

Effects of Remelting on the Microstructure and Absorption/Desorption Characteristics of $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ Hydrogen Storage Alloy

Mohammad judaki¹, *Masumeh seifollahi², Seyed Mahdi Abbasi³, Seyed Mahdi Ghazi Mir Saeed⁴

1- M.Sc. Researcher, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology, Tehran, Iran.

2- Assistant professor, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology, Tehran, Iran.

3- Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology, Tehran, Iran.

4- M.Sc. Researcher, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology, Tehran, Iran.

Citation: judaki M, seifollahi M, Abbasi S.M, Ghazi Mir Saeed S.M. Effects of Remelting on the Microstructure and Absorption/Desorption Characteristics of $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ Hydrogen Storage Alloy. Metallurgical Engineering 2020; 23(2): 131-141 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.132156.1294>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.132156.1294>

ABSTRACT

In this article, the effects of VIM and VAR remelting processes are investigated on the microstructure and absorption/desorption characteristics of $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ hydrogen storage alloy. The main alloy prepared in a Vacuum induction furnace and remelted in VIM and VAR. The microstructures and phases were analyzed with SEM and XRD. Hydrogen absorption/desorption characteristics is performed on Sievert apparatus. The results showed that the microstructure is consisting of matrix, second phase as a result of Al segregation, porosities and cracks. The second phases in the main alloy and VAR remelted have low content of La and Ce. This phase is solutionized or decreased to low level in VIM remelted alloy. Remelting, also, declined the absorption pressure to 21.55 and 18.17 bar and the desorption pressure to 7.13 and 5.49 bar in VAR and VIM remelted alloy, but increased the hydrogen storage capacity increased to 1.42 and 1.46 wt% respectively. The more the homogeneity degree, the less the absorption/desorption pressure and the more the hydrogen storage capacity.

Keywords: Hydrogen Storage, $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ Alloy, VIM and VAR Remelting, PCT curves, microstructure.

Received: 5 August 2020

Accepted: 29 November 2020

■ ■
 * **Corresponding Author:**

Masumeh Seifollahi, PhD

Address: Metallic Materials Research Center, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 22936494

E-mail: m_seifollahi@mut.ac.ir

اثر فرآیند ذوب مجدد بر ریزساختار و مشخصه جذب و واجذب آلیاژ جاذب هیدروژن $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$

محمد جودکی^۱، معصومه سیف‌اللهی^۲، سیدمهدی عباسی^۲، سیدمهدی قاضی میرسعید^۴

- ۱- محقق، کارشناس ارشد متالورژی مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.
- ۲- استادیار، مهندسی مواد و متالورژی؛ مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.
- ۳- استاد، مهندسی مواد و متالورژی؛ مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.
- ۴- محقق، کارشناس ارشد متالورژی مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

چکیده

در این پژوهش، اثر فرآیند ذوب مجدد VAR و VIM آلیاژ جاذب هیدروژن $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ بر ریزساختار و مشخصه‌های جذب و واجذب هیدروژن بررسی شد. آلیاژ اولیه به روش ذوب القایی تحت خلأ تهیه و توسط فرآیندهای VIM و VAR ذوب مجدد شدند. آنالیز ریزساختاری و فازی توسط SEM و XRD انجام و مشخصه‌های جذب و واجذب با آزمون سیورت ارزیابی شد. ریزساختار شامل فاز زمینه، فاز دوم در اثر جدایش Al، تخلخل و ترک است. فاز دوم در آلیاژ اولیه و آلیاژ ذوب مجدد شده در VAR، مقادیر ناچیزی از عناصر La و Ce را داراست و فاز دوم در آلیاژ ذوب مجدد شده در VIM در فاز زمینه حل شده و یا به مقدار بسیار ناچیزی کاهش پیدا کرده است. همچنین ذوب مجدد، فشار جذب را در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VAR و VIM به ترتیب از مقدار ۷/۲۸ به ۷/۱۳ و ۵/۴۹ bar فشار واجذب را به ترتیب از مقدار ۲۲/۸۶ به ۲۱/۵۵ و ۱۸/۱۷ bar کاهش و میزان ذخیره‌سازی هیدروژن را از ۱/۴۱ به ۱/۴۲ و ۱/۴۶ wt% افزایش داده است. نتایج نشان داد که هر چه میزان همگنی ترکیب بیشتر می‌شود، یا به عبارت دیگر هر چه میزان فاز دوم کاهش پیدا می‌کند، فشار جذب و واجذب کمتر شده و ظرفیت ذخیره‌سازی بیشتر می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ذخیره‌سازی هیدروژن، آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ ، ذوب مجدد در VAR و VIM، نمودارهای PCT، بررسی‌های ریزساختاری.

دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۱۵ | پذیرش: ۱۳۹۹/۰۹/۰۹

۱. مقدمه

مانند ذوب القایی تحت خلأ (VIM)، ذوب قوسی تحت خلأ (VAR)، آلیاژسازی مکانیکی، پلازما اسپری و ذوب اسپینی تولید می‌شوند که مناسب‌ترین و در دسترس‌ترین روش‌ها ذوب القایی تحت خلأ و ذوب قوسی تحت خلأ می‌باشند. از میان دو روش نام برده شده نیز، ایده‌آل‌ترین روش برای تولید هیدریدها ذوب القایی در خلأ است [۵]. کاظمی پور و همکاران [۶] نشان دادند در آلیاژ $Ti_{0.72}Zr_{28}Mn_{1.4}V_{0.4}$ پایداری سیکلی نمونه‌ی تهیه شده با روش پلازما اسپری بیشتر از نمونه‌ی تهیه شده با روش ذوب القایی تحت خلأ بوده، اما ظرفیت ذخیره‌ی نمونه‌ی پلازما اسپری کمتر از نمونه‌ی ذوب القایی است.

در فرآیند ذوب القایی تحت خلأ در مقایسه با فرآیندهای ذوب در هوا، مقدار اکسیژن و نیتروژن مذاب به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. در نتیجه، آلیاژهای تولیدشده با VIM، اکسیدها و نیتریدهای کمتری داشته و آلیاژهای تولیدشده

هیدروژن جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی محسوب می‌شود ولی ذخیره و حمل آن به صورت گاز فشرده و یا مایع سرد، هزینه و خطرات بالایی دارد. به همین دلیل دانشمندان به دنبال یک روش جدید برای ذخیره‌سازی هیدروژن هستند [۱]. آلیاژهای هیدرید فلزی به سبب ایمنی بالا، عدم نشت و هزینه‌ی کمتر، نماینده خوبی برای ذخیره‌سازی هیدروژن می‌باشند [۲]. $MmNi_5$ از آلیاژهای جاذب هیدروژن بوده که علاوه بر ظرفیت جذب مناسب به سادگی فعال می‌گردد [۳]. $MmNi_5$ میزان جذب و واجذب تقریباً برابر با ترکیب $LaNi_5$ را دارد و جایگزینی Ni با عنصر Al، منجر به افزایش حجم سلول واحد، کاهش فشار فلاتی^۱ و افزایش پایداری هیدریدها می‌شود [۴].

آلیاژ هیدریدهای فلزی از طریق روش‌های مختلفی

1. Plateau pressure

* نویسنده مسئول:

دکتر معصومه سیف‌اللهی

نشانی: تهران، لویزان، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، پژوهشکده مواد فلزی.

تلفن: ۲۲۹۳۶۴۹۴ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: m_seifollahi@mut.ac.ir

جدول ۱. درصد وزنی عناصر آلیاژیهای $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ ذوب مجدد شده به روش VIM و VAR.

Al	La	Ce	Ni	روش ذوب	نام اختصاری
۱/۲	۱۳	۲۰/۵	۶۵/۳	VIM	Al-VIM
۳/۱۸	۶/۷۰	۱۰/۴۷	۷۹/۶۴		
۱/۳	۱۳/۱	۲۱/۳	۶۴/۳	ذوب مجدد به روش VAR	Al-VAR
۳/۴۷	۶/۷۸	۱۰/۹۴	۷۸/۸۱		
۱/۰	۱۳/۰	۲۰/۳	۶۵/۷	ذوب مجدد به روش VIM	Al-VIM2
۲/۶۶	۶/۷۱	۱۰/۳۹	۸۰/۲۵		

دوروش VIM و VAR (مستقر در دانشگاه صنعتی مالک اشتر) مجدداً ذوب شدند. شمش تهیه شده به وزن ۵ کیلوگرم به روش VIM پس از جوش دادن به الکتروود VAR درون کوره VAR ذوب مجدد شد. جهت بررسی ذوب مجدد VIM، نمونه پس از قرار گرفتن در بوتله آلومینایی درون کوره VIM ذوب مجدد گردید.

برای اختصار آلیاژ اولیه ذوب شده به روش VIM با نام اختصاری Al-VIM، آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VAR با نام اختصاری Al-VAR و آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VIM با نام اختصاری Al-VIM2 نشان داده شده است. درصد وزنی و اتمی عناصر آلیاژها با استفاده از تحلیل EDX در جدول ۱ نشان داده شده است، که تاییدکننده تشکیل آلیاژها با فرمول ساختاری می‌باشند.

برای بررسی‌های ریزساختاری، نمونه‌ها توسط محلول اسیداستیک و اسید نیتریک (۵۰:۵۰ درصد حجمی) به مدت ۸ ثانیه اچ شدند. سپس برای مشاهده ریزساختار و فاز دوم از میکروسکوپ نوری^۵ (OM) مدل OLYMPUS BX51 استفاده گردید و برای شناسایی فاز دوم، بررسی مورفولوژی و درصد عناصر سازنده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ECMUT VEGA3 TESCAN مجهز به EDX، تصاویر، آنالیز عنصری و همچنین نقشه توزیع عناصر^۶ (MAP) تهیه شد. جهت آنالیز فازی نمونه‌ها از آنالیز تفرق اشعه ایکس به وسیله دستگاه INEL Equinox 6000 با لامپ مس ($K\alpha = 1/54 \text{ nm}$)، گام ۰/۰۵ درجه، محدوده ۱۰۰-۰ درجه، دمای محیط و ولتاژ ۴۰ kV استفاده شد.

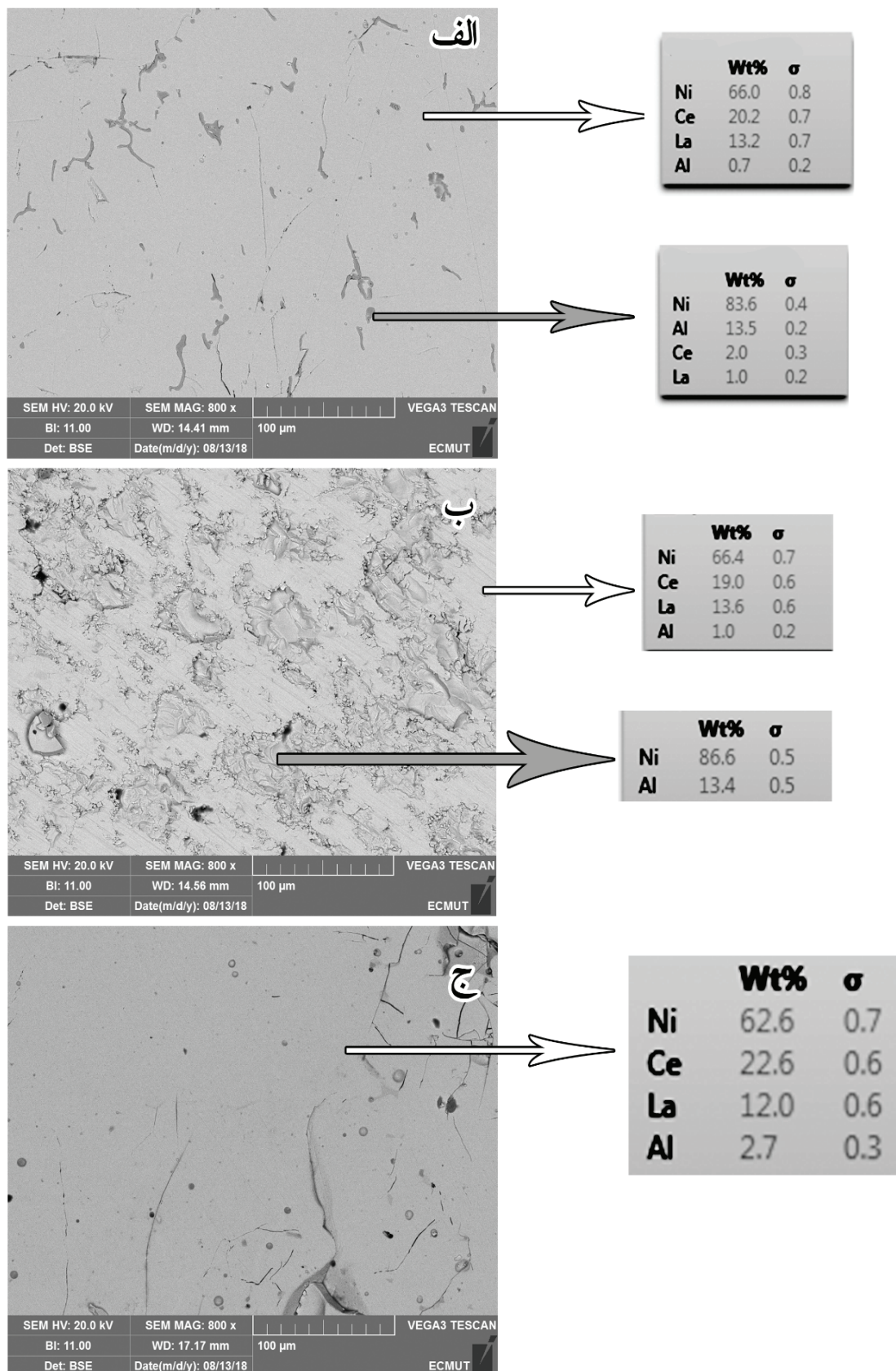
مشخصه‌های هیدروژنی آلیاژها با استفاده از دستگاه سیورت (ساخته شده در دانشگاه صنعتی مالک اشتر) که مبتنی بر اندازه‌گیری حجمی است، در دمای محیط اندازه‌گیری شد. فرآیند گاززدایی و فعالسازی نمونه‌ها تحت شرایط خلا^۵ 10^{-5} bar در مدت‌زمان ۱ ساعت تا دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۴ ساعت (انجام شد (فعالسازی و گاززدایی با گاز هیدروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد وزنی انجام شد. گاز وارد محفظه شده و ژس از یک ساعت محفظه خلا^۵ می‌گردد). برای انجام آزمایش‌های جذب و واجذب، نمونه‌ها در معرض گاز هیدروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد وزنی

تمیزتر هستند. کنترل عناصر آلیاژی در این روش خیلی دقیق و تولید پرهزینه است. در این روش آلیاژ با یک‌بار ذوب می‌تواند به همگنی ساختاری نسبتاً مطلوبی دست پیدا کند [۷]. در صورتی که روش VAR به تنهایی مورد استفاده قرار گیرد، برای تولید هیدریدهای همگن باید حداقل ۲ بار آلیاژ را ذوب مجدد کرد تا آلیاژی همگن حاصل شود. همچنین با توجه به سرعت سرمایش بالا در روش VAR، این روش می‌تواند در کاهش جدایش‌های آلیاژی نیز مفید باشد [۸]؛ در نتیجه منجر به همگن‌تر شدن آلیاژ و کاهش فشار فلاتی (مسطح) شود [۹]. یوانگ و همکاران [۱۰] در آلیاژ جاذب هیدروژن بر پایه TiZr نشان دادند که ذوب مجدد با روش VAR، روی آلیاژهای تولید شده بوسیله VIM، موجب همگن‌تر شدن ریزساختار و کاهش فشار فلاتی می‌شود؛ اما ظرفیت جذب تغییری نمی‌کند. در تحقیقات دیگر [۱۱ و ۱۲] با مطالعه اثر روش انجماد سریع ذوب اسپینی، گزارش شده است که انجماد سریع منجر به ایجاد ریزساختاری شده که افزایش پایداری سیکلی و کاهش فشار فلاتی را در پی دارد.

در اکثر مقالات روش VAR به عنوان روش ذوب اولیه و به دفعات بالا به کار برده شده است و کمتر تحقیقی اثر ذوب مجدد به هر دو روش VIM و VAR را روی خواص هیدروژنی آلیاژهای جاذب هیدروژن به صورت دقیق و کامل بررسی کرده است. لذا هدف از این پژوهش، بررسی اثر فرآیند ذوب مجدد در VIM و VAR بر ریزساختار و خواص هیدروژنی آلیاژ جاذب هیدروژن $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ است.

۲. مواد و روش تحقیق

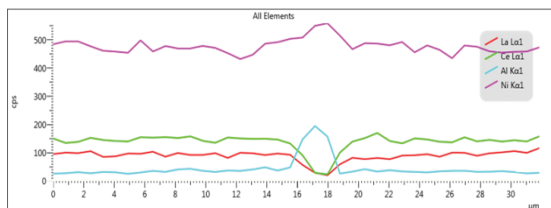
آلیاژ اولیه $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ با دمای ذوب تقریبی ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، در کوره ذوب القایی تحت خلا (10^{-2} mbar) مستقر در دانشگاه صنعتی مالک اشتر و بوتله‌های آلومینایی ذوب و در قالب فلزی به ابعاد $10 \times 8 \times 6$ سانتی‌متر ریخته‌گری شد. میش متال با ترکیب 60Ce-40La درصد وزنی، به همراه نیکل با خلوص ۹۹/۹ درصد وزنی درون بوتله ریخته شد. پس از ذوب، آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹۵ درصد وزنی به مذاب افزوده شد. جهت بررسی ذوب مجدد، آلیاژ بدست آمده به



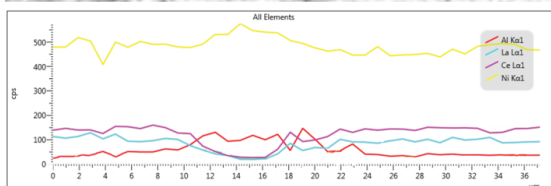
شکل ۱. تصویر الکترون برگشتی ریزساختار آلیاژهای الف: Al-VIM، ب: Al-VAR، و ج: Al-VIM2 (فلش سفید): نشان دهنده درصد وزنی فاز زمینه (فلش خاکستری): نشان دهنده درصد وزنی فاز دوم

جابجایی پیک در اثر افزایش فاصله صفحات ناشی از افزایش و کاهش Al در فاز زمینه نیز پیش از این توسط کومار [۱۵] گزارش شده بود. این نکته قابل ذکر است که فاز دوم با توجه به تصاویر الکترون برگشتی و EDX در شکل ۱ تشکیل شده است، اما بر اساس نتایج پراش اشعه ایکس، آلیاژها تکفاز هستند، بنابراین می توان نتیجه گرفت که فاز دوم کمتر از میزان خطای دستگاه پراش اشعه ایکس (یعنی ۵ درصد) در آلیاژها بوجود آمده است و می توان آلیاژها را همگن و تکفاز در نظر گرفت. مقادیر پارامتر شبکه و حجم سلول واحد برای هر سه آلیاژ محاسبه شده که با توجه به خطای آزمایش، این مقدار تقریباً بدون تغییر مشاهده شد. این مقادیر برای پارامترهای a (Å)، c (Å) و v به ترتیب عبارتند از: ۴/۹۰۵۸، ۳/۹۸۸۰ و ۸۳/۱۲۲۰.

یکی دیگر از مواردی که در ریزساختار مشاهده می شود، تخلخل و ترک است. تخلخلها و ترکها به علت ماهیت ترد آلیاژ و فرآیند تولید آنها در ساختار بوجود آمده است. تا حدی که شمش حاصله به راحتی توسط دست خورد می شود. با توجه به اینکه این آلیاژها به صورت پودر به کار می روند؛ این مسئله مهم نیست. علاوه بر این، ترکها نواحی مناسبی برای نفوذ هیدروژن هستند که در فرآیند فعال سازی و شروع جذب و واجذب مؤثر بوده و آن را تسهیل می کند [۱۶].



الف



ب

شکل ۲. آنالیز خطی از فاز دوم آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ (الف) ذوب شده به روش VIM و (ب) ذوب مجدد شده به روش VAR.

قرار داده می شدند و فرآیند جذب انجام می شد و پس از اتمام مراحل جذب، نمونه ها تحت خلأ قرار می گرفتند و فرآیند واجذب کامل می شد. در ادامه منحنی های همدمای فشار - ترکیب-دما^۲ (PCT) بر اساس داده ها رسم و مقادیر فشار جذب و واجذب و اثر پسماند^۳ بر اساس معادله ۱ محاسبه شد [۱۳].

معادله (۱)

$$H_f = \ln\left(\frac{P_{abs}}{P_{des}}\right)$$

که در این رابطه، P_{abs} ، P_{des} به ترتیب فشار جذب و واجذب هستند.

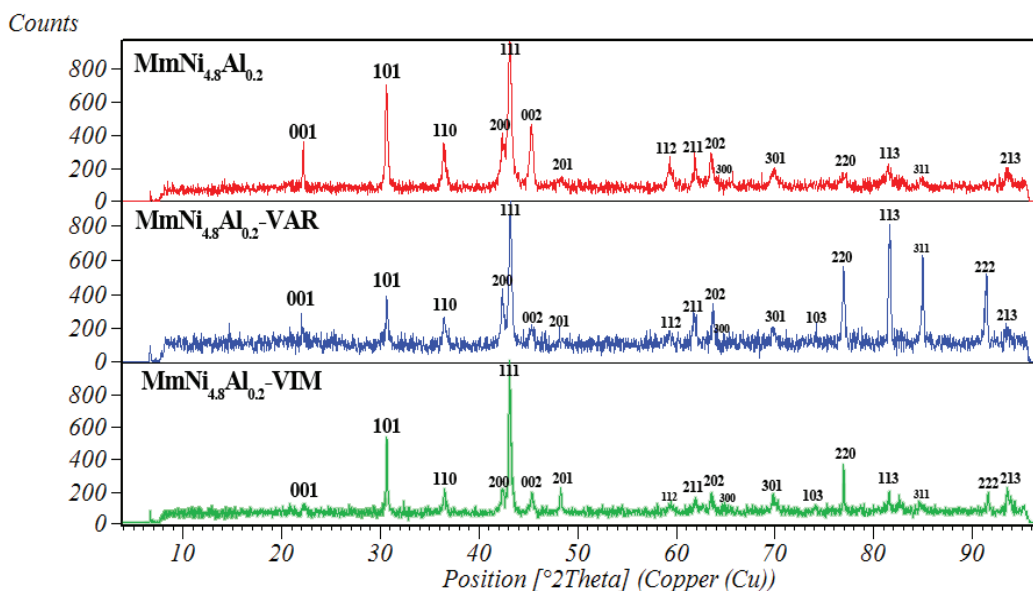
۳. نتایج و بحث

بررسی ریزساختار، ترکیب شیمیایی و آنالیز فازی

ریزساختار آلیاژهای Al-VIM، Al-VAR، Al-VIM2 در شکل ۱ نشان داده شده است. ریزساختار شامل فاز زمینه، فاز دوم در اثر جدایش Al، تخلخل و ترک است. میزان Al در فاز زمینه آلیاژهای Al-VIM، Al-VAR و Al-VIM2 به ترتیب برابر ۰/۷، ۱/۰ و ۱/۸ درصد وزنی است که نشان دهنده افزایش عنصر Al پس از ذوب مجدد VIM و VAR در فاز زمینه است. اگرچه در فرآیند آلیاژسازی هر سه آلیاژ مقدار Al برابری داشته اند اما در Al در آلیاژ Al-VIM2 بیشتر وارد فاز زمینه شده است و در مکان های مرجح، Al با Ni جایگزین شده و در نتیجه مقدار فاز دوم را نیز کاهش داده است. لازم بذکر است که فاز دوم در آلیاژهای Al-VAR و Al-VIM مقادیر ناچیزی از عناصر La و Ce را داراست. فاز دوم در ریزساختار آلیاژ Al-VIM2 در فاز زمینه حل شده و یا به مقدار بسیار ناچیزی کاهش یافته است. نتایج آنالیز خطی در شکل ۲ نیز موید این مطالب است. به نظر می رسد این امر به دلیل ذوب مجدد و سرمایه سریع حاصل شده است.

الگوی پراش سنجی اشعه ایکس برای نمونه های Al-VIM، Al-VAR و Al-VIM2 در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهند که فاز غالب این ساختار فاز $CeNi_5$ است. قله های پراش به دست آمده متناظر با ساختار هگزاگونال نوع $CeNi_5$ (گروه فضایی ۶P/mmm) و شماره کارت استاندارد: ۰۹۳۹-۰۶۵-۰۳ هستند. همچنین پیک مشخصه فاز دیگری در زمینه در شکل وجود ندارد که نشان می دهد که فاز ثانویه اگر تشکیل شده باشد مقدار آن کمتر از محدوده خطای آزمون پراش اشعه ایکس است. لازم بذکر است که آزمون پراش سنجی اشعه ایکس دارای ۲ الی ۵ درصد خطا در تشخیص فازها می باشد [۱۴]. افزایش و

2. Pressure-composition- Temperature
3. Hysteresis Effect



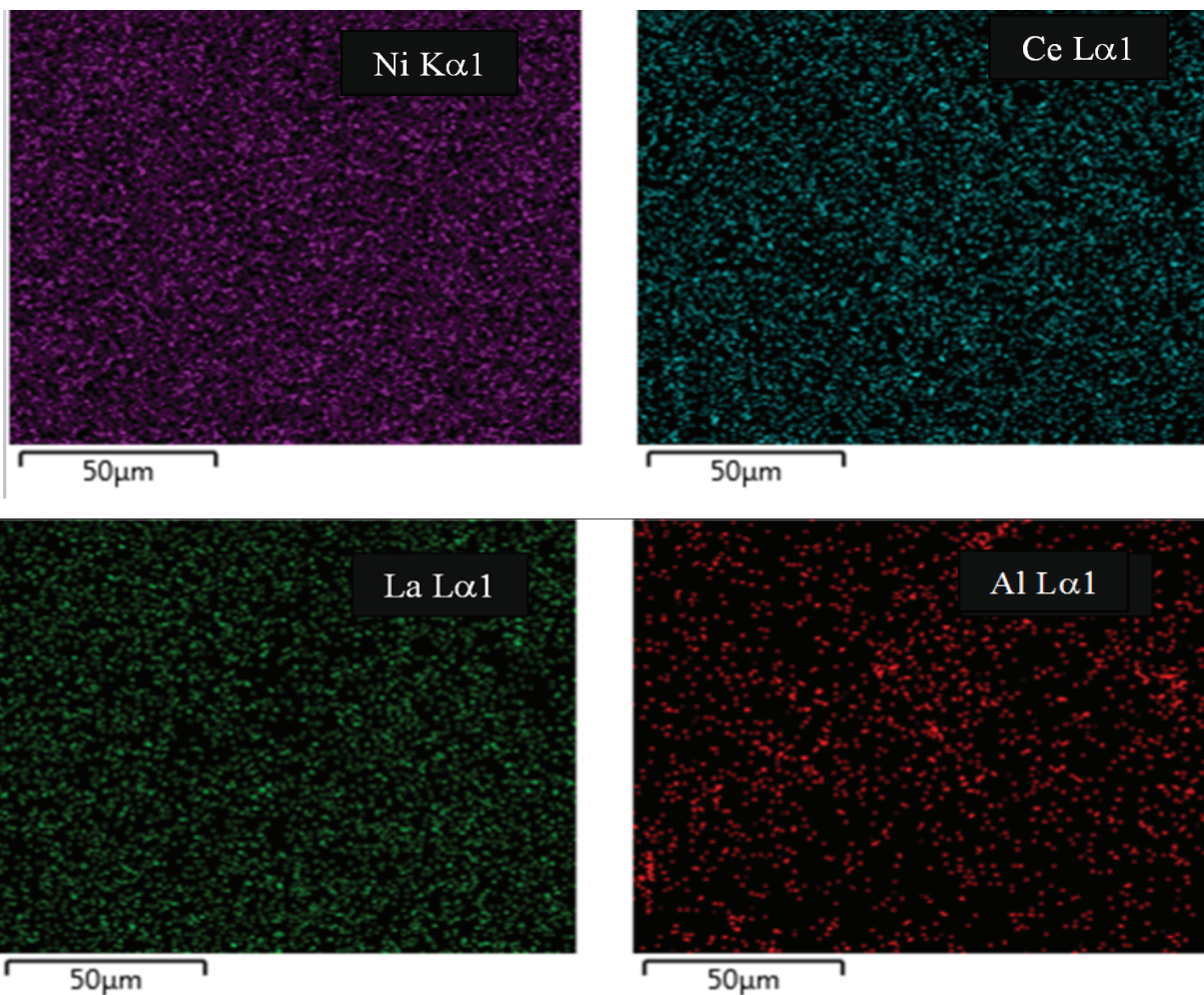
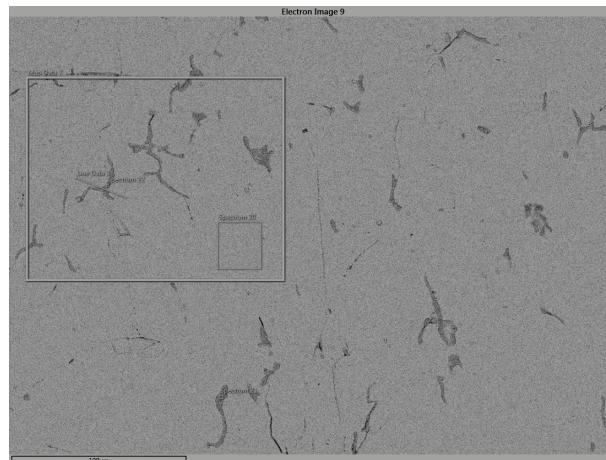
شکل ۳. الگوی پراش سنجی اشعه ایکس برای نمونه‌های Al-VIM، Al-VAR و Al-VIM2 قبل از جذب و واجذب هیدروژن

سلول واحد شده و فرآیند جذب هیدروژن را ساده‌تر می‌کند. شرما و همکارانش [۱۷] به این نتیجه رسیده‌اند که افزایش مقدار Al در ترکیب $LaNi_{5-x}Al_x$ موجب افزایش حجم سلول واحد می‌گردد، و با افزایش حجم سلول واحد هیدروژن‌ها راحت‌تر جذب شده و فشار فلزاتی کاهش می‌یابد. این موضوع باعث شده که فشار جذب و واجذب از مقدار ۲۲/۸۶ (bar) و ۷/۲۸ برای آلیاژ Al-VIM به مقدار ۲۱/۵۵ (bar) و ۷/۱۳ برای آلیاژ Al-VAR و مقدار ۱۸/۱۷ (bar) و ۵/۴۹ برای آلیاژ Al-VIM2 کاهش داده شود. پسماند آلیاژ تقریباً بدون تغییر مانده و از ۱/۱۴ به مقدار جزئی به ۱/۱۰ در آلیاژ Al-VAR کاهش و ۱/۱۹ در آلیاژ Al-VIM2 افزایش یافته است. همچنین حداکثر ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن از مقدار ۱/۴۰ % H/M wt برای آلیاژ Al-VIM به مقدار ۱/۴۶ % H/M wt برای آلیاژ Al-VIM2 افزایش داده است. این مقدار از نظر عددی ناچیز است ولی با توجه به اینکه فشار جذب به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و در مقابل ظرفیت جذب کاهش نداشته؛ لذا نتیجه بدست آمده بارز است. چنین به نظر می‌رسد با همگن‌تر شدن ساختار آلیاژ بوسیله روش VAR و VIM، فاز ثانویه در فاز زمینه حل گردیده است و اتم‌های Al بیشتری وارد سلول واحد Al-VIM شده است. کم شدن و تغییر اندازه فاز دوم در ریزساختار موجب افزایش حجم پنج موقعیت قرارگیری اتم‌های بین‌نشین هیدروژن $(0,0,\frac{1}{2})$ ، $3f(0,0,\frac{1}{3})$ ، $4h(0,3,\frac{2}{3},\frac{1}{3})$ و $12n(0,4,0,0,1)$ و $12o(0,3,0,2,0,4)$ شده است. در نتیجه مقدار جذب و واجذب با افزایش همراه بوده است [۱۸، ۱۹]. لازم به ذکر است که نتایج به دست آمده برای ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن و فشارهای تعادلی

تصاویر الکترون برگشتی SEM و map نمونه‌های Al-VIM، Al-VAR و Al-VIM2 که در شکل ۴، ۵ و ۶ نشان داده شده است؛ نتایج آنالیز خطی را تایید می‌نماید. با توجه به شکل ۴ و ۵، پس از ذوب مجدد آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ به روش VAR و بدست آمدن آلیاژ Al-VAR، عنصر Al بیشتر در زمینه پخش گردیده است و نمونه همگن‌تر شده است. با توجه به شکل ۴ و ۶ پس از ذوب مجدد آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ به روش VIM و بدست آمدن آلیاژ Al-VIM2، عنصر Al بیشتر در زمینه و شبکه آلیاژ پخش گردیده است. انتظار می‌رود با افزایش عنصر Al در زمینه فشارهای جذب و واجذب و حداکثر ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن کاهش یابد که در بخش بعد بررسی گردیده است.

ویژگی‌های هیدروژنی آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ ذوب مجدد شده

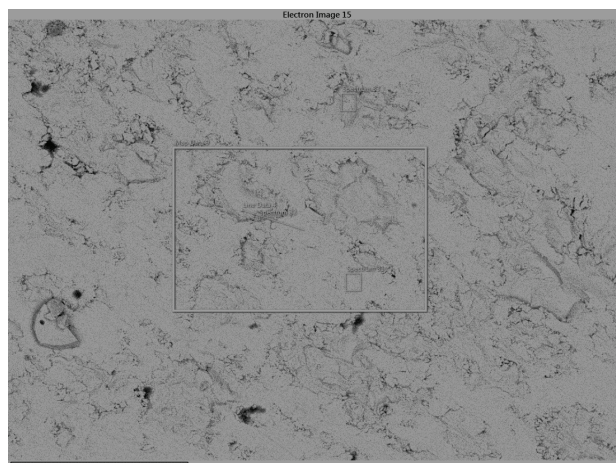
شکل ۷، نمودارهای PCT جذب و واجذب ترکیب‌های Al-VIM، Al-VAR و Al-VIM2 را نشان می‌دهد و همچنین نتایج ویژگی‌های هیدروژنی ترکیب‌ها در جدول ۲ آمده است. بعد از ذوب مجدد، آلیاژ Al-VAR فشار جذب و واجذب و همچنین پسماند کمتری را نسبت به آلیاژ Al-VIM به ثبت رسانده است، یعنی در فشار پایین‌تر مقدار هیدروژن بالاتری را نسبت به آلیاژ Al-VIM جذب نموده است و به عبارتی اتم‌های هیدروژن بسیار راحت‌تر و در فشار کمتری وارد سلول واحد هیدرید می‌گردند. به نظر می‌رسد، اتم‌های Al بیشتری وارد سلول واحد Al-VAR شده‌اند. جایگزینی عنصر Al با Ni منجر به افزایش پارامترهای شبکه و در نتیجه افزایش حجم



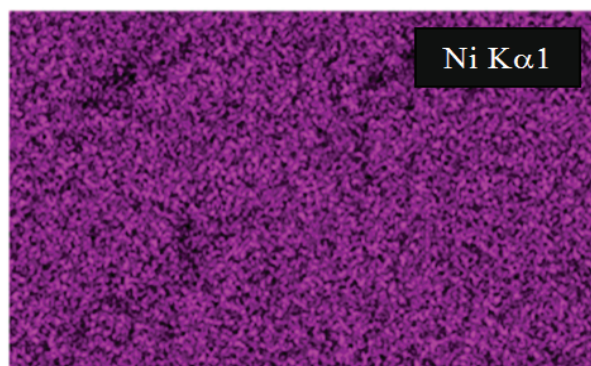
شکل ۴. تصویر الکترون برگشتی و MAP میکروسکوپ الکترونی روشی آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ ذوب شده به روش VIM

ناحیه فلاتی در منحنی PCT گردیده است. شیب نمودار جذب و واجذب، نشان‌دهنده‌ی نسبت ظرفیت ذخیره‌سازی در منطقه میانی (بین ۰/۵ - ۰/۰۱ مگا پاسکال) به کل ناحیه برگشت‌پذیر است. فاکتور شیب می‌تواند قسمت فلاتی نمودار را توضیح دهد، افزایش مقدار شیب به معنی عملکرد

جذب و واجذب برای آلیاژ $MmNi_5$ در مرجع [۱۵] به ترتیب ۱/۴۴ %wt، ۴۹/۶ (bar) و ۱۸/۵ (bar) بوده است. همه نمودارهای PCT در شکل ۷، مناطق سه منطقه فازی را نشان می‌دهند. همچنین با توجه به جدول ۳ و شکل ۷، ذوب مجدد هر دو روش VIM و VAR موجب کاهش شیب

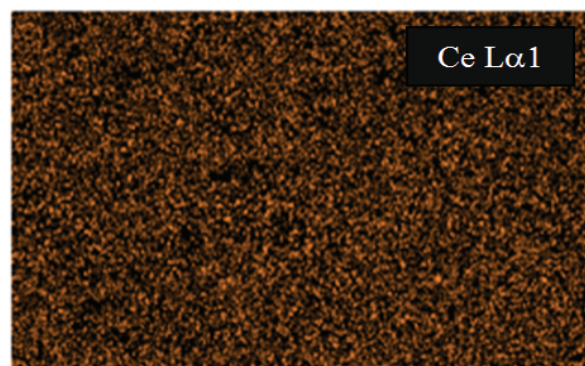


Ni Kα1



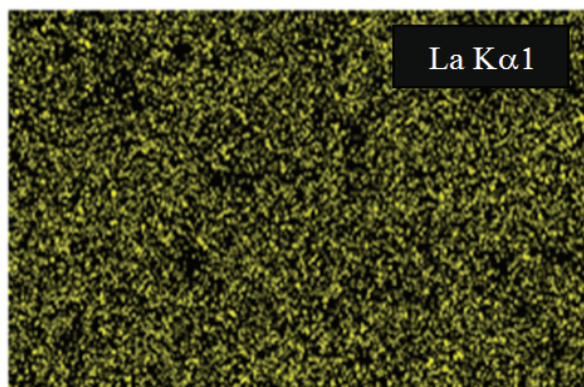
50µm

Ce Lα1



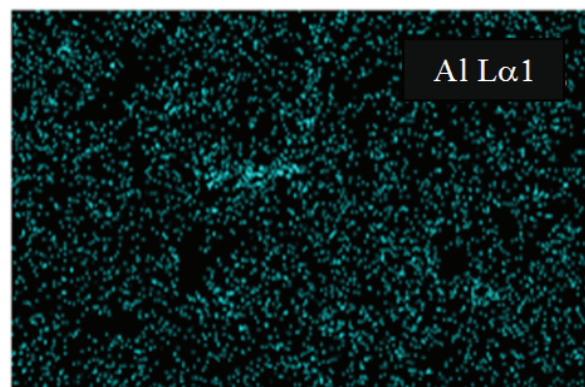
50µm

La Lα1



50µm

Al Kα1

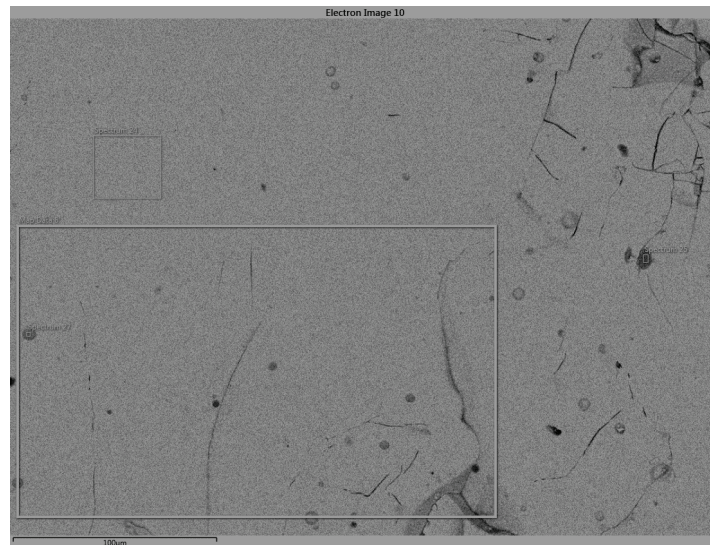


50µm

شکل ۵. تصویر الکترون برگشتی و MAP میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ ذوب مجدد شده به روش VAR

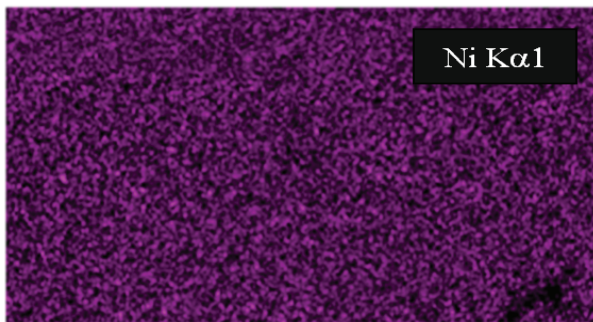
آلیاژ Al-VIM2 کمترین شیب را در نمودارهای واجذب نشان داده است. هیدروژن با فشار میانگین ۵/۴۹ از آلیاژ واجذب می‌گردد؛ اما به دلیل افزایش جذب و واجذب هیدروژن پسماند هم کمی افزایش داشته است و از ۱/۱۴

ضعیف جذب هیدروژن در ناحیه فلاتی است. پسماند و شیب توسط ترکیب همگن تحت تأثیر قرار می‌گیرند، ترکیب همگن، عملکرد ناحیه فلاتی در جذب هیدروژن را بهبود می‌بخشد [۲۰].



Ni Kα1

Ce Lα1

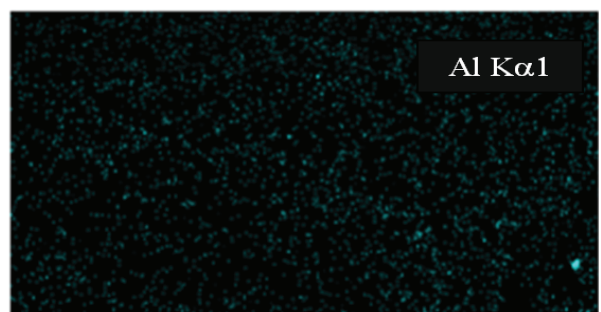
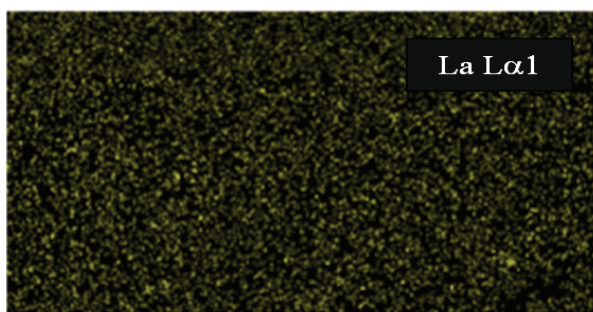


100µm

100µm

La Lα1

Al Kα1



100µm

100µm

شکل ۶. تصویر الکترون برگشتی و MAP میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ ذوب مجدد شده به روش VAR

متفاوت منجر به ایجاد فاکتور شیب می‌شود. همچنین تغییر شیب ناشی از تأثیرات انرژی کرنشی است که از عوامل موثر بر فاکتور شیب است. از دیگر دلایل کاهش شیب، کاهش جدایش و افزایش همگنی آلیاژ ذوب مجدد شده در VIM

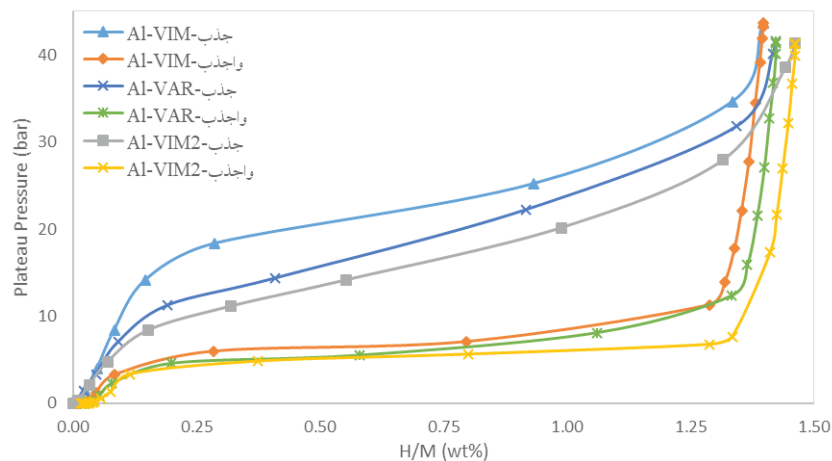
به ۱/۱۹ رسیده است. (لازم به ذکر است که به دلیل خطای آزمایش می‌توان هیستریزیس را تقریباً ثابت در نظر گرفت.) مکان‌های مختلف در ساختار $MmNi_5$ ، تمایل متفاوتی در ترکیب شدن با هیدروژن دارند. که در واقع این فضاهای

جدول ۲. فشار جذب و واجذب، اثر پسماند، حداکثر جذب، ترکیب $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

نام اختصاری	روش ذوب	حداکثر جذب H/M wt %	فشار جذب (bar)	فشار واجذب (bar)	پسماند
Al-VIM	VIM	۱/۴۰	۲۲/۸۶	۷/۲۸	۱/۱۴
Al-VAR	ذوب مجدد آلیاژ Al-VIM به روش VAR	۱/۴۲	۲۱/۵۵	۷/۱۳	۱/۱۰
Al-VIM2	ذوب مجدد آلیاژ Al-VIM به روش VIM	۱/۴۶	۱۸/۱۷	۵/۴۹	۱/۱۹

جدول ۳. شیب نمودارهای جذب و واجذب ترکیب‌های Al-VIM، Al-VAR، Al-VIM2 در ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

آلیاژ	نام اختصاری	شیب نمودار جذب	شیب نمودار واجذب
$MmNi_{4.8}Al_{0.2}$	Al-VIM	۱۵/۰۵	۶/۸۴
$MmNi_{4.8}Al_{0.2}$	Al-VAR	۱۷/۶۵	۵/۹۶
$MmNi_{4.8}Al_{0.2}$	Al-VIM2	۱۳/۹۱	۳/۰۱



شکل ۷. نمودارهای PCT جذب و واجذب آلیاژ $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ ذوب و ذوب مجدد شده ترسیم شده در دمای ۵۲ درجه سانتی‌گراد.

از ساختار زمینه گردیده است به نحوی که در ریزساختار فاز ثانویه قابل مشاهده نیست و همگنی خوبی را به جا گذاشته است، که بسیار مطلوب است. ذوب مجدد VAR نیز اثر مطلوبی در کاهش فشار جذب و واجذب از ۲۲/۸۶ bar و ۷/۲۸ bar به ۲۱/۵۵ bar و ۷/۱۳ bar را می‌گذارد ولی ذوب مجدد VIM از ذوب مجدد VAR اثرات مطلوب‌تری را نشان داده است. ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن نیز در آلیاژ Al-VIM2 به ۱/۴۶ wt% و در آلیاژ Al-VAR به مقدار ۱/۴۲ wt% رسیده است. تغییرات بسیار کم است ولی می‌توان بیان کرد که با ذوب مجدد آلیاژ، همگن شدن ساختار، ورود بیشتر آلومینیوم به زمینه و افزایش حجم سلول واحد رخ داده است که در مسیرهای نفوذ هیدروژن به ساختار تأثیر مثبت گذاشته و منجر به کاهش قابل توجه فشار جذب و واجذب شده است.

نسبت به دو آلیاژ دیگر است. هر چه آلیاژ همگن‌تر باشد، آلیاژ در فشار ثابت‌تری (بدون افزایش در شیب جذب و واجذب هیدروژن)، هیدروژن را جذب و واجذب می‌کند.

چنانچه به نظر می‌رسد علت ایجاد پسماند در فلزات هیدریدی، کار پلاستیک برگشت ناپذیری است که در حین هیدرید شدن (جذب هیدروژن) مورد نیاز است تا به تغییرات حجمی کمک کند [۲۱]. کومار و همکارانش [۱۵] انرژی لازم برای تغییر حجم را متناسب با مدول برشی عنوان کرده است و چنین نتیجه گرفته که مدول برشی برای آلیاژهای فشار بالا بیشتر از آلیاژهای فشار پایین است.

در انتها می‌توان نتیجه گرفت که ذوب مجدد به روش VIM اگرچه باعث تلف شدن مقداری Al می‌گردد، ولی اثر مطلوبی در کاهش فشار جذب و واجذب از ۲۲/۸۶ bar و ۷/۲۸ bar به ۱۸/۱۷ bar و ۵/۴۹ bar در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌گذارد. ذوب مجدد موجب کاهش فاز ثانویه

۴. نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این پژوهش به صورت زیر خلاصه می گردد:

- ۱- ذوب مجدد به روش های VIM و VAR موجب همگنی بیشتر ترکیب هیدریدی $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ می شود.
- ۲- فشار جذب در آلیاژ اولیه از مقدار $22/86$ bar به $21/55$ bar در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VAR و $18/17$ bar در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VIM کاهش یافته است. همچنین فشار واجذب نیز به ترتیب از $7/28$ bar به $7/13$ bar و $5/49$ bar کاهش پیدا کرده است. با همگنی بیشتر و کاهش میزان فاز دوم،

فشار جذب و واجذب کمتر شده و ظرفیت ذخیره سازی به مقدار اندکی بیشتر می گردد.

- ۳- ذوب مجدد به روش های VIM و VAR تاثیر قابل توجهی در افزایش ظرفیت ذخیره سازی ترکیب هیدریدی $MmNi_{4.8}Al_{0.2}$ ندارد.
- ۴- ذوب مجدد VIM اثرات بهتری را از نظر کاهش فشار جذب و واجذب و شیب ناحیه ی فلاتی نسبت به ذوب مجدد VAR نشان داده است به طوریکه شیب ناحیه فلاتی از $6/84$ در آلیاژ Al-VIM به $3/01$ در آلیاژ Al-VIM2 کاهش یافته است.

References

- [1] Kazakov A, Blinov D, Romanov I, Dunikov D and Borzenko V. Metal hydride technologies for renewable energy, E3S Web of Conference 2019; 114: 5005-5012
- [2] Colbe J B, Ares J R, Barale J, Baricco M, Buckley C, Capurso G and et. al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives, international journal of hydrogen Energy 2019; 44: 7780-7808
- [3] Todorova St, Rangelova V, Mihaylov L and Spassov T. Effect of hydrogen induced decrepitation on the hydrogen sorption properties of $MmNi_5$, International journal of electrochemical science 2020; 15: 4900-4907.
- [4] Yang F S, Chen X Y, Wu Z, Wang S M, Wang G X, Zhang Z X and Wang Y Q. Experimental Studies on The Poisoning Properties of a Low-Plateau Hydrogen Storage Alloy $LaNi_{4.3}Al_{0.7}$ Against CO impurities, International Journal of Hydrogen Energy 2017; 42: 16225-16234
- [5] Uchida H and Kuji T. Hydrogen solubility in rare earth based hydrogen storage alloys. International Journal of Hydrogen Energy 1999; 249: 871-877
- [6] Kazemipour M, Salimijazi H, Saidi A, Saatchi A, Mostaghimi J and Pershin L. The electrochemical hydrogen storage properties of $Ti_{1.07}Zr_{0.28}Mn_{1.6}V_{0.4}$ alloy synthesized by vacuum plasma spraying and vacuum copper boat induction melting: A comparative study, International Journal of Hydrogen Energy 2015; 40, 15569- 15577
- [7] Sims C T, Stoloff N S, and Hagel W C, Superalloy II, John Wiley & Sons, New York, 1987
- [8] Kondo M, Asano K, Iijima Y. Effect of nickel addition and microstructure on absorption and desorption behavior of hydrogen in $LaNi_5$, Journal of Alloys and Compounds 2005; 393: 269-273
- [10] Young K, Fetcenko M, Li F, and Ouchi T, Structural, thermodynamic, and electrochemical properties of $TixZr_{1-x}(VNiCrMnCoAl)_2$ C14 Laves phase alloys, Journal of Alloys and Compounds 2008; 464: 238-247
- [11] yuan X. Study of Hydrogen diffusion behaviour in AB5 hydrogen storage alloy electrode, Int. J. of Hydrogen energy 2004; 39: 16006-16014
- [12] Zhang Y, Hou Z, Cai Y, Hu F, Qi Y and Zhao D. Electrochemical hydrogen storage behavior of as-cast and as-spun RE-Mg-Ni-Mn based alloys applied to Ni-MH battery 2016; 107: 824-834
- [13] Millet P. Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution, Elsevier 2014; 1st ed: 368
- [14] King H W, Payzant E A, Error corrections for X-Ray powder diffractometry, Canadian Metallurgical Quarterly 2000; 40: 385-394
- [15] Kumar E A, Maiya M P, Murthy S S and Viswanathan B, Structural, hydrogen storage and thermodynamic properties of some mischmetal-nickel alloys with partial substitutions for nickel. Journal of Alloys and Compounds 2009; 4761: 92-97
- [16] Briki C and Jemni A, Measurement of expansion of $LaNi_5$ compacted powder during hydrogen absorption/desorption cycles and their influences on the reactor wall, international journal of hydrogen Energy 2019; 44: 13647-13654
- [17] Sharma V K and Anil Kumar E, Metal hydrides for energy applications - classification, PCI characterisation and simulation. International Journal of Energy Research 2017; 417: 901-923.
- [18] Percheron-Guégan A, Lartigue C, Achard J, Germe P and Tasset F. Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of $LaNi_5$, $LaNi_{5-x}Al_x$ and $LaNi_{5-x}Mn_x$ intermetallics and their hydrides (deuterides). Journal of the Less Common Metals 1980; 741: 1-12
- [19] Lundin C, Lynch F and Magee C. A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds. Journal of the Less Common Metals 1977; 561: 19-37
- [20] Casini J C S, Effect of Sn substitution for Co on microstructure and electrochemical performance of AB5 type $La_{0.7}Mg_{0.3}Al_{0.5}Mn_{0.4}Co_{0.5-x}Sn_{0.5}Ni_{3.8}$ ($x=0-0.5$) alloys. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2015; 25: 520-526.
- [21] Flanagan T B, Park C and Everett D, Hysteresis in metal hydrides: An illustration of entropy production. Journal of Chemical Education 1987; 944: 6411-6417.