęstością energii. Na przykład wolumetryczna gęstość energii sprężonego wodoru pod ciśnieniem 700 barów jest mniejsza niż 8 MJ przypadający na 1 liter [5]. Dlatego jednym z istotnych wyzwań w tworzeniu gospodarki wodorowej jest opracowanie technologii „gęstego” magazynowania wodoru z łatwym jego odzyskiem, czyli technologii bezpiecznego i wydajnego jego magazynowania. Jest

to warunek konieczny do przejścia od konwencjonalnej gospodarki węglowej do gospodarki wodorowej. Magazynowanie i transport wodoru na dużą skalę obejmuje zestaw skomplikowanych technologii, których burzliwy rozwój jest skorelowany ze wzrostem zapotrzebowania na odnawialne źródła energii. Techniki magazynowania wodoru oparte na wodorkach metali, klatratkach wodorowych czy materiałach porowatych, zdolnych do przechowywania H_2 w umiarkowanych warunkach temperatury i ciśnienia, tworzą warunki dla bezpiecznego, długoterminowego, stacjonarnego przechowywania wodoru. Dlatego mogą stanowić realną alternatywę dla obecnie stosowanych wysokociśnieniowych lub kosztownych metodach przechowywania wodoru. W niniejszym artykule przedstawiona zostanie charakterystyka wybranych wodorków metali – potencjalnych magazynów wodoru.

Materiały magazynujące wodór w stanie stałym dzielą się na dwie grupy: chemisorpcyjne (wiązanie chemiczne) i fizysoorpcyjne (sorpcja fizyczna) [6, 7]. Niezależnie od zjawiska wiązania wodoru w postaci stałą, ładowaniu i rozładowywaniu magazynu H_2 towarzyszą efekty cieplne, stanowiące wyzwanie dla zastosowań przemysłowych takich magazynów [8, 9].

Poszukiwanie idealnego materiału jest bardzo trudne, gdyż jednocześnie spełnionych musi być kilka warunków [10]:

1. Wysoka grawimetryczna i wolumetryczna gęstość magazynowania wodoru. ^{a)}
2. Pełna odwracalność procesu wiązania i uwalniania wodoru przynajmniej w umiarkowanych warunkach temperatury (80-100°C).
3. Odpowiednio szybki proces ładowania/uwalniania wodoru.
4. Odpowiednio wysoka przewodność cieplna.

^{a)} Jest to ilość energii zmagazynowania w jednostce masy (gęstość grawimetryczna) lub objętości (gęstość wolumetryczna, zamiennie nazywana gęstością objętościową).

Ponadto nie można pominąć takich aspektów jak: koszty, żywotność czy toksyczność.

Systemy magazynowania wodoru oparte na materiałach

Metody magazynowania wodoru dzielą się na dwie grupy: przechowywanie fizyczne (wodór gazowy lub ciekły) oraz magazynowanie oparte na materiałach (adsorbenty, wodorki metali i inne związki chemiczne). Energia wiązania między cząsteczkami wodoru a materiałem zależy od rodzaju ich oddziaływania. Zasadniczo wyróżnia się dwa mechanizmy oddziaływań wodór-materiał: fizysoorpcję i chemisorpcję.

Fizysoorpcyjne wiązanie wodoru z materiałem, czyli adsorpcja na powierzchni materiału, zachodzi dzięki siłom van der Waalsa. Są to słabe oddziaływania międzycząsteczkowe, z energią wiązania nie przekraczającą zwykle 10 kJmol^{-1} . Przykładem jest oddziaływanie grafit-wodór. Sorpcja fizyczna oferuje ograniczoną grawimetryczną i wolumetryczną gęstość magazynowania wodoru, ale szybsze cykle adsorpcji/desorpcji.

Chemisorpcyjne wiązanie wodoru to nic innego jak wiązanie chemiczne wodoru z np. metalem. Energia takiego wiązania jest przeważnie wyższa niż 50 kJmol^{-1} . Istnieją również oddziaływania pośrednie, np. zwiększona fizysoorpcja czy mechanizm Kubasa. W obu przypadkach energia wiązania wodoru waha się między 20 a 50 kJmol^{-1} [5].

Magazynowanie wodoru w wodorkach metali

Pierwszy wodorek metalu odkryto w 1869 roku przez Thomasa Grahama. Był to wodorek palladu, o którym autor pisze w swoim artykule tak „Gęstość palladu po naładowaniu ośmio- lub dziewięćset razy większą objętością

gazowego wodoru jest zauważalnie obniżona; ale zmiany nie można dokładnie zmierzyć zwykłą metodą zanurzenia w wodzie, ze względu na ciągłe wydzielanie małych pęcherzyków wodoru, które wydaje się być określane przez kontakt z cieczą” [11]. Wydzielanie się wodoru w wyniku reakcji wodorków metali z wodą, jest jedną z metod uwalniania H₂ z tych związków i wykorzystania go w wielu reakcjach chemicznych i procesach technologicznych. Przykładem takiego związku jest borowodorek sodu, NaBH₄, który wykazuje silne właściwości redukujące. W kontakcie z wodą zachodzi reakcja:



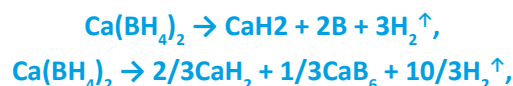
NaBH₄ był od dawna rozpatrywany jako sposób przechowywania wodoru, dedykowany pojazdom napędzanym wodorem, ze względu na stabilność w suchym powietrzu oraz duży stosunek masowy wydzielającego się wodoru do borowodorku. Reakcji borowodorku sodu z wodą towarzyszy silny efekt cieplny, który można kontrolować poprzez pH lub zastosowanie odpowiedniego katalizatora. System oparty na NaBH₄ ma pojemność gravimetryczną wynoszącą około 4% wagowych H₂ [12].

Obecnie produkcja borowodorku sodu z boranu sodu wymaga wieloetapowych procesów. Dlatego wyzwaniem determinującym zastosowanie NaBH₄ jako magazynu wodoru jest znalezienie taniej i wydajnej metody odzysku i wykorzystania produktu ubocznego reakcji borowodorku z wodą – NaBO₂ [13].

Opracowanie metody wytwarzania nanostruktur typu rdzeń-otoczka, w których rdzeń stanowił NaBH₄, zaś otoczkę nanocząstki niklu, NaBH₄@Ni, umożliwiło otrzymanie materiału zdolnego do wielokrotnego rozładowania i ponownego ładowania wodorem. Zastosowano również inne podejście do uwalniania wodoru – zamiast otrzymywania wodoru w reakcji z wodą, uwalniano go z materiału na drodze termicznej.

NaBH₄@Ni charakteryzuje się stosunkowo wysoką pojemnością wodorową (5% masowych), a sam proces absorpcji wodoru zachodzi w warunkach łagodnego ciśnienia (4 MPa). Proces desorpcji wodoru zachodzi w 350°C, w czasie krótszym niż 60 minut [14].

Temperatura procesu desorpcji wodoru z NaBH₄@Ni wydaje się być jednak zbyt wysoka aby uzyskać opłacalność ekonomiczną takiego magazynu. Efektem intensywnych prac badawczych nad materiałem zdolnym do uwalniania wodoru w niższej temperaturze jest kompozyt składający się z nanostrukturalnego borowodorku wapnia, i mezoporowatych szkieletów węglowych, Ca(BH₄)₂/MC. Zaobserwowano, że proces uwalniania wodoru z borowodorku wapnia w szkielecie węglowym rozpoczyna się już w temperaturze 100°C i jest o ponad 200°C niższy niż w przypadku krystalicznego Ca(BH₄)₂. Związek ten może uwalniać wodór w oparciu o dwie reakcje chemiczne:

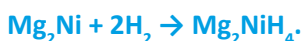


dając odpowiednio 8,7 i 9,6% wagowych wodoru.

Kompozyty Ca(BH₄)₂/MC były zdolne do desorpcji 2,4% masowych wodoru, jednakże takie ilości wodoru uzyskiwano dopiero ogrzewając związek do 500°C. Jest to temperatura zbyt wysoka aby ten materiał rozpatrywać jako materiał do zastosowań w samochodach z ogniwem paliwowym (PEM), którego ciepło odpadowe jest wykorzystywane do rozkładu magazynu wodoru (granica temperatury wynosi 120°C). Po 18 cyklach ładowania i rozładowywania, kompozyt Ca(BH₄)₂/MC utracił swoją zdolność do magazynowania wodoru [15].

Za początek rozwoju materiałowego sposobu magazynowania wodoru przyjmuje się rok 1968, kiedy dwóch uczonych – Reilly i Wishwall Jr, donieśli o międzymetalicznym wodorku Mg₂NiH₄, otrzymanym w wyniku uwodor-

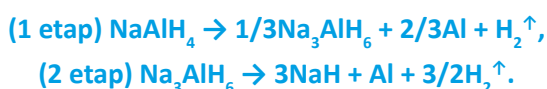
nienia Mg_2Ni [16]. Autorzy wykazali, że proces uwodornienia i odwodornienia jest całkowicie odwracalny:



Stwierdzono, że Mg_2NiH_4 bardzo wolno reaguje z wodą, w krótko terminowej ekspozycji był stosunkowo odporny na tlen atmosferyczny ale jego długoterminowe przechowywanie w zamkniętym, lecz nie całkowicie szczelnym opakowaniu, powoduje powolne utlenianie, a w konsekwencji utratę zdolności do magazynowania wodoru.

Praca Reillyego i Wishwalla przyczyniła się do poszukiwań innych związków międzymetalicznych i ich badań pod kątem zdolności magazynowania wodoru. Jednym z nich jest wodorek niklu i lantanu, o wzorze $LaNi_5H_6$, wykazujący odwracalną absorpcję wodoru w temperaturze pokojowej [17]. Spełnia on tym samym wymagania stawiane wodorkom do zastosowania w pojazdach z ogniwami paliwowymi (optymalne „okno robocze” ciśnienia i temperatury musi się mieścić w zakresie 1-10 atmosfer i 25-120°C) [12,18]. Mimo iż $LaNi_5H_6$ charakteryzuje się niską pojemnością grawimetryczną, a koszt jego wytwarzania zbyt wysoki, jest on jednym z niewielu dostępnych na rynku wodorków.

Większą pojemnością grawimetryczną charakteryzują się glinowodorek sodu $NaAlH_4$, uwalniający wodór w umiarkowanych temperaturach i niskim ciśnieniu dwuetapowo, zgodnie z równaniami reakcji [19,20]:



Stosując ciśnienie 1 atmosfery, pierwsza reakcja jest termodynamicznie korzystna w temperaturze 33°C, zaś druga w 110°C. Całkowita ilość wodoru jaka się wydziela wynosi 5,5 % wagowych.

Nadzieją nad rozwiązaniem problemu wysokiej temperatury i powolnej kinetyki uwalniania wodoru z materiałów stałych jest nanotechnologia i poszukiwanie nowych efektywnych katalizatorów. Szczególnie syntez prowadzonych zgodnie z zasadami zielonej chemii, która zachęca do bezpiecznych, ekologicznych, przyjaznych dla środowiska, opłacalnych i alternatywnych podejść, poprzez unikanie toksycznych chemikaliów i minimalizację reakcji ubocznych [21]. Przykładem syntezy potencjalnego magazynu wodoru, prowadzonej zgodnie z zasadami zielonej chemii jest synteza AlH_3 z $AlCl_3$ i MgH_2 na drodze mielenia mechanicznego (metoda mechanochemiczna) [22]:



Właściwości odwodornienia AlH_3 :



silnie zależą od czasu mielenia; po 20 godzinach syntezy uzyskano związek oddający 9,71% wagowych H_2 w temperaturze 205°C w czasie około 4 godzin. Mimo, iż szybkość reakcji odwodornienia wydaje się być słabą stroną tego materiału, opracowana metoda syntezy AlH_3 stanowi ciekawą alternatywę dla syntezy z pierwiastków, wymagającej wysokiego ciśnienia wodoru (10 GPa).

Metoda mechanochemiczna cieszy się dużą popularnością w syntezie materiałów magazynujących wodór. Szczególnie materiałów opartych na wodorku magnezu, MgH_2 . Atrakcyjność wodorku magnezu, która przyciąga uwagę na całym świecie, wynika z jego wysokiej teoretycznej pojemności wodorowej, dobrej odwracalności reakcji i stosunkowo niskich kosztów otrzymywania [23]. Zarówno MgH_2 jak i jego kompozyty są grupą najbardziej przebadanych pod kątem właściwości uwalniania i wiązania wodoru materiałów. Od 1999 roku samym nakładem

Wydawnictwa Elsevier ukazało się ponad 1000 oryginalnych prac dedykowanych magazynowaniu wodoru w postaci MgH_2 . Właściwości odwodornienia MgH_2 i jego kompozytów na drodze termicznej silnie zależą od wielkości kryształitów i ich morfologii, składu kompozytu, w tym rodzaju zastosowanych katalizatorów. Nanokompozyty MgH_2 otrzymywane w procesie reaktywnego mielenia kulowego magnezu i katalizatorów w atmosferze gazowego wodoru, są w stanie szybko wiązać H_2 nawet w temperaturze pokojowej, co umożliwi opracowanie wydajnych systemów magazynowania wodoru [24-26].

MgH_2 jest chętnie wykorzystywany do wytwarzania kompozytów z innymi wodorkami. Przykładem takim jest kompozyt MgH_2-LiBH_4 , który charakteryzuje się odwracalną reakcją absorpcji/desorpcji wodoru:



Zgodnie z powyższym równaniem reakcji, kompozyt powinien zmagazynować aż 11,3% wagowych wodoru na 1 mol. W warunkach pracy (temperatura = 400°C, ciśnienie = 50 bar), odwracalna zdolność do magazynowania wodoru wynosi 9% wagowych [27]. Niższą temperaturę odwodornienia, uzyskano zastępując $LiBH_4$ borowodorkiem sodu i wodorkiem glinu. Nowy kompozyt w 90% wagowych składał się z MgH_2 , zaś $NaBH_4$ i AlH_3 po 5% wagowych każdy. Szczytowa temperatura odwodornienia wynosiła 336,3°C, z odwracalną zdolnością magazynowania wodoru na poziomie 6,35% [28].

Oprócz termicznego procesu odwodornienia MgH_2 , związek ten jest rozpatrywany jako źródło wodoru uzyskiwanego na drodze reakcji z wodą:



W powyższej reakcji możliwe jest uzyskanie nawet 11% wagowych H_2 . Po uwzględnieniu w obliczeniach

wody, pojemność grawimetryczna maleje do 6,5% wagowych.

MgH_2 nie jest jedynym wodorkiem rozpatrywanym jako nośnik wodoru, uwalnianego na drodze reakcji z wodą. Inne wodorki to: LiH , NaH i CaH_2 , charakteryzujące się pojemnościami grawimetrycznymi odpowiednio: 7,8, 4,8 i 5,2 % wagowych. Wodorki te można bezpiecznie przechowywać i transportować, a ilość wydzielającego się wodoru można łatwo kontrolować odpowiednim dozowaniem wody. Same reakcje wodorków metali grupy 1 i 2 układu okresowego są egzotermiczne, co powoduje, że nie ma potrzeby dostarczania ciepła do układu. Główną wadą otrzymywania wodoru w reakcji wodorków z wodą jest nieodwracalność reakcji i wysoki koszt regeneracji wodorków [29].

Szczegółowe omówienie osiągnięć i perspektyw zastosowania wodorku magnezu jako źródła H_2 jest warte osobnego artykułu.

Podsumowanie

W ostatnich dwudziestu latach osiągnięto szybki postęp w zakresie poprawy wydajności magazynowania wodoru w postaci wodorków metali. Opracowano szereg nowych kompozytów i metod ich syntezy, o ulepszonych parametrach absorpcji i desorpcji wodoru. Szereg materiałów wykazuje dobre właściwości chemisorpcyjne w temperaturze pokojowej i przy stosunkowo niskim ciśnieniu. Poczyniono ogromny postęp w zrozumieniu podstawowych procesów zachodzących w reakcjach w fazie stałej. Pozwoliło to nie tylko zoptymalizować skład i morfologię materiałów pod kątem wydajności pracy magazynów H_2 , ale także pod kątem minimalizacji produkowanych odpadów. Są to ważne osiągnięcia. Jednak żaden system magazynowania wodoru w materiale stałym, który spełniałby wszystkie normy, nie został opracowany na skalę przemysłową. W szczególności należy popracować nad:

1. Poprawą kinetyki uwodornienia i odwodornienia. Mała szybkość reakcji wiązania wodoru i uwalniania go jest barierą nad zastosowaniem wodorków metali w pojazdach z ogniwami paliwowymi.
2. Wydłużeniem ilości cykli ładowania i rozładowywania magazynów aby zwiększyć żywotność tych materiałów do odwracalnego magazynowania wodoru.
3. Opracowanie nowych, zielonych technologii regeneracji magazynów wodoru, a w szczególności magazynów, w których wodór otrzymywany jest w reakcji wodoru z wodą. Pozwoli to zagospodarować produkty uboczne reakcji.
4. Bezpieczeństwem produkcji i pracy magazynów H₂ na bazie wodorków. Związki te gwałtownie reagują

z wodą i tlenem atmosferycznym. Ślady wilgoci i tlenu nie stanowią dużego zagrożenia, jednakże minimalizowanie zagrożeń jest jak najbardziej wskazane. ■

**Niniejszy artykuł dedykuję Pani Profesor Annie Trzeciak, Kierownikowi Zespołu Badawczego Katalizy i Chemii Koordynacyjnej oraz Zakładu Dydaktycznego Chemii Nieorganicznej, wieloletniej Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, wcześniej Prodziekan ds. Naukowych i Współpracy Zagranicznej. Pani Profesor Anna Trzeciak jest światowej sławy specjalistką w zakresie katalizy i Zielonej Chemii, która ekologiczne podejście do syntezy chemicznej propaguje od wielu lat, a pasję do Zielonej Chemii zaszczerpia studentom i współpracownikom.*

Literatura:

- [1] Energy economics. Dostęp na stronie <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics.html>.
- [2] International Energy Outlook 2021 (IEO2021). Dostęp na stronie https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2021_ReleasePresentation.pdf.
- [3] World Coal Association (2013) Coal statistics. World Coal Association [Online]. Dostęp na stronie <http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/>.
- [4] M. Greiml, F. Fritz, T. Kienberger, *Increasing installable photovoltaic power by implementing power-to-gas as electricity grid relief – a techno-economic assessment*, Energy 235 (2021) 121307.
- [5] M. Simanullang, L. Prost, *Nanomaterials for on-board solid-state hydrogen storage applications*, Int. J. Hydr. Energy 47 (2022) 29808.
- [6] P. Jena, *Materials for hydrogen storage: past, present, and future*, J. Phys. Chem. Lett, 2(3) (2011) 206.
- [7] Z. Chen, Z. Ma, J. Zheng, X. Li, E. Akiba, H. Li, *Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides*, Chin. J. Chem. Eng., 29 (2021) 1.
- [8] F. Bahiraei, A. Fartaj, G.A. Nazri, *Experimental and numerical investigation on the performance of carbon-based nanoenhanced phase change materials for thermal management applications*, Energy Convers. Manage., 153 (2017) 115.
- [9] H.Q. Nguyen, B. Shabani, *Metal hydride thermal management using phase change material in the context of a standalone solar-hydrogen system*, Energy Convers. Manage., 224 (2020) 113352.
- [10] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements*, Catalysis Today 120 (2007) 246.
- [11] T. Graham, *On the relation of hydrogen to palladium*, Proc. Roy. Soc. Lond. 17 (1869) 212.
- [12] S. Agro, T. DeCarmine, S. DeFelice, L. Thoma, Sandia National Laboratories Project Report, FY2005 Annual Progress Report for the DOE Hydrogen Program, November 2005, US Department of Energy (DOE).
- [13] H.K. Atiyeh, B.R. Davis, *Separation of sodium metaborate from sodium borohydride using nanofiltration membranes for hydrogen storage application*, J. Hydr. Energy 32 (2007) 229.

- [14] M.L. Christian, K.-F. Aguey-Zinsou, *Core-Shell strategy leading to high reversible hydrogen storage capacity for NaBH₄*, *ACS Nano*. 25 (2012) 7739.
- [15] C. Comănescu, G. Capurso, A. Maddalena, *Nanoconfinement in activated mesoporous carbon of calcium borohydride for improved reversible hydrogen storage*, *Nanotechnology* 23 (2012) 385401.
- [16] J.J. Reilly, R.H. Wishwall Jr., *The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg₂NiH₄*, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2254.
- [17] J.H.N.V. Vucht, F.A. Kuijpers, H.C.A.M. Bruning, *Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds*, *Philips Res. Rep.* 25 (1970) 133.
- [18] R.C. Bowman Jr., B. Fultz, *Metallic Hydrides I: Hydrogen Storage and Other Gas-Phase Applications*, *MRS Bull.*, 27 (2002) 688.
- [19] K.J. Gross, G.J. Thomas, C.M. Jensen, *Catalyzed alanates for hydrogen storage*, *J. Alloys Compd.* 330-332 (2002) 683.
- [20] B. Bogdanović, G. Sandrock, *Catalyzed Complex Metal Hydrides*, *MRS Bull.*, 27 (2002) 712.
- [21] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green chemistry and catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Berlin, Niemcy (2020).
- [22] C.W. Duan, L.X. Hu, D. Xue, *Solid state synthesis of nano-sized AlH₃ and its dehydriding behaviour*, *Green Chem.* 17 (2015) 3466.
- [23] H. Shao, L. He, H. Lin, H.W. Li, *Progress and Trends in Magnesium-Based Materials for Energy-Storage Research: A Review*, *Energy Technol.* 6 (2018) 445.
- [24] M. Felderhoff, B. Bogdanović, *High temperature metal hydrides as heat storage materials for solar and related applications*, *Int. J. Mol. Sci.*, 10 (2009) 325.
- [25] M.V. Lototsky, R.V. Denys, V.A. Yartys, *Combustion-type hydrogenation of nanostructured Mg-based composites for hydrogen storage*, *Int. J. Energy Res.* 33 (2009) 1114.
- [26] B. Delhomme, P. de Rango, P. Marty, M. Bacia, B. Zawilski, C. Raufast, S. Miraglia, D. Fruchart, *Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source*, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 9103.
- [27] J. Jepsen, C. Milanese, A. Girella, G.A. Lozano, C. Pistidda, J.M.B. von Colbe, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, *Compaction pressure influence on material properties and sorption behaviour of LiBH₄-MgH₂ composite*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 8357.
- [28] H. Lu, J. Li, T. Xie, Y. Chen, Y. Lu, Z. Liu, Q. Li, F. Pan, *Mg/MgH₂ hydrogen storage system destabilized by recyclable AlH₃-NaBH₄ composite*, article in press in *Int. J. Hydr. Energy*, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.156.
- [29] P. Millet, *Hydrogen storage in hydride-forming materials*, *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution (2014)* 368.

Notka biograficzna

Marcin Sobczyk, doktor habilitowany, profesor Uniwersytetu Wrocławskiego, chemik. Od początku swojej kariery zawodowej związany z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Specjalista w zakresie fizykochemii nieorganicznej, spektroskopii elektronowej oraz chemii lantanowców i aktynowców. Jego zainteresowania naukowe obejmują materiały luminescencyjne, szczególnie wykazujące zjawisko konwersji energii wzbudzenia z zakresu UV i NIR na zakres widzialny, czujniki optyczne, magazyny ciepła, technologie wodorowe. Jest autorem blisko 60 prac naukowych opublikowanych w polskich i zagranicznych czasopismach naukowych. Wypromował dwóch doktorantów i jest promotorem jednego przewodu doktorskiego. Był pomysłodawcą utworzenia na Wydziale Chemii UW kierunku Zielona Chemia, którego obecnie jest koordynatorem. Brał czynny udział w pracach eksperckich Porozumienia Wodorowego.

**Wojciech Pawłuszko**

Radca prawny, Pełnomocnik Zarządu ds. Zgodności

Biuro Prawne ARP S.A.

Resort klimatu szykuje kolejne regulacje wodorowe, kończy się misja pełnomocnika ds. gospodarki wodorowej

W sierpniu 2022 r. Ministerstwo Klimatu i Środowiska opublikowało projekty trzech rozporządzeń, które obejmują przepisy istotne dla dalszego rozwoju gospodarki wodorowej w Polsce. Nadzór nad przygotowaniem projektów sprawował wiceminister klimatu i środowiska Piotr Dziadzio, a ich opiekunką merytoryczną jest Elżbieta Piskorz, zastępczyni dyrektora Departamentu Ropy i Paliw Transportowych w MKiŚ.

Resort informuje w uzasadnieniach do tych projektów, że nowe przepisy zostały przygotowane na podstawie dokumentu pt. „Opracowanie wytycznych do kontroli jakości wodoru oraz skroplonego gazu ziemnego (LNG) stosowanych do napędu pojazdów samochodowych” autorstwa Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego z siedzibą w Krakowie. Wskazane projekty rozporządzeń nie są jeszcze elementem tzw. „konstytucji dla wodoru”, która ma stanowić pakiet aktów prawnych regulujących kompleksowo funkcjonowanie gospodarki wodorowej w Polsce zapowiedziany w rządowej „Polskiej Strategii Wodorowej do roku 2030 z perspektywą do roku 2040” opublikowanej 7 grudnia 2021 r. Powstanie i publikacja tejże konstytucji jest bowiem spodziewane dopiero w przyszłym roku.

Podstawą do wydania projektów rozporządzeń jest ustawa z dnia 11 sierpnia 2021 r. *o zmianie ustawy o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw oraz niektórych innych ustaw*. Wskazana nowelizacja wprowadziła do polskiego porządku prawnego z mocą od 1 stycznia 2023 r. definicje wodoru i próbki wodoru oraz zmodyfikowała definicję akredytowanego laboratorium. Wodór będzie rozumiany jako przeznaczony do napędu pojazdu wykorzystującego energię elektryczną wytworzoną z wodoru w zainstalowanych w nim ogniwach paliwowych,

oznaczony kodem CN 2804 10 00. Próbką wodoru została zdefiniowana jako paliwo w postaci wodoru pobrane do badań przez pracownika akredytowanego laboratorium, a samo akredytowane laboratorium w ramach systemu monitorowania i kontrolowania jakości paliw od 1 stycznia 2023 r. będzie definiowane jako laboratorium niezależne od przedsiębiorców wykonujących działalność gospodarczą w zakresie wytwarzania, magazynowania lub wprowadzania do obrotu paliw albo wprowadzania do obrotu paliw stałych, które uzyskało akredytację, na zasadach określonych w ustawie z dnia 13 kwietnia 2016 r. *o systemach oceny zgodności i nadzoru rynku*, do wykonywania badań jakości paliw lub paliw stałych, przy czym wymóg niezależności nie dotyczy laboratorium wykonującego badania wodoru.

Projekt rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska w sprawie wymagań jakościowych dla wodoru określa wymagania jakościowe dla wodoru do zastosowania w pojazdach samochodowych z polimerowymi ogniwami paliwowymi. Obejmuje indeks paliwa wodorowego na poziomie 99,97% oraz określa całkowitą maksymalną zawartość gazów innych niż wodór na poziomie 300 µmol/mol (mikromol na mol). W uzasadnieniu do projektu MKiŚ podkreśla, że wymagane parametry odnoszą się do wodoru typu I (gazowego – masowo wykorzystywane-

go w pojazdach z polimerowymi ogniwami paliwowymi) i typu II (ciekłego, który w przyszłości może być stosowany w transporcie) o stopniu czystości D. W ocenie resortu taki stopień gwarantuje prawidłowe funkcjonowanie pojazdów napędzanych wodorem. Wymagania jakościowe dla wodoru gazowego i ciekłego są jednakowe zgodnie z normą ISO 14687:2019. Załącznik do projektu rozporządzenia zawiera listę 15 typów zanieczyszczeń, które powinny być kontrolowane w procesie uzyskiwania certyfikatu jakości wodoru. MKiŚ wskazuje, że każde z nich wpływa na pracę ogniwa paliwowego, a więc ich kontrola jest niezbędna na potrzeby bezpiecznego i bezawaryjnego korzystania z pojazdów wodorowych.

Projekt rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska w sprawie sposobu pobierania próbek wodoru przez akredytowane laboratorium reguluje procedurę pobierania próbek wodoru potrzeby wystawiania przez producentów wodoru certyfikatów jakości wodoru. W myśl projektu procedura musi być przeprowadzana zgodnie z aktualnym poziomem wiedzy i najlepszą praktyką, w szczególności jak przedstawiono w normach ISO 19880-1:2020 oraz ISO 21087:2019. Projekt rozporządzenia charakteryzuje pojemniki stosowane do pobierania próbek wodoru, które muszą być m.in. dopuszczone do pracy pod wysokim ciśnieniem oraz do transportu wodoru jak również posiadać pasywowane powierzchnie wewnętrzne. Zgodnie z projektowanymi przepisami podczas pobierania próbek należy monitorować parametry temperatury i ciśnienia oraz osłonić układ pojemnika do pobierania próbek przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych. Przy po-

bieraniu próbki należy też uwzględnić, aby czas pomiędzy pobraniem próbki, a przekazaniem jej do akredytowanego laboratorium był ograniczony do minimum.

Projekt rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska w sprawie metod badania jakości wodoru przez akredytowane laboratorium w załączniku określa przykładowe metody badawcze, które można wykorzystać do oznaczania 15 poszczególnych zanieczyszczeń (w tym wody, węglowodorów, tlenu, dwutlenku węgla, amoniaku czy metanu). Dopuszczalne jest też korzystanie z technik badawczych niewymienionych w załączniku do projektu rozporządzenia z uwagi na dynamiczny rozwój prac badawczych nad wodorem i metodami jego badań.

Wejście w życie 1 stycznia 2023 r. pakietu rozporządzeń umożliwi producentom wodoru wystawianie certyfikatu jakości wodoru, co z kolei pozwoli na prowadzenie na rynku sprzedaży tego paliwa o odpowiednich parametrach, a to jeden z kluczowych elementów dla rozwoju gospodarki wodorowej w Polsce. Jednocześnie 8 września 2022 r. Rada Ministrów w trybie obiegowym przyjęła rozporządzenie w sprawie zniesienia Pełnomocnika Rządu do spraw gospodarki wodorowej (rozporządzenie czeka na publikację w Dzienniku Ustaw). Jako uzasadnienie Kancelaria Prezesa Rady Ministrów podała zakończenie działalności Pełnomocnika, którym był dotychczas sekretarz stanu w Kancelarii Prezesa Rady Ministrów Krzysztof Kubów, koordynator Międzyresortowego Zespołu ds. Gospodarki Wodorowej. Niemniej, prace legislacyjne nad projektami w obszarze wodoru będą prowadzone w Ministerstwie Klimatu i Środowiska. ■

**dr inż. Patryk Chaja**

Koordynator ds. Badawczo-Rozwojowych w KEZO CB PAN

Centrum Badawcze Polskiej Akademii Nauk Konwersja Energii i Źródła Odnawialne KEZO

O kluczowych działaniach i możliwościach rozwoju z Koordynatorem ds. Badawczo-Rozwojowych w Centrum KEZO Panem dr inż. Patrykiem Chaja rozmawia Pani Anna Szóstakiewicz reprezentująca firmę UNIQATE Sp. z o.o.

Kiedy oraz w jakim celu powstało KEZO Centrum Badawcze PAN?

Z początkiem 2016 roku swoją działalność badawczo-naukową rozpoczęło nowo powstałe Centrum Badawcze Polskiej Akademii Nauk KEZO – Konwersja Energii i Źródła Odnawialne, zlokalizowane w miejscowości Jabłonna położonej niespełna 30 kilometrów od centrum Warszawy. Projekt budowy Centrum został sfinansowany ze Śródków Unii Europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Województwa Mazowieckiego na lata 2007-2013. Na chwilę obecną Centrum jest jednym z większych kompleksów naukowo-badawczych w kraju poświęconych tematyce związanej z odnawialnymi źródłami energii i wyposażonym w najnowocześniejsze urządzenia pomiarowe najwyższej klasy, pozwalające na prowadzeniu prac badawczych w tematyce systemów energetycznych opartych na OZE.

W zamyśle Dyrekcji Instytutu Maszyn Przepływowych PAN z Gdańska – właściciela obiektu, kompleks laboratoriów Centrum ma stanowić zaplecze naukowe i technologiczne dla jednostek naukowych i uczelni wyższych z Polski i zagranicy, a także przedsiębiorców i samorządów zainteresowanych tematyką badawczą realizowaną w Centrum, a w szczególności przyszłą transformacją energetyczną kraju.

Czym obecnie zajmuje się KEZO?

Centrum KEZO wspiera wszelkie inicjatywy związane z procesem transformacji energetycznej Polski oraz wspiera tworzenie autonomicznych regionów energetycznych opartych na OZE oraz magazynach energii tzw. Smart Energy System. Na chwilę obecną w Centrum realizowanych jest 5 projektów europejskich w ramach programu Horyzont 2020 oraz tzw. Grantów Norweskich. Tematyka podejmowana w projektach dotyczy głównie budowy w polskich realiach demonstratorów inteligentnych systemów energetycznych opartych na OZE oraz magazynach energii. Projekty dotyczą zarówno skali gmin/samorządów lokalnych jak i indywidualnych osiedli mieszkaniowych oraz dzielnic domów jednorodzinnych. Poza tym pracownicy naukowcy Centrum aktywnie współpracują z przedstawicielami przemysłu różnych branż w tematyce dotyczącej ograniczenia poborów energii elektrycznej z sieci zewnętrznych i uzyskania pewnego rodzaju niezależności energetycznej w oparciu o dostępne w przedsiębiorstwie zasoby energetyczne oraz OZE.

Jak ARP oraz KEZO mogą współpracować na rzecz rozwoju polskiego przemysłu?

Agencja Rozwoju Przemysłu S.A. to bez wątpienia jeden z filarów koła zamachowego polskiej gospodarki.

Łącząc siły z KEZO Centrum Badawczym PAN, wierzę, że wspólnie możemy przygotować interesującą ofertę dedykowaną polskim przedsiębiorcom, którzy przez obecną sytuację geopolityczną na świecie oraz związanym z nią kryzysem energetycznym znaleźli się w sytuacji poszukiwania alternatywnych rozwiązań dotyczących utrzymania rentowności swojej produkcji. Wiemy wszyscy, że energia oraz jej koszty stanowią ważny element składowy końcowej ceny produktu oferowanego przez danego przedsiębiorcę, dlatego też tak ważne jest w dzisiejszych czasach efektywne gospodarowanie energią oraz jej produkcją zwłaszcza w dedykowanych lokalnych systemach energetycznych, tworzących rozproszone systemy energetyczne.

Czy takie tematy jako wodór są obecnie w kręgu zainteresowań Centrum w Jabłonie?

Wodór jest obecnie uważany przez wielu ekspertów za tzw. Świętego Grała Energetyki, również w KEZO uważamy, że będzie to bez wątpienia paliwo przyszłości. Na ten moment aktywnie uczestniczymy we wszystkich inicjatywach polskich oraz zagranicznych związanych z rozwojem tej gałęzi energetyki. Jesteśmy np. członkiem Mazowieckiej Doliny Wodorowej oraz aktywnie wspieramy Ministerstwo Klimatu i Środowiska w kwestii rozwoju szeroko pojętej energetyki wodorowej. Obecnie w KEZO staramy się poszukiwać synergii między systemami energetycznymi opartymi na OZE i magazynach energii a elektrolizą i produkcją zielonego wodoru. ■

