



Etudes de comportement thermique des membranes d'alliage amorphe à base de zircon pour la séparation de l'hydrogène

B.Smili^{1*}, M.Mayoufi¹, I. Kaban^{2,3}, J.G. Gasser⁴, F. Gasser⁴

¹Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université Badji-Mokhtar Annaba, BP12, 23000 Annaba, Algérie.

²IFW Dresde, Institut des Matériaux Complexes, P.O. Box 270116, 01171 Dresde, Allemagne

³TU Dresde, Institut de Science des matériaux, 01062 Dresde, Allemagne

⁴Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes Chimie, Physique et Matériaux,
Université de Lorraine, 1 Boulevard Arago - 57078 Metz cedex 3, France.

*Corresponding author E-mail: smili.billel@yahoo.fr

Abstract— Dans cet article, le comportement et la stabilité thermique de membrane amorphe NiZr₂ seront caractérisés par résistivité électrique, pouvoir thermoélectrique absolue et par des mesures DSC. Des mesures simultanées de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu ont été réalisées avec un très haut degré de précision. Dans ce contexte, l'étude de l'alliage NiZr₂ a confirmé le potentiel de ce moyen d'enquête pour étudier la cinétique, le comportement structural et thermique d'alliages amorphes. La cinétique de cristallisation de NiZr₂ (Ruban) a été étudiée dans des conditions isothermes et isochrones par les mesures de résistivité électrique. L'énergie d'activation de cristallisation E_x , pour trois mesures de "résistivité en fonction de la température avec différentes vitesses (0,5°C/min, 2,5°C/min et 5°C/min) est calculé de l'ordre de 434,2 kJ / mol et 444,6 kJ / mol à partir de l'équation Kissinger et Ozawa, respectivement. L'équation Johnson-Mehl-Avrami a été appliquée à la cinétique isothermale et les exposants Avrami sont dans la gamme de 2,97 à 3,43 avec une valeur moyenne de $n = 3,16$ qui indique que le procédé de cristallisation isotherme est principalement contrôlé par la croissance des particules avec un taux de nucléation augmentant. L'énergie d'activation calculée par l'équation d'Arrhenius d'après les 3 isothermes (335°C/341°C/347°C) diminue en fonction de fraction volumique transformée entre 20% et 80%, sachant que la valeur moyenne calculée est $E_x = 377,2$ kJ / mol. La structure cristalline et la morphologie à l'état brute et après les traitements thermique ont été identifiés par diffraction des rayons X (XRD) et au microscope électronique à balayage (SEM).

Keywords—Amorphous alloy membranes, Hydrogen separation, Activation energy, Electronic transport properties, Phase transitions

I. INTRODUCTION

L'énergie de future va progressivement passer de combustibles fossiles vers les solutions énergétiques vertes et durables, comme l'énergie de l'hydrogène. Le carburant d'hydrogène est une révolution dans l'avenir énergétique du monde en raison de leur grande capacité de convertir en

électricité ou en chaleur. les verres métalliques (VM) sont des matériaux très importants depuis leur découverte en 1960 par Klement et son équipe par la technique de trempe rapide d'alliage binaire Au-Si [1], un important travail de recherche a été mis au point sur la production, la structure, microstructure, mécanique, physique et les propriétés thermiques des verres métalliques [2,3,4] ainsi que l'utilisation dans le secteur industriel comme membranes pour la séparation et le stockage de l'hydrogène [5,6]. Les membranes à Base d'alliages amorphes deviennent de plus en plus attrayantes en raison de leur grande stabilité thermique, l'excellente résistance mécanique et leurs propriétés magnétiques douces par rapport aux alliages cristallins classiques [9]. L'application des membranes amorphes pour la séparation et la purification La séparation d'hydrogène de gaz contaminants tels que le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄) devient très importante pour la production d'énergie [10]. Pendant Ces dernières années, les membranes à base d'alliages amorphe Ni-Zr et Ni-Nb-Zr ont été proposées pour remplacer le cher coût des alliages à base de palladium [11,12], à cause de leur d'excellentes sélectivité et Perméabilité à l'hydrogène. La température de fonctionnement des membranes en alliage amorphe est influencée par la température de transition vitreuse T_g et la température de cristallisation T_x , qui doit être étudiée pour avoir des informations claires et précises sur le comportement et la portée de ces membranes, afin d'éviter le phénomène de cristallisation. Le comportement thermique des (VM) est resté un problème intéressant pour la recherche fondamentale et appliquée. Premièrement, la recherche a pour but de répondre à des questions fondamentales sur la nature du verre, la transition vitreuse, et la dévitrification. D'autre part, la compréhension de la cinétique de cristallisation est très importante en ce qui concerne le développement et la stabilité thermique de la structure des verres métalliques (VM). Les études de comportement thermique et structural des verres



Le 4^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 4th International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2016



métalliques sont axées sur l'adaptation et l'optimisation de leurs propriétés fonctionnelles pour des applications industrielles. La résistivité et de l'ATP (également connu sous le nom de coefficient de Seebeck qui est la dérivée de la résistivité par rapport à l'énergie) sont très bons et précise pour caractériser les changements dans les liquides et les solides, particulièrement pour le chauffage à petite vitesse ($> 05^\circ/\text{min}$) durant de longues durées, mieux et Plus précis que les mesures DSC [13,14] Dans le présent travail, des rubans d'alliage amorphe NiZr_2 préparé par la technique de trempe ultra rapide ont été étudiés en détail par des mesures de résistivité électriques, ATP, et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans des conditions isochrones et isothermes. Pour le régime isochrone l'énergie d'activation a été calculée par des méthodes de Kissinger [15] et Ozawa [16]. Pour bien comprendre le mécanisme du processus de cristallisation Nous avons appliqué le modèle Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [17,18] sur le régime isotherme. La structure amorphe et cristalline dans le verre métallique NiZr_2 est également confirmée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (XRD).

II. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

A. Préparation d'échantillons

Un alliage de NiZr_2 (at.%) a été préparé par la fusion à l'arc d'éléments purs de Nickel (99,7%), Zircon (99,8%) sous une atmosphère d'Ar de titane-getter, le lingot d'alliage ont été refondue de manière répétée à plusieurs reprises afin d'assurer l'homogénéité chimique. les rubans amorphes avec 35 mm de longueur, 4 mm de largeur et $45 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été préparés par refroidissement rapide sur une roue en Cuivre tournant à une vitesse de 41 m/s sous atmosphère d'argon.

B. Structure caractérisation

La morphologie et le changement structurel des membranes amorphes NiZr_2 ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX, Bruker D8 Advance) utilisant une source de rayonnement le $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) dans la plage 2θ ($20^\circ - 90^\circ$) avec un pas angulaire de $0,02^\circ$, ainsi que avec un microscope électronique à balayage (SEM, JEOL 6300 fonctionnant à 25 keV) à partir de la température ambiante jusqu'à 400°C .

C. Analyse thermique

Le pouvoir thermoélectrique absolu et la résistivité électrique ont été déterminées par la technique de la sonde à quatre points avec la méthode des petites variations de température (méthode différentielle) à l'aide d'un nouveau dispositif de mesure basé sur le logiciel LabView comme un support pour l'acquisition de données [19,20]. L'unité de mesure est constituée d'un support en inox avec des dominos en alumine pour la fixation de l'échantillon (produits dans

notre laboratoire) et 4 thermocouples de type K, calibré avec le platine pur en utilisant les valeurs de pouvoir thermoélectrique absolu donnée par Roberts et al [21]. Un thermocouple chemisier de chauffage est utilisé pour créer un gradient de température variable entre les deux extrémités de l'échantillon. Le porte-échantillon est fixé dans un tube en quartz de 60 mm de diamètre, relié à un système sous vide atmosphère d'argon pur. Le tube est placé au centre d'un four cylindrique horizontal équipé d'un thermocouple de contrôle externe raccordé à un régulateur de température JUMO d'TRON 300 qui fournit une résolution de température supérieure à $\pm 0,1 \text{ K}$. Les caractéristiques thermiques et la cinétique de cristallisation ont été étudiées à l'aide des mesures en mode continue en fonction de température ($25^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$), et en mode isotherme en fonction du temps par des mesures de résistivité électriques sous un flux continu d'argon de haute pureté. Pour les mesures isochrones, des différentes vitesses de chauffage ($0,5, 2,5$ et $5^\circ/\text{min}$) ont été utilisés. Et pour les conditions isothermes Les échantillons ont été chauffés à une vitesse constante ($0,5 \text{ K} / \text{min}$) de la température ambiante jusqu'à la température de début de la cristallisation, ensuite maintenu à cette température jusqu'à la fin du processus de cristallisation, puis refroidi à la température ambiante. Les mesures (DSC) ont été réalisées par chauffage continu au taux de $0,5 \text{ K} / \text{min}$ sous un atmosphère d'Argon pure à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC NETZSCH 404C).

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

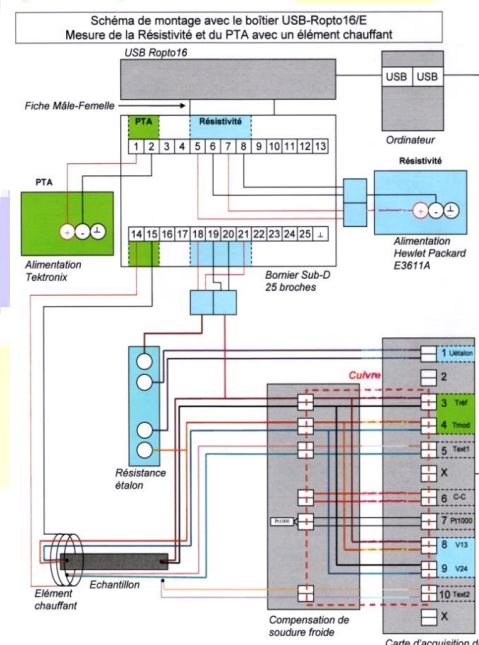


Fig. 1 Schéma de dispositif de mesures simultanées de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique



A. Description du montage de mesure

1) La résistivité électrique ρ : Un courant électrique I traverse l'échantillon de résistance R_{ech} placé en série avec une résistance étalon $R_{éta}$. Les tensions sont mesurées par un voltmètre Keithley 2001. Les équations relatant la grandeur ρ_{ech} sont formulées ci-dessous:

$$\rho_{ech} = \frac{U_{ech}}{U_{éta}} \cdot \frac{R_{éta}}{C}$$

C : est appelée constante de l'échantillon, elle caractérise sa forme géométrique. S et l , représentent respectivement la section et la longueur d'échantillon. U_{ech} et $U_{éta}$ les tensions respectives aux bornes de la résistance étalon et de l'échantillon.

2) Le pouvoir thermoélectrique absolu S : La méthode utilisée est celle de la différence des températures (ΔT) avec gradient constant suivant la relation:

$$S_{ech}(T_m) = \frac{S_{A/B}(T_m)}{p} + S_A(T_m)$$

Où $S_{A/B}$, S_A , p et T_m sont respectivement le pouvoir thermoélectrique du couple A/B , celui de A , la pente p traduisant le rapport $\Delta V_{24}/\Delta V_{13}$ et T_m , la température moyenne des thermocouples des jonctions chaude et froide. Les électrodes indispensables à la mesure du courant et des tensions sont en même temps celles des thermocouples appropriés. Les mesures simultanées de la résistivité et de PTA se font en boucle grâce au logiciel labview développé par le Dr F.Gasser.

B. Changement de température à faible vitesse ($0,5^\circ C / min$)

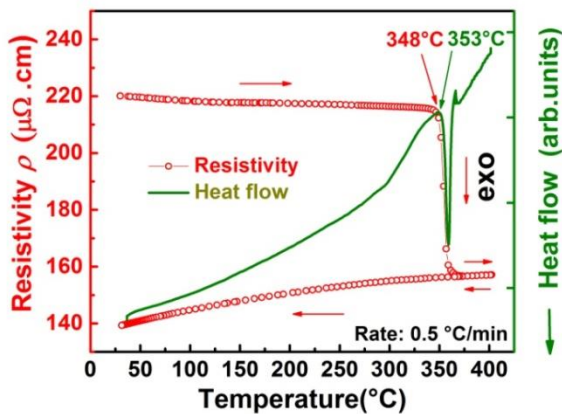


Fig. 2 Schéma de dispositif de mesures simultanées de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique

Le programme prend en charge l'acquisition, l'enregistrement en temps réel de toutes les mesures et les calculs qui en découlent dans quatre fichiers Excel. L'interface regroupe les

polynômes servant à convertir les tensions mesurées en des températures ou en coefficient de Seebeck du couples ou du corps de référence, la valeur de la résistance étalon et la valeur de la petite variation de température pour la mesure du PTA. Ces paramètres sont modifiables au cours de l'expérience.

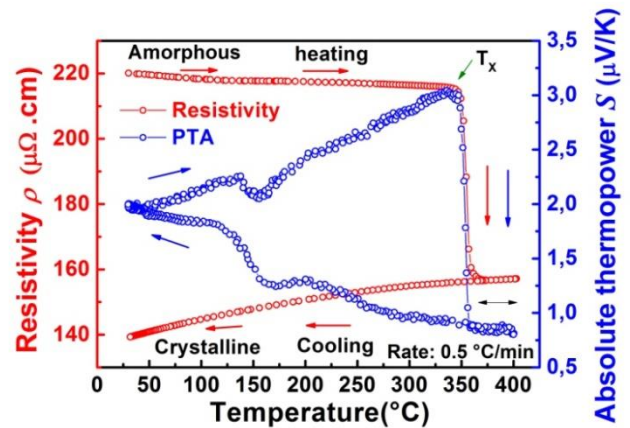


Fig. 3 Mesure simultanée-Résistivité électrique et PTA au taux de chauffage $0,5^\circ C/min$

La résistivité électrique ρ du verre métallique $NiZr_2$ mesurée à la température ambiante est égale à $219 \pm 13 \mu\Omega cm$. La résistivité diminue presque linéairement lors du chauffage jusqu'à $330^\circ C$, puis elle commence à diminuer plus rapidement et présente une forte baisse dans l'intervalle de $335^\circ C-360^\circ C$ (voir figure2 et figure3.). Après une augmentation plus faible lorsque la température augmente jusqu'à environ $400^\circ C$, la résistivité commence à augmenter après un chauffage ultérieur. Un changement de pente de la résistivité est observé à environ $175^\circ C$ (la Fig. 2) indiquant que des changements structuraux se produisent. La résistivité électrique du ruban $NiZr_2$ cristallisé varie linéairement avec un coefficient de température positif dans toute la gamme de température pendant le refroidissement. A température ambiante, la résistivité électrique de l'alliage cristallisé est 35 % plus faible que la résistivité électrique à l'état amorphe. Les variations de la résistivité électrique ρ et la puissance thermoélectrique S en fonction de la température pour l'alliage amorphe $NiZr_2$ mesurée à une vitesse de $0,5 K min^{-1}$ sont présentées sur la Fig. 3. Le thermoélectrique du verre métallique $NiZr_2$ à la température ambiante est positif: $S = 1,92 \pm 0,5 \mu V K^{-1}$. Elle augmente par chauffage jusqu'à $330^\circ C$, puis présente une faible diminution de l'intervalle compris entre $330^\circ C$ et $337^\circ C$, et descend abruptement vers la valeur $S = 0,88 \pm 0,3 \mu V K^{-1}$. Lors d'un chauffage supplémentaire ainsi que d'un refroidissement ultérieur, le ATP du verre métallique $NiZr_2$ devient et reste sur la même ligne que le premier refroidissement avec un coefficient de température positif dans une large plage de températures.



La puissance thermoélectrique se rapproche à des valeurs de l'alliage amorphe ($S = 1,92 \pm 0,5$) lors du refroidissement de l'alliage cristallisé à une température ambiante.

C. Cinétique de cristallisation non isotherme

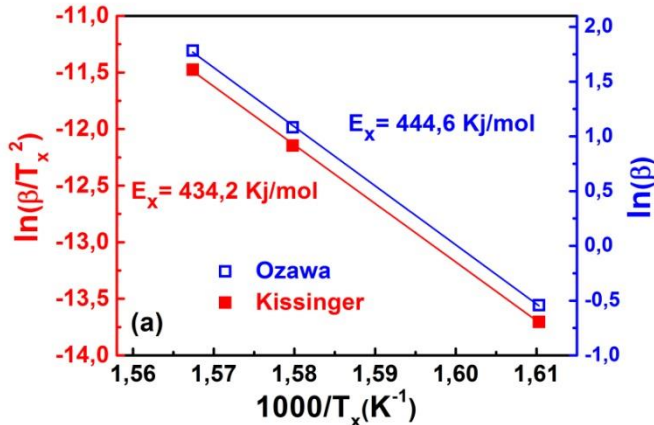


Fig. 4 Courbes de Kissinger et Ozawa d'alliage amorphe NiZr₂

La résistivité électrique a été mesurée en fonction de la température pour plusieurs vitesses de chauffage (0,5, 2,5 et 5 °C / min). Le processus de cristallisation devient lent avec la diminution de la température de recuit. De la pente, nous pouvons calculer l'énergie d'activation dans les conditions de chauffage continu à partir de l'équation de Kissinger et Ozawa. Les valeurs obtenues sont de 334,2 kJ / mol et 444,6 kJ / mol, respectivement (Fig.4).

D. Cinétique de cristallisation isothermes (JMA)

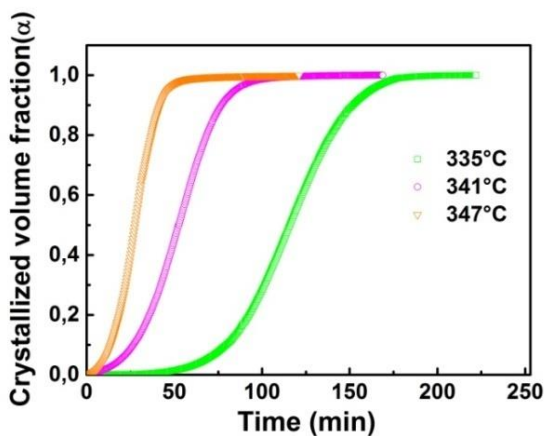


Fig. 5 Fraction de volume cristallisée (α) de l'alliage amorphe NiZr₂ en fonction du temps de maintien

Nous avons suivi le temps et la température à (20%, 50% et 80%) de cristallisation aux différentes température de maintien espacé de 6°C (335°C, 341°C et 347°C), au-dessus

de T_x (348 °C) comme le montre la Fig 5 . On voit clairement que le temps nécessaire pour réaliser la transformation de phase diminue considérablement avec la température. Elle est réduite d'environ 230 minutes à 335°C à environ 110 min à 347°C. Au cours de la nucléation et la croissance des grains, des atomes capables de surmonter la barrière d'énergie d'activation sont soumis à une cristallisation.

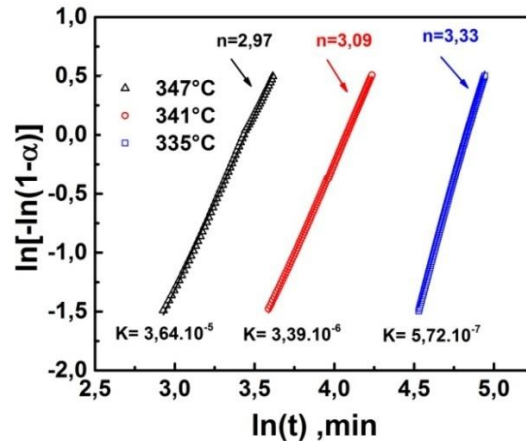


Fig. 6 Tracé de Johnson-Mehl-Avrami de l'alliage amorphe NiZr₂

Les Lignes droites approximatives peuvent être obtenues par le fit des valeurs expérimentales des isothermes pour $0,2 < \alpha < 0,8$ à l'aide de l'équation d'Arrhenius [22].

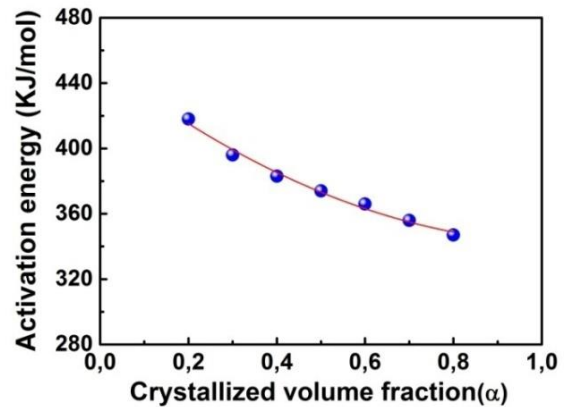


Fig. 7 Variation de l'énergie d'Activation en fonction de fraction volumique (α) de l'alliage amorphe NiZr₂

L'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la fraction de cristallisation avec une valeur moyenne de 377,2 kJ/mol présenté sur Fig.7. D'après la figure 6, on a appliqué l'équation JMA sur la cinétique isotherme [17,18]. La valeur moyenne de l'exposant Avrami $n = 3,16$, celui indique que



le processus de cristallisation est contrôlé par la croissance des particules avec un taux de nucléation qui augmente progressivement.

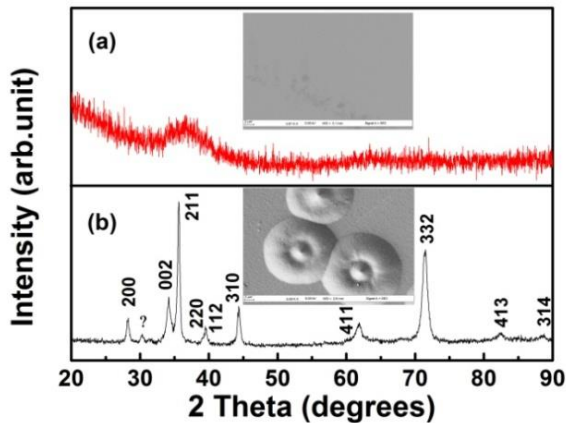


Fig. 8 Spectre de DRX et observation MEB de l'alliage NiZr₂ (a) état brut / (b) chauffer jusqu'à 400°C

Le spectre de diffraction des rayons X du ruban brut NiZr₂ constitué principalement d'un pic large, qui confirme la nature amorphe de l'alliage, affirmé aussi par l'imagerie MEB (Fig. 8). La transformation de l'état amorphe à l'état cristalline a été atteinte partiellement après 20 % de volume transformé, et complètement durant 240 min de traitement à 335°C et après chauffer jusqu'au 400°C, ce qui correspondent à la phase NiZr₂ de structure tétragonale (groupe spatial I4/mcm) avec un petit changement dans le paramètre de maille, et une taille de particule de l'ordre de 10µm.

VI. CONCLUSIONS

La grande sensibilité des propriétés de transport électronique aux changements structuraux nous a permis de trouver les transitions de phase où les amorphes passent de l'état désordonné à l'état cristallin, et étudier la cinétique de ce passage en régimes isochrone et isotherme. La précision fournie par la chaîne de mesure de la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu a été d'un apport décisif dans la détermination des températures de transitions de phases. La caractérisation par mesure de transport électronique se présente comme un moyen concurrent à la DSC, en particulier dans les cas où d'autres techniques sont difficiles à mettre en œuvre. Dans ce cadre, l'étude menée sur l'amorphe NiZr₂ a confirmé les potentialités de ce moyen d'investigation pour étudier le comportement thermique, cinétique et structural des alliages amorphes utilisés comme membranes pour la séparation d'hydrogène.

REFERENCES

- [1] K. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Nature 187 (1960) 869–870.
- [2] A. Inoue, A. Takeuchi, Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 16.
- [3] M. Iqbal, Z.Q. Hu, H.F. Zhang, W.S. Sun, J. I Akhter, J. Non-Cryst.Solids 352 (2006) 3290.
- [4] G. Sandrock, J. Alloys Compd. 293-295 (1999) 877.
- [5] V. Gorokhovskiy, K. Coulter, T. Barton, S. Swapp, Thermal stability of Magnetron Sputter Deposited NiZr Alloys for Hydrogen Gas Separation, in: MS&T 2010: Proceedings from the Materials Science&Technology Conference, Houston, Texas, October 17-21, 2010, pp. 135-145.
- [6] Inoue A, Koshiba H, Zhang T, Makino A. Wide supercooled liquid region and soft magnetic properties of Fe₅₆Co₇Ni₇Zr_{0.10}Nb (or Ta)_{0.10}B₂₀ amorphous alloys. J. Appl.Phys. 1998;83(4):1967e74.
- [7] Kimura H, Inoue A, Yamaura S-I, Sasamori K, Nishida M, Shinpo Y, et al. Thermal stability and mechanical properties of glassy and amorphous Ni-Nb-Zr alloys produced by rapid solidification. Mater. Trans., JIM 2003;44(6):1167-71.
- [8] V. S. Vasantha, H.-S. Chin and E. Fleury, "Corrosion properties of Ni-Nb & Ni-Nb-M (M = Zr, Mo, Ta & Pd) metallic glasses in simulated PEMFC conditions" in J Phys.: Con-Ser. 144 (2009) 012008.
- [9] Dolan MD, Dave NC, Ilyushechkin AY, Morpeth LD, McLennan KG. Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes. J. Membr. Sci. 2006; 285:30-55.
- [10] Hara, S. et al, "An amorphous alloy membrane without noble metals for gaseous hydrogen separation" in J Membr. Sci (2000), vol. 164, pp.289-294.
- [11] S.I.Yamaura et al., "Hydrogen permeation and structural features of melt-spun Ni-Nb-Zr amorphous alloys" in Acta Materialia (2005), vol. 53, pp. 3703-3711
- [12] L. Abadlia, F. Gasser, K. Khalouk, M. Mayoufi, and J. G. Gasser, "New experimental methodology, setup and LabView program for accurate absolute thermoelectric power and electrical resistivity measurements between 25 and 1600 K: Application to pure copper, platinum, tungsten, and nickel at very high temperatures," Rev. Sci. Instrum., vol. 85, no. 9, 2014.
- [13] O. Haruyama, N. Annoshita, H. Kimura, N. Nishiyama, A. Inoue, J. Non-Cryst, Solids 312–314 (2002) 552–556.
- [14] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702–1706.
- [15] T. Ozawa, J. Therm. Anal. 2 (1970) 301–324.
- [16] M. Avramin, Kinetics of phase change I: general theory, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103-1112.
- [17] G. Hampel, A. Pundt, J. Hesse, Crystallization of Fe₇₃Si₁₃B₉ structure and kinetics examined by X-ray diffraction and Mössbauer effect spectroscopy, J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 3195–3214.
- [18] F. Gasser, Mesures automatisées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (Automatic measurement of resistivity and absolute thermoelectric power), Software registered at the Agency for the Protection of Programs, (2010), Reg. No. FR.001.190009.000.S.P.2010.000.31235.
- [19] L. Abadlia, F. Gasser, K. Khalouk, M. Mayoufi, J.-G. Gasser, Structural changes of amorphous Fe₈₆Cr₆P₆C₂ alloy according to temperature and time determined by resistivity, thermopower and DSC, Université de Lorraine, (to be published).
- [20] R.B. Roberts, F. Righini, R.C. Compton, Philos. Mag. B 52 (1985) 1147–1163.
- [21] R.F. Cochrane, P. Schumacher and A.L. Greer. Mater. Sci. Eng.A, 134, (1991), 367.