

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 MmNi4.8Al0.2 Hydrogen Storage Alloy. Metallurgical Engineering 2020: 23(2): 131-141 http://dx.doi.org/10.22076/ me.2020.132156.1294

doj : 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 MmNi4.8Al0.2 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

www.SID.ir





اثر فرآيند ذوب مجدد برريز ساختار و مشخصه جذب و واجذب آليا ثرجاذب هيدرو ثن MmNi_{4.8}Al

محمد جودکی'، *معصومه سیفاللهی' ، سیدمهدی عباسی''، سیدمهدی قاضیمیرسعید ٔ

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.

چکیدہ

در این پژوهش، اثر فرآیند ذوب مجدد ۷۵۳ و ۷۱۷ آلیاژ جاذب هیدروژن دم۵₄₈ MmNi₄₈ در ریزساختار و مشخصههای جذب و واجذب هیدروژن بررسی شد. آلیاژ اولیه به روش ذوب القایی تحت خلأ تهیه و توسط فرآیندهای ۷۱۸ و ۷۹۳ ذوب مجدد شدند. آنالیز ریزساختاری و فازی توسط EEX و اجما و مشخصههای جذب و واجذب با آزمون سیورت ارزیابی شد. ریزساختار شامل فاز زمینه، فاز دوم در اثر جدایش ۹۱، تخلخل و ترک است. فاز دوم در آلیاژ اولیه و آلیاژ ذوب مجدد شده در ۷۹۳، مقادیر ناچیزی از عناصر ۵ و عار اداراست و فاز دوم در آلیاژ ذوب مجدد شده در ۷۱۸ در فاز زمینه حل شده و یا به مقدار بسیار ناچیزی کاهش پیدا ۱۵ و عار اداراست و فاز دوم در آلیاژ ذوب مجدد شده در ۷۱۸ در فاز زمینه حل شده و یا به مقدار بسیار ناچیزی کاهش پیدا ۱۵ را در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش ۷۹۸ و ۷۱۷ بهترتیب از مقدار ۷۱/۲ به ۷۱/۷ به ۱۹/۷ و نام ۱۹۶۵ و ۱۹۶۵ و این توسط دار عاصر ۱۵ را در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش ۷۹۸ و ۷۱۷ بهتر تیب از مقدار ۱۸/۷ به ۱۹/۷ به ۱۹/۷ و نام ۱۹۶۵ و این تا و مان را مقدار ۲۱/۷ به ۱۹/۷ و ماد ۱۵ را در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش ۱۹۸۷ و ۱۳۵ باز مقدار ۱/۱/۷ به ۱۹/۷ و ۱۹۶۹ و ۱۶۹ و بعنار ناچیزی تا و مقدار ۱۹۷۵ و مور در از این در تاین از منار در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش ۱۹۸۷ و معاه ۱۸۶ باز مقدار ۱/۱/۵ و ۱۹۴۵ و داد ۵/۱۶ و نه ۱۹/۱۷ و مور در این محار ۲۵/۱۷ و ۱۹۵۰ مین داد و میز در انا در آلیاژ ذوب مجدن شار میشود، یا به عبارت دیگر هرچه میزان میزان ذخیره سازی هیدروژن را از ۱/۱ به ۱۶/۲ و ۲۱% ۱۸۶۶ هازی داد است. نتایج نشان داد که هر چه میزان همگنی ترکیب بیشتر میشود، یا به عبارت دیگر هرچه میزان فاز دوم کاهش پیدا می کند، فشار جذب کمتر شده و ظرفیت ذخیره سازی بیشتر می شود.

واژههای کلیدی: ذخیرهسازی هیدروژن، آلیاژ دMNNi₄₈Alo₂، ذوب مجدد در VAR و VIN، نمودارهای PCT، بررسیهای ریزساختاری.

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

۱. مقدمه

هیدروژن جایگزین مناسبی برای سوختهای فسیلی محسوب می شود 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[1]. آلیاژهای هیدرید فلزی به سبب ایمنی بالا، عدم نشت و هزینهی کمتر، نماینده خوبی برای ذخیرهسازی هیدروژن میباشند[۲]. ماسال از آلیاژهای جاذب هیدروژن می گردد [۳]. میران جذب و واجذب تقریباً برابر با ترکیب دادار و جایگزینی Ni با عنص Al، منجر به افزایش حجم سلول واحد، کاهش فشار فلاتی⁴ و افزایش پایداری هیدریدها می شود [۴].

آلیاژ هیدریدهای فلزی از طریق روشهای مختلفی

1. Plateau pressure

مانند ذوب القایی تحت خلا (VIN)، ذوب قوسی تحت خلا (VAR)، آلیاژسازی مکانیکی، پلاسما اسپری و ذوب اسپینی تولید میشوند که مناسبترین و در دسترسترین روشها ذوب القایی تحت خلا و ذوب قوسی تحت خلا میباشند. از میان دو روش نام برده شده نیز، ایدهآل ترین روش برای تولید هیدریدها ذوب القایی در خلا است [۵]. کاظمی پور و همکاران [۶] نشان دادند در آلیاژ ۲۱_{0.72}Zr₂₈Mn_{1.4}V_{0.4} پایداری سیکلی نمونهی تهیه شده با روش پلاسما اسپری بیشتر از نمونهی تهیه شده با روش پلاسما اسپری بیشتر از نمونهی تهیه شده با روش ذوب القایی تحت خلأ بوده، اما نمونهی نمونهی نمونه ی پلاسما اسپری کمتر از نمونهی ذوب القایی است.

در فرآیند ذوب القایی تحت خلا در مقایسه با فرآیندهای ذوب در هوا، مقدار اکسیژن و نیتروژن مذاب به مقدار قابل توجهی کاهش مییابد. درنتیجه، آلیاژهای تولیدشده با ۱۸۷۰ اکسیدها و نیتریدهای کمتری داشته و آلیاژهای تولیدشده

پست الکترونیکی: m_seifollahi@mut.ac.ir

[■] * نویسنده مسئول:

دكتر معصومه سيفاللهى

نشانی: تهران، لویزان، دانشگاه صنعتی مالکاشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، پژوهشکده مواد فلزی. **تلفن:** ۲۲۹۳۶۴۹۲ (۲۱) ۹۸+



Al	La	Ce	Ni		روش ذوب	نام اختصاری
١/٢	١٣	۲ • /۵	۶۵/۳	درصد وزنی	VIM	Al-VIM
٣/١٨	۶/۷۰	1.161	V9/84	درصد اتمی		
١/٣	13/1	۲۱/۳	84/3	درصد وزنى		AI-VAR
٣/۴٧	۶/۷۸	1./94	Υ٨/٨١	درصد اتمى	دوب مجدد به روس ۷۸۸	
۱/۰	۱۳/۰	۲ • /۳	۶۵/V	درصد وزنی		Al-VIM2
۲/۶۶	۶/۷۱	۱۰/۳۹	٨٠/٢۵	درصد اتمی	دوب مجدد به روس ۱۷۱	

جدول ۱. درصد وزنی عناصر آلیاژهای MmNi₄₈Al₀₂ ذوب مجدد شده به روش VIM و VAR.

تمیزتر هستند. کنترل عناصر آلیاژی در این روش خیلی دقیق و تولید پرهزینه است. در این روش آلیاژ با یکبار ذوب می تواند به همگنی ساختاری نسبتا 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 می تواند در کاهش جدایشهای آلیاژی نیز مفید باشد [۸]؛ در نتیجه منجر به همگنتر شدن آلياژ و كاهش فشار فلاتی (مسطح) شود[۹]. یوآنگ و همکاران [۱۰] در آلیاژ جاذب هیدروژن بر پایه TiZr نشان دادند که ذوب مجدد با روش VAR، روی آلیاژهای تولید شده بوسیلهی VIM، موجب همگنتر شدن ریزساختار و کاهش فشار فلاتی می شود؛ اما ظرفیت جذب تغییری نمی کند. در تحقیقات دیگر [۱۱ و ۱۲] با مطالعه اثر روش انجماد سريع ذوب اسپينی، گزارش شده است که انجماد سريع منجر به ايجاد ريزساختاري شده كه افزايش 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 VIN 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 VIN و VAR بر ریزساختار و خواص هیدروژنی آلیاژ جاذب هیدروژن ماهههاMmNi

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 (mbar ۲×۱۰^{-۲}) مسثقر در دانشگاه صنعتی مالک اشتر و بوتههای آلومینایی ذوب و در قالب فلزی به ابعاد ۶×۸× ۱۰ سانتیمتر ریخته گری شد. میش متال با ترکیب ۵۹۷۵-۵۵Ce درصد وزنی، به همراه نیکل با خلوص ۹۹/۹ درصد وزنی درون بوته ریخته شد. پس از ذوب، آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹۵ درصد وزنی به مذاب افزوده شد. جهت بررسی ذوب مجدد، آلیاژ بدست آمده به

www.SID.ir

دوروش VIN و VAR (مستقر در دانشگاه صنعتی مالک اشتر) مجددا ذوب شدند. شمش تهیهشده به وزن ۵ کیلوگرم به روش VIN پس از جوش دادن به الکترود VAR درون کوره VAR ذوب مجدد شد. جهت بررسی ذوب مجدد VIN، نمونه پس از قرار گرفتن در بوته آلومینایی درون کوره VIN ذوب مجدد گردید.

برای اختصار آلیاژ اولیه ذوب شده به روش VIM با نام اختصاری AI-VIM، آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VAR با نام اختصاری AI-VAR و آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VIM با نام اختصاری AI-VIM2 نشان داده شده است. درصد وزنی و اتمی عناصر آلیاژها با استفاده از تحلیل EDX در جدول 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 بهوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) عناصر سازنده بهوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) عناصر سازنده بهوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) عناصر سازنده به درست دوریع عناصر⁹(MAP) تهیه شد. عنصری و همچنین و نقشه توزیع عناصر⁹(MAP) تهیه شد. جهت آنالیز فازی نمونهها از آنالیز تفرق اشعه ایکس بهوسیله گام ۵۰/۰ درجه، محدوده ۱/۵۴ –۰ درجه، دمای محیط و ولتاژ ۴۰ kV

مشخصههای هیدروژنی آلیاژها با استفاده از دستگاه سیورت (ساخته شده در دانشگاه صنعتی مالک اشتر) که مبتنی بر اندازه گیری حجمی است، در دمای محیط اندازه گیری شد. فرآیند گاززدایی و فعالسازی نمونهها تحت شرایط خلأ bar ^۵-۱۰ در مدتزمان ۱ ساعت تا دمای ۴۵۰ درجهی سانتیگراد به مدت ۴ ساعت (انجام شد (فعالسازی و گاززدایی با گاز هیدروژن با خلوص ۹۹۹۹/ ۹۹ درصد وزنی انجام شد. گاز وارد محفظه شده و ژس از یک ساعت محفظه خلأ می گردد.). برای انجام آزمایشهای جذب و واجذب، نمونهها در معرض گاز هیدروژن با خلوص ۹۹۹۹/ ۹۹ درصد وزنی



اثر فرأيند ذوب مجدد بر ريزساختار و مشخصه جذب و واجذب آلياژ جاذب هيدروژن MmNi_{4.8}Al



شکل ۱. تصویرالکترون برگشتی ریزساختار آلیاژهای الف: Al-VIM، ب: Al-VAR وج: Al-VIM2 (فلش سفید): نشاندهنده درصد وزنی فاز زمینه (فلش خاکستری): نشاندهنده درصد وزنی فاز دوم

قرار داده می شدند و فرآیند جذب انجام می شد و پس از اتمام مراحل جذب، نمونه ها تحت خلاً 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)

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

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

۳. نتایج و بحث

بررسی ریزساختار ، ترکیب شیمیایی و آنالیز فازی ریزساختار آلیاژهای Al-VAR ،Al-VIM و Al-VIM2 در شکل ۱ نشان داده شده است. ریزساختار شامل فاز زمینه، فاز دوم در اثر جدایش AI، تخلخل و ترک است. میزان AI در فاز زمینه آلیاژهای Al-VAR ، Al-VIM و Al-VIM بهترتیب برابر ۰/۷، ۱/۰ و ۱/۸ درصد وزنی است که نشان دهنده افزایش عنصر AI یس از ذوب مجدد VIM و VAR در فاز زمینه است. اگرچه در فرآیند آلیاژسازی هر سه آلیاژ مقدار AI برابری داشتهاند اما AI در آلیاژ AI-VIM2 بیشتر وارد فاز زمینه شده است و در مکانهای 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 AI-VAR و AI-VIM مقادیر ناچیزی از عناصر La و Ce را داراست. فاز دوم در ریزساختار آلیاژ AI-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. بهنظر میرسد این امر بهدلیل ذوب مجدد و سرمایش سریع حاصل شده است.

الگوی پراش سنجی اشعه ایکس برای نمونههای AI-VAR، AI-VIM و AI-VIM در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج بهدستآمده نشان میدهند که فاز غالب این ساختار فاز CeNi_o است. قلههای پراش بهدستآمده متناظر با ساختار هگزاگونال نوع CeNi₅ (گروه فضایی ۶۳/mmm) و شماره کارت استاندارد : ۹۳۹-–۰۶۵–۹۳ 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 اشعه ایکس دارای ۲ الی م درصد خطا در تشخیص فازها میباشد[۱۴] . افزایش و

جابجایی پیک در اثر افزایش فاصله صفحات ناشی از افزایش و کاهش AI در فاز زمینه نیز پیش از این توسط کومار [1۵] 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 میزان خطای دستگاه پراش اشعه ایکس (یعنی ۵ درصد) 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 تقریبا بدون تغییر مشاهده شد. این مقادیر برای پارامترهای (Å) a، (Å) ۷به ترتیب عبارتند از: ۸۲/۱۲۵۸

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 مم نیست. علاوه بر این، ترکها نواحی مناسبی برا نفوذ هیدروژن هستند که در فرآیند فعال سازی و شروع جذب و واجذب مؤثر بوده و آن را تسهیل می کند [۱۶].





شکل ۲. آنالیز خطی از فاز دوم آلیاژ MmNi₄₈Al₀₂ الف) ذوب شده به روش VIM و ب) ذوب مجدد شده به روش VAR.

www.SID.ir

^{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

تصاویر الکترون برگشتی SEM و map نمونههای Al-VIM و Al-VIM و Al-VIM و Al-VIM و Al-VIA و Al-VIM2 و Al-VAR و است؛ نتایج آنالیز خطی را تایید می نماید. با توجه به شکل ۴ و ۵، پس از ذوب مجدد آلیاژ MmNi_{4.8}Al به روش VAR و بدست آمدن آلیاژ Al-VAR، عنصر Al-VAR بیشتر در زمینه پخش گردیده است و نمونه همگن تر شده است.

با توجه به شکل ۴ و ۶ پس از ذوب مجدد آلیاژ Al-VIM2 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 AI-VIM و AI-VIM را نشان می دهد و همچنین نتایج ویژگیهای هیدروژنی ترکیبها در جدول ۲ آمده است. بعد از ذوب مجدد، آلیاژ AI-VAR فشار جذب و واجذب و همچنین پسماند کمتری را نسبت به آلیاژ AI-VIM به ثبت رسانده است، یعنی در فشار پایین تر مقدار هیدروژن بالاتری را نسبت به آلیاژ AI-VIN جذب نموده است و به عبارتی اتمهای هیدروژن بسیار راحت و در فشار کمتری وارد سلول واحد هیدرید می گردند. به نظر می سد، اتمهای IA بیشتری وارد سلول واحد AI-VIA شدهاند. جایگزینی عنصر IA با II با منجر به افزایش پارامترهای شبکه و در نتیجه افزایش حجم

منجر به افرایس پارامنرهای سبکه و در کنیجه افرایس خج www.SID.ir

سلول واحد شده و فرآیند جذب هیدروژن را سادهتر می کند. شرما و همکارانش[۱۷] به این نتیجه رسیدهاند که افزایش مقدار Al در ترکیب دaNi_{5v}Al، موجب افزایش حجم سلول واحد می گردد، و با افزایش حجم سلول واحد هیدروژنها راحتتر جذب شده و فشار فلاتی کاهش می یابد. این موضوع باعث شده که فشار جذب و واجذب از مقدار(۲۲/۸۶ bar و ۷/۲۸ برای آلیاژ Al-VIM به مقدار (bar) ۲۱/۵۵ و ۷/۱۳ برای آلياژ Al-VAR و مقدار(bar) ۱۸/۱۷ و ۵/۴۹ برای آلياژ Al-VIM2 كاهش داده شود. يسماند آلياژ تقريبا بدون تغيير 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 H/M wt ۱/۴۰% برای آلیاژ Al-VIM به مقدار H/M wt% برای آلیاژ AI-VIM2 افزایش داده است. این مقدار از نظر عددی ناچیز است ولى با توجه به اينكه فشار جذب به مقدار قابل توجهي کاهش یافته و در مقابل ظرفیت جذب کاهش نداشته؛ لذا نتیجه بدست آمده باارزش است. چنین بهنظر میرسد با همگنتر شدن ساختار آلیاژ بوسیله روش VIM و VAR، فاز ثانویه در فاز زمینه حل گردیده است و اتمهای AI بیشتری وارد سلول واحد Al-VIM شده است. کم شدن و تغییر اندازه فاز دوم در ریزساختار موجب افزایش حجم پنج موقعیت قرارگیری ،4h (0.3, $\frac{2}{4}$, $\frac{1}{4}$) ،3f (0,0, $\frac{1}{2}$) ،3f (0,0, $\frac{1}{2}$) ،3f $3^{3}_{\alpha,\alpha,\beta}$ (0.3, 0.2, 0.4) 120 (0.3, 0.2, 0.4) شده 6m (0.1, 0.2, $\frac{1}{2}$) 12n (0.4, 0, 0.1) 120 (0.3, 0.2, 0.4) است. در نتیجه مقدار جذب و واجذب با کفزایش همراه بوده است [۱۸, ۱۹]. لازم به ذکر است که نتایج به دست آمده برای ظرفیتهای ذخیرهسازی هیدروژن و فشارهای تعادلی

ಶ مهندسي متالور ژي



شکل ۴. تصویر الکترون برگشتی و MAP میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ MmNi₄₈Al₀₂ ذوب شده به روش VIM

جذب و واجذب برای آلیاژ MmNi₅ در مرجع [۱۵] به ترتیب ۴۹/۶ (bar) ،(۲۴۴ %wt و (bar) ۱/۴۴ ، بوده است. همه نمودارهای PCT در شکل ۲، مناطق سه منطقه فازی را نشان میدهند. همچنین با توجه به جدول ۳ و شکل ۲، ذوب مجدد هر دو روش VIM و VAR موجب کاهش شیب *www.SID.ir*

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











شکل ۵. تصویر الکترون بر گشتی و MAP میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ MmNi₄₈Al₀₂ ذوب مجدد شده به روش VAR

ضعیف جذب هیدروژن در ناحیه فلاتی است. پسماند و شیب میبخشد [۲۰].

www.SID.ir

آلیاژ Al-VIM2 کمترین شیب را در نمودارهای واجذب توسط ترکیب همگن تحت تأثیر قرار می گیرند، ترکیب نشان داده است. هیدروژن با فشار میانگین ۵/۴۹ از آلیاژ همگن، عملکرد ناحیه فلاتی در جذب هیدروژن را بهبود واجذب می گردد؛ اما به دلیل افزایش جذب و واجذب هیدروژن پسماند هم کمی افزایش داشته است و از ۱/۱۴







ΑΙ Κα1







شکل ۶. تصویر الکترون برگشتی و MAP میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ MmNi₄₈Al₀₂ ذوب مجدد شده به روش VAR

به ۱/۱۹ رسیده است. (لازم به ذکر است که به دلیل خطای آزمایش میتوان هیسترزیس را تقریبا ثابت در نظر گرفت.) مکانهای مختلف در ساختار MmNi، تمایل متفاوتی در ترکیب شدن با هیدروژن دارند. که در واقع این فضاهای www.SID.ir

متفاوت منجر به ایجاد فاکتور شیب می شود. همچنین تغییر شیب ناشی از تاثیرات 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



پسماند	فشار واجذب (bar)	فشار جذب (bar)	حداکثر جذب H/M wt %	روش ذوب	نام اختصاری
1/14	۷/۲۸	22/28	١/۴٠	VIM	Al-VIM
۱/۱۰	٧/١٣	۲١/۵۵	1/47	ذوب مجدد آلیاژ Al-VIM به روش VAR	AI-VAR
١/١٩	۵/۴۹	١٨/١٧	1/48	ذوب مجدد آلیاژ Al-VIM به روش VIM	Al-VIM2

جدول ۲. فشار جذب و واجذب، اثر پسماند، حداکثر جذب، ترکیب MmNi₄₈Al_{0.۲} در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

جدول ۳. شیب نمودارهای جذب و واجذب ترکیبهای Al-VIR ، Al-VIM و Al-VIM2 در ۲۵ درجه سانتی گراد.

شيب نمودار واجذب	شيب نمودار جذب	نام اختصاری	آلياژ
۶/۸۴	۱۵/۰۵	Al-VIM	$MmNi_{_{\!$
۵/۹۶	۱٧/۶۵	AI-VAR	MmNi _{4.8} Al _{0.2}
۳/۰۱	۱۳/۹۱	Al-VIM2	MmNi _{4.8} Al _{0.2}



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 سانتی گراد.

نسبت به دو آلیاژ دیگر است. هر چه آلیاژ همگن تر باشد، آلیاژ در فشار ثابت تری (بدون افزایش در شیب جذب و واجذب هیدروژن)، هیدروژن را جذب و واجذب می کند.

چنانچه به نظر می سد 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 می توان نتیجه گرفت که ذوب مجدد به روش VIM اگرچه باعث تلف شدن مقداری AI می گردد، ولی اثر مطلوبی در کاهش فشار جذب و واجذب از ۲۲/۸۶ bar و ۷/۲۸ bar و ۸/۱۷ او ۵/۴۹ مرا در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد می گذارد. ذوب مجدد موجب کاهش فاز ثانویه

www.SID.ir

از ساختار زمینه گردیده است به نحوی که در ریز ساختار 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 VAR bar و ۲۱/۵۵ bar با ۷/۲۸ bar و ۲۱/۵۵ اثرات مطلوب تری را ذوب مجدد VIN از ذوب مجدد VAR اثرات مطلوب تری را نشان داده است. ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن نیز در آلیاژ AI-VIM2 به Wt (فیت ذخیره سازی هیدروژن نیز در آلیاژ VIM 2004 به مقدار 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.

- ۲- فشار جذب در آلیاژ اولیه از مقدار ۲۲/۸۶ bar و VAR و VAR
 ۷۸۵ bar در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VIM bar
 ۷۱۸ در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش VIM bar
 ۷۱۸ در آلیاژ ذوب مجدد شده به روش IN/۱۷ bar
 ۷۱۸ در آلیاژ کوب مجده منه روش ۷۱۳ bar
 ۷۱۳ bar یزیه ترتیب
 ۵/۴۹ bar و ۷/۱۳ bar
 ۷۱۳ bar میزان فاز دوم،
- [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, Measument of expansion of LaNi5 compacted powder during hydrogen absorbtion/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, Germi P and Tasset F. Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of LaNi₅, 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_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.5-x}Sn_xNi_{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.

- ۳- ذوب مجدد به روشهای VIM و VAR تاثیر قابل توجهی در افزایش ظرفیت ذخیرهسازی ترکیب هیدریدی MMNi_a Al_a2
- ۴- ذوب مجدد VIM اثرات بهتری را از نظر کاهش فشار جذب و واجذب و شیب ناحیهی فلاتی نسبت به ذوب مجدد VAR نشان داده است به طوریکه شیب ناحیه فلاتی از ۶/۸۴ در آلیاژ AI-VIM به ۳/۰۱ در آلیاژ AI-VIM2 کاهش بافته است.

References

- 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 decrepition on the hydrogen sorption properties of MmNi5, 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 LaNi4.3Al0.7 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_{0.7}2Zr_{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 LaNi5, 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

www.SID.ir