

بررسی اثر ترکیب عناصر نادر خاکی آمیخته بر ریزساختار و مشخصه جذب و واجذب آلیاژ جاذب هیدروژن $MmNi_5$

محمد جودکی، معصومه سیفاللهی*، سیدمهدی عباسی و سیدمهدی قاضی میرسعید

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۲/۱۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۲/۱۵)

چکیده- در این پژوهش، اثر عناصر Nd و Pr در ترکیب $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ بر ریزساختار و مشخصه‌های جذب و واجذب هیدروژن بررسی شده است. آلیاژها به روش ذوب القایی تحت خلأ تهیه و تجزیه و تحلیل ریزساختاری و فازی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و تجزیه و تحلیل پراش پرتوی ایکس انجام و مشخصه‌های جذب و واجذب با آزمون سیورت ارزیابی شد. نتایج نشان داد که ریزساختار شامل فاز زمینه، فاز دوم در اثر جدایش آلومینیوم، تخلخل و ترک است. میزان فاز دوم و مقدار آلومینیوم در فاز دوم در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ کمتر از آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ مشاهده شد. در نتیجه توزیع همگن‌تری برای آلومینیوم در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ حاصل شده است. بررسی نتایج حاصل از منحنی‌های همدمای فشار- ترکیب برای جذب و واجذب هیدروژن در دمای محیط نشان داد که در ترکیبات $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Nd,Pr)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ جایگزینی عناصر Nd و Pr با Mm فشار جذب را به ترتیب به مقدار ۱۴/۵۲ و ۹/۹۰ بار، فشار واجذب را به ۵/۵۳ و ۵/۴۹ بار، ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن را از ۱/۳۷ به ۱/۳۳ درصد وزنی و پسماند را از ۰/۷۳ به ۰/۵۸ کاهش می‌دهد. با توجه به کاهش ناچیز در بیشینه ظرفیت جذب و در مقابل، کاهش قابل توجه در فشار جذب و پسماند، جانمایی این دو عنصر، اثر مطلوب و مؤثری در کاربردهای صنعتی است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ $MmNi_5$ ، ذخیره‌سازی هیدروژن، ریزساختار، عناصر نادر خاکی آمیخته حاوی Nd و Pr، نمودارهای PCT.

۱- مقدمه

کمتر، نماینده خوبی برای ذخیره‌سازی هیدروژن هستند [۳ و ۴]. هیدریدهای فلزی ظرفیت حجمی بالاتری نسبت به روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن مایع و فشرده دارند. خانواده هیدریدهای فلزی شامل آلیاژهای بین فلزی با ترکیب استوکیومتری AB، AB₂، AB₃ و... است [۵ و ۶]. در این میان، آلیاژهای AB₅ علاوه بر ظرفیت جذب مناسب به‌سادگی فعال می‌شوند [۷]. میزان واجذب هیدروژن این آلیاژ تقریباً برابر مقدار جذب شده است [۸ و ۹].

هیدروژن می‌تواند جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی باشد ولی به‌طور سنتی به‌عنوان یک گاز فشرده و یا یک مایع سرد، ذخیره و حمل می‌شود، که با توجه به هزینه‌های بالا و خطرات مربوط به تکنیک‌های ذخیره‌سازی، دانشمندان به‌دنبال یک روش جدید برای ذخیره‌سازی هیدروژن هستند [۱ و ۲]. آلیاژهای هیدرید فلزی به‌سبب ایمنی بالا، عدم نشت و هزینه

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m_seifollahi@mut.ac.ir

جدول ۱- درصد وزنی عناصر سازنده آلیاژهای عناصر نادر خاکی آمیخته شماره ۱ و ۲ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیفسنجی پراش انرژی پرتوی ایکس

آلیاژ	Ce	La	Nd	Pr
(Mm) عناصر نادر خاکی آمیخته ۱	۶۰	۴۰	--	--
(Mm(Nd,Pr)) عناصر نادر خاکی آمیخته ۲	۵۰	۳۰	۱۵	۵

واجذب حدود ۹۰ درصد از هیدروژن واجذب شده و از ترکیب جدا شود. به عبارتی مدت زمانی که آلیاژ هر سه منطقه آلفا، بتا و آلفا + بتا (ناحیه پایدار) را در فرایند جذب و واجذب طی کند. البته منطقه پایدار در حقیقت ناحیه مطلوب جذب و واجذب است. با توجه به تأثیر عناصر موجود در عناصر نادر خاکی آمیخته بر جذب و واجذب هیدروژن خصوصاً فشار تعادلی، در این مقاله تأثیر نوع عناصر نادر خاکی آمیخته که حاوی افزودنی Nd و Pr است؛ بر ریزساختار و مشخصات جذب و واجذب هیدروژن ارزیابی می‌شود. در مقالات و تحقیقات چاپ شده در این زمینه از عناصر نادر خاکی آمیخته استفاده شده ولی تنها تأثیر این عناصر بر خواص جذب و واجذب بررسی شده و از نظر ریزساختاری و ارتباط با خواص هیدروژنی تحلیل جامعی انجام نشده است. از این‌رو در این مقاله بین ریزساختار و خواص جذب و واجذب هیدروژن ارتباط برقرار شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

آلیاژهای $MmNi_{0.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Nd,Pr)Ni_{0.7}Al_{0.3}$ به‌روش ذوب القایی تحت خلا در کوره^۲ VIM، با خلأ^۲ 2×10^{-2} میلی بار در بوته‌های آلومینایی ذوب و ریخته‌گری شدند. تجزیه و تحلیل عناصر به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) مجهز به طیفسنجی پراش انرژی پرتوی ایکس^۴ (EDX) با دستگاه ECMUT VEGA3 TESCAN انجام شد. آلیاژ عناصر نادر خاکی آمیخته (جدول ۱)، نیکل و آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹ درصد برای تهیه آلیاژها استفاده شدند. برای بررسی ریزساختاری، نمونه‌ها با محلول اسید استیک و اسید نیتریک (۵۰:۵۰ درصد حجمی) به مدت هشت ثانیه اچ شدند.

از آلیاژهای خانواده AB5 می‌توان $LaNi_5$ را نام برد، که خواص مطلوبی مانند سیستیک با سرعت بالا، ظرفیت جذب هیدروژن، انرژی فعال‌سازی پایین را نشان داده است، و در دما و فشار متوسط، به‌سرعت مقدار زیادی هیدروژن را جذب و واجذب می‌کند [۳ و ۸]. اما با توجه به اشکالاتی نظیر پایداری چرخه‌ای پایین و پودرشدگی سریع بعد از چندین چرخه جذب و واجذب و فشار بالای مسطح واجذب و همچنین هزینه بسیار زیاد La، یک جایگزین مناسب برای آنها استفاده از مخلوطی از عناصر نادر خاکی آمیخته^۱ (Mm) به جای La است. عناصر نادر خاکی آمیخته مخلوطی از فلزات نادر خاکی و دارای حجم بالایی از عناصر Ce، La و حجم کمی از عناصر Sm، Pr، Nd و... است [۱۰ و ۱۱]. $MmNi_5$ میزان جذب و واجذب تقریباً برابری با ترکیب $LaNi_5$ را به نمایش گذاشته و جایگزینی La با عناصر Ce، Nd، Pr و Sm باعث تغییر فشار تعادلی هیدروژن شده است [۶ و ۱۲]. یوچیدا و همکاران [۱۰] و کلی و همکاران [۱۳] فشار جذب و واجذب هیدروژن عناصر La، Pr، Nd، Ce را به‌صورت $Ce > Nd > Pr > Ce$ گزارش کرده‌اند. شعاع فلزی La برابر $187/7$ pm و شعاع فلزی Ce، Pr و Nd به‌ترتیب برابر $182/5$ ، $182/8$ و $182/1$ [۱۴]، و به‌صورت $La > Pr > Ce > Nd$ است. افزایش شعاع فلزی موجب افزایش حجم سلول واحد و کاهش فشار فلاتی جذب و واجذب خواهد شد. جایگزینی La در $LaNi_5$ با عناصر Ce، Pr و Nd با افزایش سیستیک واجذب هیدروژن و پایداری هیدرید همراه بوده، و به‌صورت $Ce > Nd > Pr > La$ گزارش شده است [۱۶]. بنابراین عناصر نادر خاکی آمیخته غنی از Ce و Nd سیستیک سریع‌تری را به نمایش گذاشته‌اند. منظور از سیستیک مدت زمانی است که طول می‌کشد تا هیدروژن در فرایند جذب، جذب آلیاژ شود و در فرایند

جدول ۲- درصد وزنی عناصر آلیاژهای $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$

آلیاژ	نیکل	Ce	La	Nd	Pr	آلومینیوم
$MmNi_{4.7}Al_{0.3}$	درصد وزنی	۱۹/۸	۱۳/۹	---	---	۲/۰
	درصد اتمی	۷۷/۶۴	۱۰/۰۱	۷/۰۹	---	۵/۲۵
$Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$	درصد وزنی	۱۶/۷	۹/۵	۵/۴	۱/۷	۲/۳
	درصد اتمی	۷۷/۲۹	۸/۴۰	۴/۸۲	۲/۶۴	۰/۸۵

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس نمونه‌ها در جدول (۲) آمده است. این نتایج تأیید کننده تشکیل آلیاژها با فرمول ساختاری هستند. ریزساختار آلیاژهای $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ به همراه نتایج تجزیه و تحلیل عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس در شکل (۱) نشان داده شده است. ریزساختار شامل فاز زمینه، فاز دوم در اثر جدایش آلومینیوم و تخلخل و ترک است. تخلخل‌ها و ترک‌ها به علت ماهیت ترد آلیاژ و فرایند تولید آنها در ساختار به وجود آمده است. $MmNi_5$ یک ترکیب ایترمتالیک است و ماهیت ترد این آلیاژ از ایترمتالیک بودن این آلیاژ ناشی می‌شود. با توجه به اینکه آلیاژ به روش VIM تولید شده است، بیشتر آلیاژهای تولیدی به روش ذوب القایی در خلأ با وجود همگنی خوب آلیاژ از نظر ترکیب شیمیایی، ساختار انجمادی مناسبی ندارد و باید آلیاژهای تولیدی تحت فرایند ذوب مجدد نیز قرار بگیرند. از آنجایی که در تولید آلیاژهای جاذب هیدروژن، همگنی ترکیب شیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار است و ترد بودن آلیاژ عیب محسوب نمی‌شود، در این تحقیق فرایند ذوب مجدد انجام نشد. میزان تخلخل‌ها و ترک‌ها در شروع فرایند و فعال‌سازی اثرگذار هستند. مقدار عنصر آلومینیوم در دو آلیاژ برابر است؛ اما میزان آلومینیوم در فاز زمینه آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ از آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ بیشتر است؛ به نحوی که میزان آلومینیوم در فاز زمینه آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ و $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ به ترتیب برابر $1/6$ و $1/4$ درصد وزنی و در فاز دوم به ترتیب برابر $13/5$ و $15/4$ درصد وزنی است و نشان‌دهنده این است که اگرچه در آلیاژسازی، هر دو آلیاژ مقدار برابری آلومینیوم داشته‌اند اما آلومینیوم در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ بیشتر وارد فاز زمینه شده است و در مکان‌های مرجح خود قرار گرفته است.

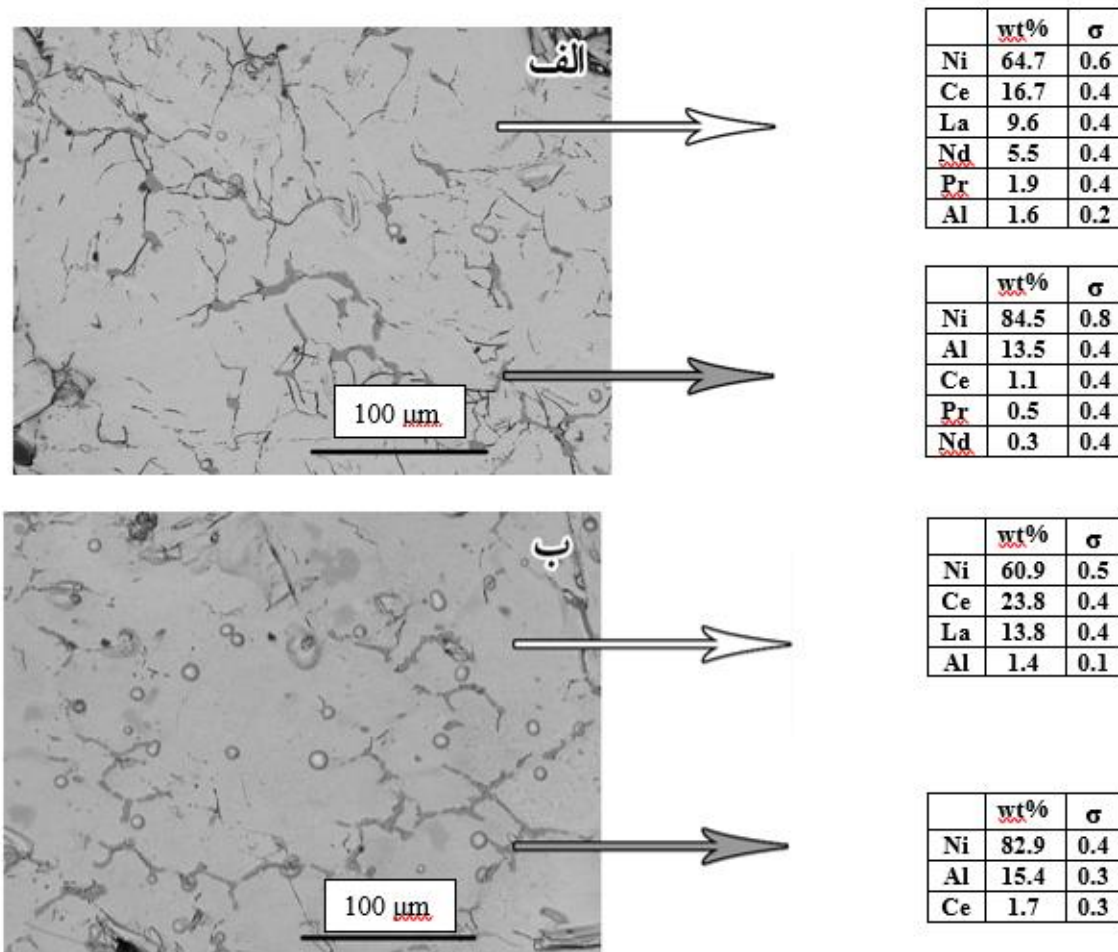
سپس برای مشاهده ریزساختار و فاز دوم از میکروسکوپ نوری^۵ (OM) مدل OLYMPUS BX51 و برای شناسایی فاز دوم و بررسی مورفولوژی و درصد عناصر سازنده از میکروسکوپی الکترون روبشی ECMUT VEGA3 TESCAN مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس استفاده شد و تصاویر تجزیه عنصری و تصاویر توزیع عنصری (MAP) تهیه شد. برای تجزیه و تحلیل فازی نمونه‌ها از پراش پرتوی ایکس^۶ به وسیله دستگاه INEL Equinox 6000 با لامپ مس ($K\alpha=1/54$ نانومتر) و ولتاژ ۴۰ کیلوولت استفاده شد.

کلیه مشخصه‌های هیدروژنی آلیاژها با استفاده از دستگاه سیورت که مبتنی بر اندازه‌گیری حجمی است، در دمای محیط اندازه‌گیری شد. فرایند گاززدایی و فعال‌سازی نمونه‌ها تحت شرایط خلأ^{۵-۱۰} بار در مدت زمان یک ساعت تا دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت انجام شد. نمونه‌ها تحت خلأ در معرض گاز هیدروژن قرار گرفته و فرایند جذب انجام شد. پس از اتمام مراحل جذب، نمونه‌ها تحت خلأ قرار گرفته و فرایند واجذب کامل شد. در ادامه منحنی‌های همدمای فشار ترکیب^۷ (PCT) بر اساس داده‌ها رسم و مقادیر فشار جذب و واجذب و اثر پسماند بر اساس معادلات مربوطه محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ از ترکیب عناصر نادر خاکی آمیخته شماره ۱ با ترکیبی از La، Ce و $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ از ترکیب عناصر نادر خاکی آمیخته شماره ۲ با ترکیبی از La، Ce، Pr و Nd تهیه شده است. نتایج تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به

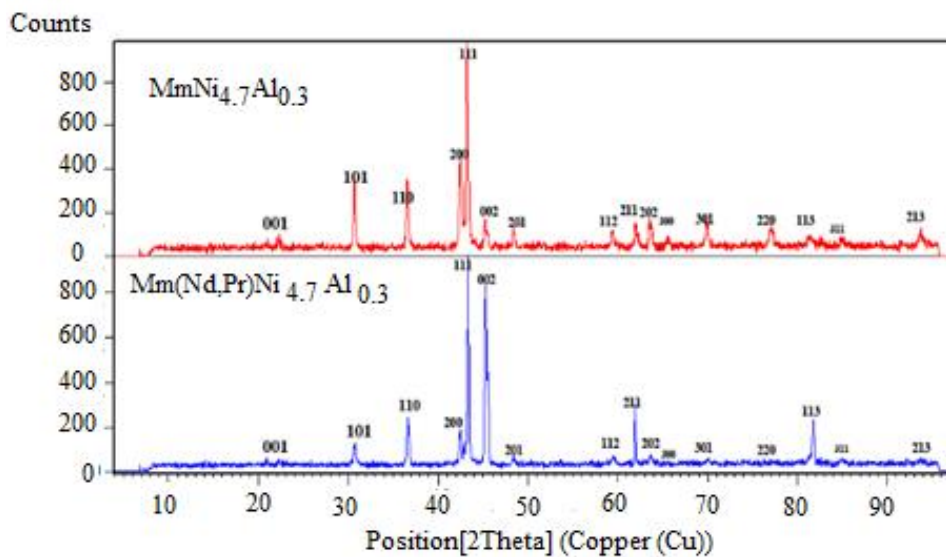


شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی- الکترون برگشتی مجهز به طیفسنجی پراش انرژی پرتوی ایکس، زمینه و فاز دوم

آلیاژهای: الف) $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ و ب) $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$

Nd نتوانسته است در ساختار فاز دوم وارد شود. کومار و همکاران [۱۷] در مورد مکان‌های مرجح آلومینیوم چنین عنوان کردند که مکان‌های 3g مکان اصلی قرارگیری اتم‌های آلومینیوم است و به دلیل بزرگ بودن شعاع اتمی آلومینیوم، اتم‌های آلومینیوم نمی‌توانند در مکان‌های 2c قرار بگیرند. چنین به نظر می‌رسد، اتم‌های آلومینیوم به‌همین دلیل می‌توانند بیشتر در مکان‌های 3g با اتم‌های نیکل جایگزین شوند و سلول واحد و در نتیجه شبکه بیشتر تحت تأثیر حضور آلومینیوم قرار گرفته شود. الگوی پراش‌سنجی پرتوی ایکس برای نمونه‌های $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ بعد از جذب و واجذب هیدروژن در شکل (۲) نشان داده شده است.

و به‌همین دلیل میزان آلومینیوم در فاز ثانویه $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ کمتر از فاز ثانویه آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ است. لازم به ذکر است که فاز دوم در آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ از عنصر La تهی است و مقدار ۱/۷ درصد وزنی Ce دارد، که نشان‌دهنده خارج شدن بخشی از Ce از حلالیت عناصر نادر خاکی آمیخته است. همچنین فاز دوم در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ از عنصر La تهی است و مقادیر ناچیزی از عناصر Ce، Pr و Nd دارد. چنین به نظر می‌رسد که عناصر Ce، Pr و Nd به دلیل داشتن شعاع بزرگ‌تر به مقدار بسیار کمی در حدود یک درصد وزنی وارد ساختار فاز دوم می‌شوند و عنصر La به دلیل داشتن شعاع بزرگ‌تر از Ce، Pr و



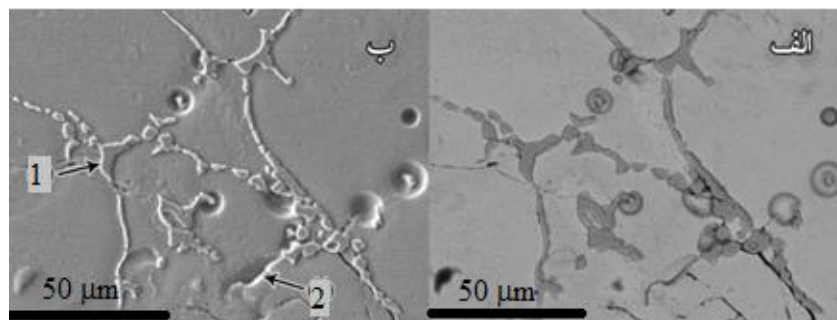
شکل ۲- الگوی پراش سنجی پرتوی ایکس برای نمونه‌های $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ بعد از جذب و واجذب هیدروژن

$Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ را نشان می‌دهد. منظور از همگنی در این آلیاژ، علاوه بر توزیع همگن عناصر در زمینه، کاهش میزان فاز فازهای ثانویه است. همچنین این تصاویر نشان می‌دهند که فاز دوم غنی از آلومینیوم و تهی از Ce, La است. حضور عناصر Nd و Pr در این تصاویر به صورت جزئی مشاهده می‌شود. حضور این دو عنصر، شرایط را برای توزیع بیشتر آلومینیوم در زمینه فراهم می‌کند.

در تصاویر توزیع عنصری در شکل (۵) و (۶)، ساختار $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ در مقیاس ۵۰ میکرومتر و ساختار $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ در مقیاس ۱۰۰ میکرومتر نشان داده شده است. با این حال پخش شدن بیشتر آلومینیوم در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ مشخص است که نشان‌دهنده همگنی ساختار است. در هر صورت فاز دوم غنی از آلومینیوم است. در صورتی که بتوان عناصر دیگری را به آلیاژ اضافه کرد که جایگزین آلومینیوم در فاز دوم شود؛ درحقیقت آلومینیوم در زمینه بیشتر توزیع شده و همان‌طور که توضیح داده شد و در بخش بعد نیز توضیح داده خواهد شد؛ تأثیر مثبت بر خواص هیدروژنی خواهد داشت.

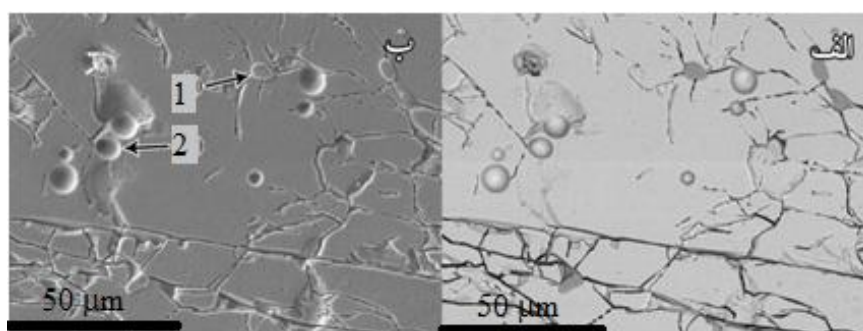
مطابق الگو، خانواده صفحه (۰۰۲) که همان صفحه (۰۰۲) در HCP است؛ در ترکیب $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ با افزایش شدت پیک همراه بوده، که این امر نشان‌دهنده افزایش صفحات در این خانواده صفحات است. عنصر آلومینیوم به دلیل بزرگ بودن شعاع اتمی اش تنها در صفحه 3g در $Z = \frac{1}{2}$ و یا همان صفحات (۰۰۲) در HCP قرار می‌گیرد. افزایش پیک در ترکیب $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ نشان‌دهنده افزایش حضور عنصر آلومینیوم در صفحات (۰۰۲) است. افزایش آلومینیوم در شبکه $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ با توجه به نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، موجب افزایش حجم شبکه شده است.

فاز غنی از آلومینیوم و تخلخل به وسیله تصاویر الکترون برگشتی و ثانویه در شکل (۳) و شکل (۴-الف و ب) نشان داده شده که مورفولوژی فاز دوم به وضوح نشان داده شده است. این دو تصویر برای تأیید بیشتر شکل (۱) ارائه شده‌اند. همان‌طور که از این تصاویر و شکل (۱) مشخص است میزان فاز دوم و همچنین مقدار آلومینیوم در فاز دوم در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ کمتر از آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ است. همچنین برای نمایش همگنی ساختار از تصاویر توزیع عنصری در شکل (۵) و (۶) کمک گرفته شد که به وضوح همگنی ساختار



شکل ۳- ریزساختار آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$: الف) تصویر الکترون برگشتی B و ب) تصویر الکترون ثانویه:

(۱) نشان‌دهنده فاز دوم و (۲) نشان‌دهنده تخلخل



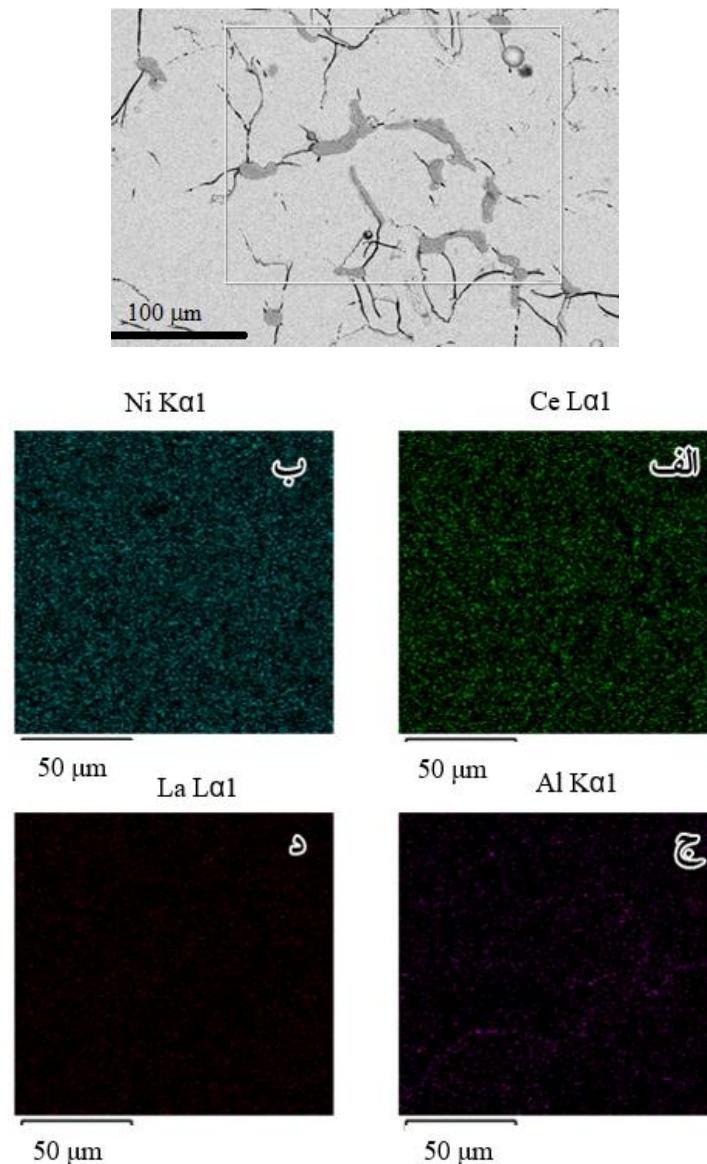
شکل ۴- ریزساختار آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$: الف) تصویر الکترون برگشتی B و ب) تصویر الکترون ثانویه:

(۱) نشان‌دهنده فاز دوم و (۲) نشان‌دهنده تخلخل

۳-۲- بررسی مشخصه‌های هیدروژنی

شکل (۷) نمودارهای PCT جذب و واجذب ترکیب $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ را نشان می‌دهد و نتایج مشخصه‌های هیدروژنی ترکیب‌ها در جدول (۳) آمده است. آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ فشار جذب و واجذب و همچنین پسماند کمتری را نسبت به آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ به ثبت رسانده، یعنی در فشار پایین‌تر مقدار هیدروژن بالاتری را نسبت به آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ جذب کرده است. به عبارت دیگر اتم‌های هیدروژن بسیار راحت‌تر و در فشار کمتری وارد سلول واحد هیدرید می‌شوند. به نظر می‌رسد، اتم‌های آلومینیوم بیشتری وارد سلول واحد $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ شده و باعث افزایش حجم سلول واحد و کاهش فشار جذب شده‌اند. و همچنین بیشینه ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن را کاهش داده است.

با توجه به شکل (۱)، میزان فاز دوم که فازی غنی از آلومینیوم است، در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ کمتر از آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ است، که نشان‌دهنده همگنی بالاتر آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ است، به عبارتی عنصر آلومینیوم در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ بیشتر از آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ در مکان‌های 3g وارد شده و جایگزین عنصر نیکل شده است. همان‌طور که در شکل (۳) و شکل (۴) به وضوح مشخص است حضور Pr و Nd موجب همگنی بیشتر آلیاژ و کمتر شدن میزان عنصر آلومینیوم در فاز دوم و افزایش عنصر آلومینیوم در زمینه شده است، و هر چه میزان همگنی آلیاژ افزایش یابد، فشار جذب و واجذب نیز کاهش یافته است. همگنی و تک‌فاز بودن در آلیاژهای جاذب هیدروژن یک مزیت محسوب می‌شود؛ زیرا اول فاز دوم اغلب دارای خاصیت جذب هیدروژن نیست و هرچه درصد این فاز بیشتر باشد، میزان جذب کمتر خواهد شد.

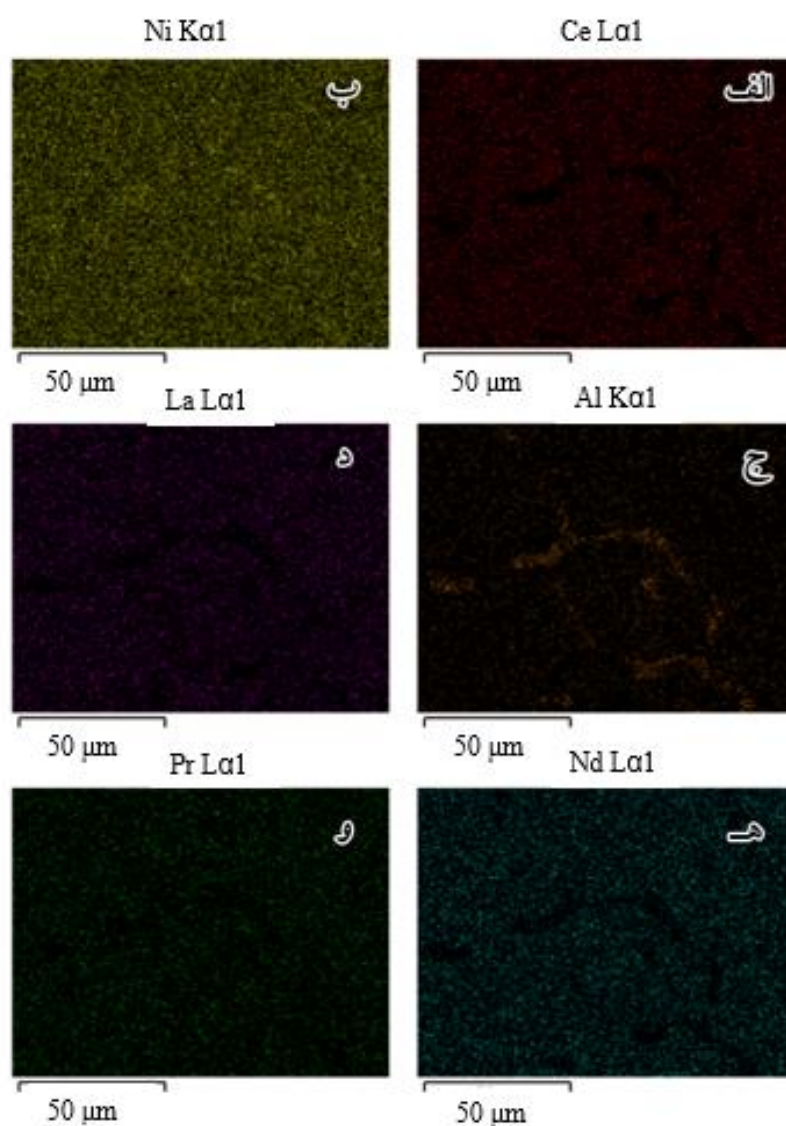
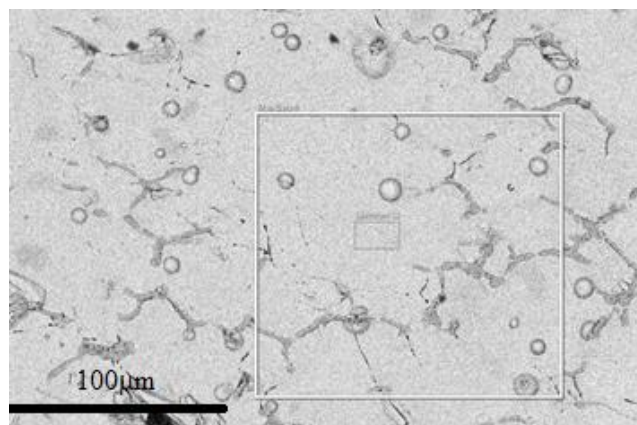


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی - الکترون برگشتی و نقشه عناصر آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$:
الف) Ce، ب) Ni، ج) آلومینیوم و د) La

این گزارش با افزایش میزان عناصر La، Nd و Pr به جای Ce، در عناصر نادر خاکی آمیخته شماره (۲) منطبق است یعنی با افزایش میزان Nd و Pr به جای Ce فشار جذب و واجذب کاهش یافته است. با توجه به شکل (۷) در مجموع فشار جذب فلاتی از $14/52$ به $9/9$ بار و اثر پسماند از $0/96$ به $0/58$ کاهش یافته است که با توجه به شکل (۷) به وضوح تفاوت دو آلیاژ مشخص است، ولی فشار واجذب، کاهش محسوسی نداشته و از $5/53$ به $5/49$ بار کاهش یافته است.

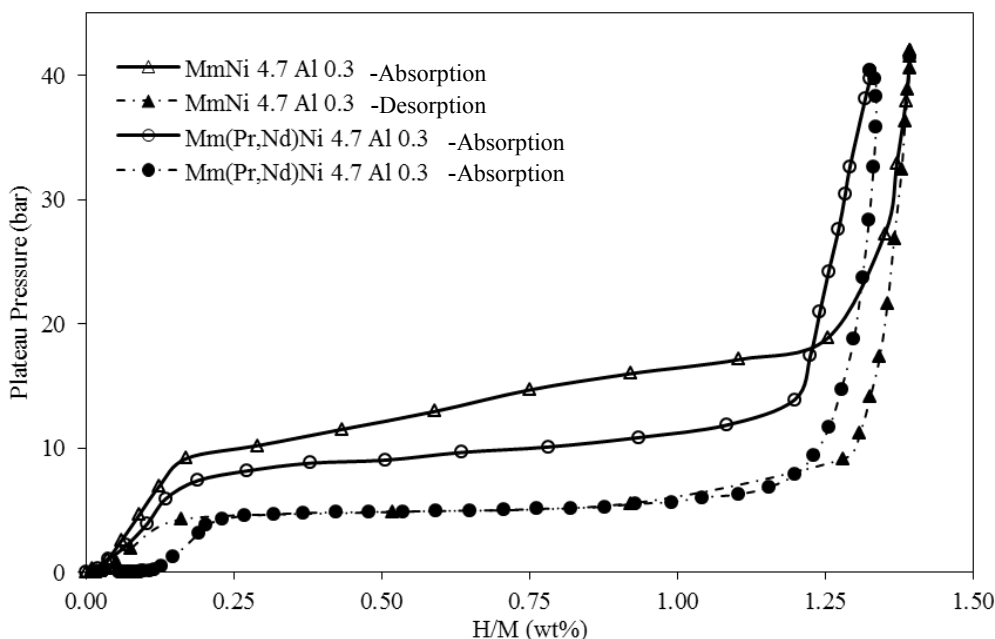
دوم مرز بین فاز دوم و زمینه به صورت محلی برای به تله افتادن هیدروژن عمل می‌کند.

جایگزینی Nd و Pr با La و Ce در Mm موجب افزایش انحلال آلومینیوم در زمینه، کاهش فشار جذب و واجذب و بیشینه ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن و از همه مهم‌تر کاهش پسماند از مقدار $0/33$ تا $0/58$ شده است. یوچیدا و همکاران [۱۰] و کلی و همکاران [۱۳] فشار جذب و واجذب هیدروژن عناصر La، Pr، Nd و Ce را به صورت $Ce > Nd > Pr > La$ گزارش کرده‌اند. که



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی- الکترون برگشتی و نقشه عناصر آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$:

الف (Ce، ب) نیکل، ج) آلومینیوم، د) La، ه) Nd و و) Pr



شکل ۷- نمودار همدمای PCT جذب و واجذب آلیاژهای $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$

جدول ۳- فشار جذب و واجذب، اثر پسماند و ظرفیت ترکیبات $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ و $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$

اثر پسماند	H/M (درصد وزنی)	فشار واجذب (بار)	فشار جذب (بار)	آلیاژ
۰/۹۶	۱/۳۷	۵/۵۳	۱۴/۵۲	$MmNi_{4.7}Al_{0.3}$
۰/۵۸	۱/۳۳	۵/۴۹	۹/۹	$Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$

این کاهش فشار به خاطر حضور عناصر Nd و Pr به جای Ce روی داده است. شعاع فلزی La برابر 187.7 pm و شعاع فلزی Ce، Pr و Nd به ترتیب برابر 182.5 pm ، 182.8 pm و 182.1 pm است [۱۴]، و به صورت عناصر $La > Pr > Ce > Nd$ است، افزایش شعاع فلزی موجب افزایش حجم سلول واحد و کاهش فشار فلاتی جذب و واجذب خواهد شد. اما درباره ترکیب $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ جایگزینی Nd موجب کاهش جزئی در شعاع اتمی اتم‌های اصلی شبکه می‌شود. اما جایگزینی نیکل با آلومینیوم افزایش می‌یابد و همین افزایش جایگزینی و قرارگیری در صفحه $3g$ موجب افزایش حجم شبکه شده است. بیشینه ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن از مقدار $1/37$ درصد وزنی برای آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ به مقدار

درصد وزنی برای آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ رسیده است. این بدان معنی است که تعداد مکان‌های قرارگیری H در سلول واحد آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ که حاوی عناصر Nd و Pr است؛ از آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ کمتر است. چنین به نظر می‌رسد که عناصر Ce، Pr و Nd به دلیل داشتن شعاع بزرگ‌تر به مقدار بسیار کمی در حدود یک درصد وزنی وارد ساختار فاز دوم می‌شوند و عنصر La به دلیل داشتن شعاع بزرگ‌تر از Ce، Pr و Nd نتوانسته است در ساختار فاز دوم وارد شود. با حضور Nd و Pr در ساختار فاز دوم، آلومینیوم کمتری وارد فاز دوم شده و در نتیجه میزان آلومینیوم در فاز زمینه که نقش اصلی در جذب و واجذب هیدروژن را دارد؛ افزایش می‌یابد.

جدول ۴- شیب نمودارهای جذب و واجذب آلیاژهای $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ و $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

آلیاژ	شیب نمودار جذب	شیب نمودار واجذب
$MmNi_{4.7}Al_{0.3}$	۹/۰۱	۴/۴۵
$Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$	۵/۸۲	۲/۷۲

۴- نتیجه‌گیری

- ریزساختار هر دو آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ و $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ شامل فاز زمینه، فاز دوم در اثر جدایش آلومینیوم و تخلخل و ترک بود. تخلخل‌ها و ترک‌ها به علت ماهیت ترد آلیاژ و فرایند تولید آنها در ساختار به وجود آمده بودند. میزان آلومینیوم در فاز زمینه و فاز دوم آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ به ترتیب به میزان ۲/۰ و ۲ درصد وزنی از آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ بیشتر است. فاز دوم در آلیاژها از عنصر La تهی است.
- افزایش آلومینیوم در شبکه $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ با توجه به نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس و همچنین افزایش شدن پیک پراش پرتوی ایکس، موجب افزایش حجم شبکه کریستالی می‌شود.
- میزان فاز دوم که فازی غنی از آلومینیوم است، در آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ کمتر از آلیاژ $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ است، که نشان‌دهنده همگنی بالاتر آلیاژ $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ است. حضور Nd و Pr موجب همگنی بیشتر آلیاژ و کمتر شدن میزان عنصر آلومینیوم در فاز دوم و افزایش عنصر آلومینیوم در زمینه α ، و هر چه میزان همگنی آلیاژ افزایش یابد، فشار جذب و واجذب نیز کاهش می‌یابد.
- جایگزینی عناصر Pr و Nd در ترکیب هیدریدی $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ با Mm موجب کاهش چشمگیر فشار جذب از مقدار ۱۴ به ۹/۹ بار شده و اثر پسماند از مقدار ۰/۷۳ به ۰/۵۸ کاهش یافته است و همچنین موجب کاهش جزئی حداکثر ظرفیت ذخیره‌سازی از ۱/۳۹ به ۱/۳۳ درصد شد و کاهش جزئی فشار واجذب از مقدار ۶/۷ به ۵/۴۹ بار شده است. شیب ناحیه تعادلی نیز کاهش قابل توجهی دارد.

جایگزینی La در $LaNi_5$ همراه با عناصر Pr، Ce و Nd با افزایش سینتیک واجذب هیدروژن و پایداری هیدرید همراه بوده است، و به صورت $La > Pr > Nd > Ce$ گزارش شده است [۱۵]. همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد فشار جذب هیدروژن با افزایش حجم سلول واحد کاهش می‌یابد. یعنی در شرایطی که $V_{Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}} < V_{MmNi_{4.7}Al_{0.3}}$ است؛ فشار کاهش یافته و بزرگ‌تر بودن حجم سلول واحد در ترکیب $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ موجب کاهش فشار از ۱۴ به ۹/۹ میلی‌بار شده است. در نتیجه با تغییر بسیار کم شعاع اتمی، پارامترهای شبکه دچار انقباض و انبساط می‌شوند. هر چه حجم سلول واحد بیشتر باشد اتم‌های هیدروژن در فشارهای کمتر و با سهولت بیشتر و انرژی اکتیواسیون کمتر می‌توانند جذب ساختار آلیاژ شده و به عبارت دیگر فشار جذب کاهش می‌یابد.

فشار پسماند، اختلاف بین فشار جذب و واجذب است. با توجه به توضیحات ارائه شده، با افزودن Nd و Pr فشار جذب کاهش چشمگیری دارد ولی فشار واجذب کاهش محسوسی ندارد. از این رو این موضوع منجر به کاهش پسماند که نقش مهمی در بازدهی آلیاژ جاذب هیدروژن دارد؛ شده است.

یکی دیگر از اثرات جایگزینی عناصر که در این پژوهش مشاهده شد؛ تغییر شیب ناحیه تعادلی نمودار جذب و واجذب است که در جدول (۴) نشان داده شده است. با استفاده از عناصر نادر خاکی آمیخته حاوی Nd و Pr، شیب نمودار جذب و واجذب هر دو کاهش داشته که پارامتری مؤثر در کاربردی‌تر کردن آلیاژ است. هر چه شیب ناحیه تعادلی نمودار جذب و واجذب کمتر باشد؛ بازدهی آلیاژ به عنوان جاذب هیدروژن بیشتر خواهد بود.

تشکر و سپاسگزاری

اشتر به دلیل همکاری و مساعدت در انجام پژوهش، صمیمانه تشکر می‌کنند.

نویسندگان از آزمایشگاه ذوب و ریخته‌گری پژوهشکده مواد و آزمایشگاه هیدروژنی پژوهشکده فیزیک دانشگاه صنعتی مالک

واژه‌نامه

1. Mish metal
2. vacuum induction melting
3. scanning electron microscopy
4. energy dispersive X-ray spectroscopy
5. optical microscopy
6. X-ray diffraction pattern
7. pressure-composition-temperature

مراجع

1. Balasubramaniam, R., Mungole, M. N., and Rai, K. N., "Hydriding Properties of MmNi₅ System with Aluminium, Manganese and Tin Substitutions", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 196, pp. 63-70, 1993.
2. Schlapbach, L., and Zuttel, A., "Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications", *Nature*, Vol. 414, pp. 353-358, 2001.
3. Millet, P., *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, 1st ed., Elsevier, U.S., 2014.
4. Zuttel, A., "Materials for Hydrogen Storage", *Materials Today*, Vol. 6, pp. 24-33, 2003.
5. Sandrock, G., *Hydrogen Energy System: Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects*, 1st ed., Springer, Netherlands: Dordrecht, 1995.
6. Zhou, L., "Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 94, pp. 395-408, 2005.
7. Herrero, J. P., "Modelling and Analysis of a Metal Hydride Cooling System", Ph.D. Thesis, Polytechnic University of Valencia and Head of the Institute for Energy Engineering, 2010.
8. David, W. I. F., "Effective Hydrogen Storage: a Strategic Chemistry Challenge", *Faraday Discussions*, Vol. 151, pp. 399-414, 2011.
9. 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*, Vol. 42, pp. 16225-16234, 2017.
10. Uchida, H., Tada, M., and Huang, Y. C., "The Influence of Cerium, Praseodymium, Neodymium and Samarium on Hydrogen Absorption in LaNi₅ Alloys", *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 88, pp. 81-87, 1982.
11. Lin, H. C., Lin, K. M., Sung, C. W., and Wu, K. C., "Characteristics of Activation and Anti-Poisoning in an LmNi_{4.8}Al_{0.2} Hydrogen Storage Alloy," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 2494-2500, 2007.
12. Mungole, M. N., and Balasubramaniam, R., "Hydrogen Desorption Kinetics in MmNi_{4.2}Al_{0.8}-H System", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, pp. 349-353, 1998.
13. Clay, K. R., Goudy, A. J., Schweibenz, R. G., and Zarynow, A., "The Effect of the Partial Replacement of Lanthanum in LaNi₅H with Cerium, Praseodymium, and Neodymium on Absorption and Desorption Kinetics", *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 166, pp. 153-162, 1990.
14. Earnshaw, N. N. G. A., *Chemistry of the Elements*, 2st ed., Butterworth-Heinemann: Oxford, London, 1997.
15. Sharma, V. K., and Anil Kumar, E., "Metal Hydrides for Energy Applications- Classification, PCI Characterisation and Simulation", *International Journal of Energy Research*, Vol. 41, pp. 901-923, 2017.
16. 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*, Vol. 476, pp. 92-97, 2009.

EFFECT OF MISH METAL TYPE ON THE MICROSTRUCTURE AND ABSORPTION/DESORPTION CHARACTERISTICS OF MMNi5 HYDROGEN STORAGE ALLOY

M. Judaki, M. Seifollahi*, S. M. Abbasi and S. M. Ghazi Mir Saeed

Faculty of Material & Manufacturing Technologies, Malek Ashar University of Technology

(Received: 29 April 2020; Accepted: 5 May 2021)

ABSTRACT

In this article, the effects of Pr and Nd were investigated on the microstructure and absorption/desorption characteristics of MmNi₅ hydrogen storage alloy. The alloys were prepared in Vacuum induction furnace and the microstructures and phases were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray analysis (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Hydrogen absorption/desorption characteristics was performed on Sievert apparatus. The results showed that the microstructure of the alloys consist of matrix, second phase as a result of Al segregation, porosities and cracks. The amount of second phases and Al in this phase in Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3} is less than MmNi_{4.7}Al_{0.3}. Al in Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3} were more homogenized. Pressure-Composition Isotherms of hydrogen absorption/desorption at 25°C showed that for MmNi_{4.7}Al_{0.3} and Mm(Nd,Pr)Ni_{4.7}Al_{0.3}, absorption pressures were 14.52 and 9.90 bar, desorption pressures were 5.53 and 5.49 bar, hydrogen storage capacities were 1.37 and 1.33 wt. % and hysteresis were 0.73 and 0.58, respectively. These results are useful in industrial applications, because of inconsiderable decrease in hydrogen storage capacity and the other positive variation in absorption/desorption characteristics, especially the hysteresis and absorption pressure.

Keywords: MmNi₅ Alloy, Microstructure, Hydrogen Storage, Nd and Pr, PCT curves.

1. INTRODUCTION

Hydrogen has drawn attention as an alternative energy source for mobile and stationary applications [1, 2]. Metal hydride is the safest hydrogen storage mode and attracts the researchers interested in hydrogen. MmNi₅ alloys have received considerable interest in hydrogen storage due to easy activation and good operation at ambient conditions [1–3]. However, high hydrogenation pressure and low hydrogen storage capacity decrease the application of this type of hydrogen storage alloys. Substitution of different kinds of Mm with various elements provides the best balance between good cycle stability and high hydrogen capacity [4]. The amount of available interstitial sites for H atoms is increased with increase of the substitutional solute. So, it can reduce the pressure required for hydrogenation. Effects of substitutional solute atoms on the hydrogen storage characteristics of metals have been studied by researchers. Uchida, et al [5] and Clay et al [6] assessed the effects of La, Pr, Nd

and Ce. They reported $Ce > Nd > Pr > La$ for the Hydrogen absorption and desorption pressure. Even so, the elemental substitution impacts on the hydrogen storage.

2. MATERIALS AND METHODS

MmNi_{0.7}Al_{0.3}X and Mm(Nd,Pr)Ni_{0.7}Al_{0.3} samples were melted and casted in a 5 Kg vacuum induction melting furnace (VIM). The microstructure of the alloys was revealed using 50% HNO₃- 50% CH₃COOH solutions and assessed using Olympus BX51 optical microscopy (OM) and ECMUT VEGA3 TESCAN SEM equipped with EDS. XRD test was done with a INEL Equinox 6000 diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda=1.54$ nm) radiation at 40 kV and 30 mA. The pressure composition isotherm (PCI) measurements during hydrogen absorption and desorption were done using Sieverts type apparatus at temperatures of 0, 50 and 100 °C and hydrogen pressures up to 40 MPa. Before PCI measurements, the alloys were activated at

*: m_seifollahi@mut.ac.ir

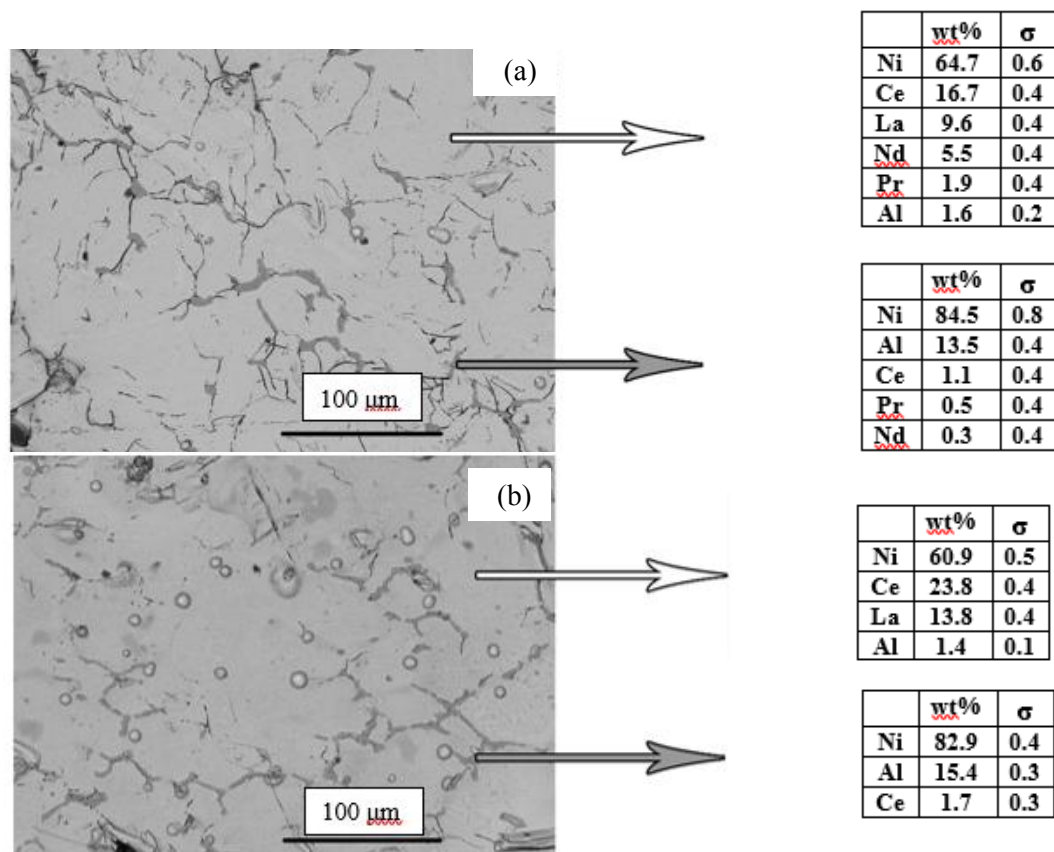


Figure 1. SEM micrograph and EDS analysis of matrix and second phase in a) $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ and b) $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$

temperature of 450 °C and hydrogen pressure of 40 MPa. After cooling, the samples evacuated and the absorbed hydrogen was removed. The thermodynamic data of the alloys were extracted from the PCI data and the Van't Hoff equation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The SEM microstructure and EDS analysis of $MmNi_{0.7}Al_{0.3}x$ and $Mm(Nd,Pr)Ni_{0.7}Al_{0.3}$ alloys are shown in Figure 1. All three alloys exhibit second phases, porosities and cracks in the matrix. The porosities and cracks are appeared because of the brittleness features of the alloys.

The second phases are rich of Al and it seems that Ce reacts with Al and forms the second phase. Al micro-segregation is the major reason of the second phase formation. The micro-segregation and the number of the second phases are increased with an increase in Al content.

Figure 2 shows the XRD patterns of the alloys which admit single-phase $CeNi_5$ -type hexagonal structure for all samples. Increasing the intensity of peaks in $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ is as the result of

increasing Al in the matrix of this alloy that causes the volume fraction enhancement.

Figure 3 shows the PCI plots of the activated of $MmNi_{0.7}Al_{0.3}x$ and $Mm(Nd,Pr)Ni_{0.7}Al_{0.3}$ alloys at 25°C. Absorption pressures of 14.52 and 9.90 bar, desorption pressures of 5.53 and 5.49 bar, hydrogen storage capacities of 1.37 and 1.33 wt. % and hysteresis of 0.73 and 0.58 are for $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ and $Mm(Nd,Pr)Ni_{4.7}Al_{0.3}$, respectively.

It is obvious that the hydrogen pressure absorption and desorption and hysteresis of $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ are less than $MmNi_{0.7}Al_{0.3}x$. These results were obtained because of homogenization of the alloy and increasing volume fraction of matrix of $Mm(Pr,Nd)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ as a result of an increase in Al content in the matrix.

4. CONCLUSION

Pressure-Composition Isotherms of hydrogen absorption/desorption at 25°C showed that for $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ and $Mm(Nd,Pr)Ni_{4.7}Al_{0.3}$, absorption pressures were 14.52 and 9.90 bar, desorption pressures were 5.53 and 5.49 bar, hydrogen

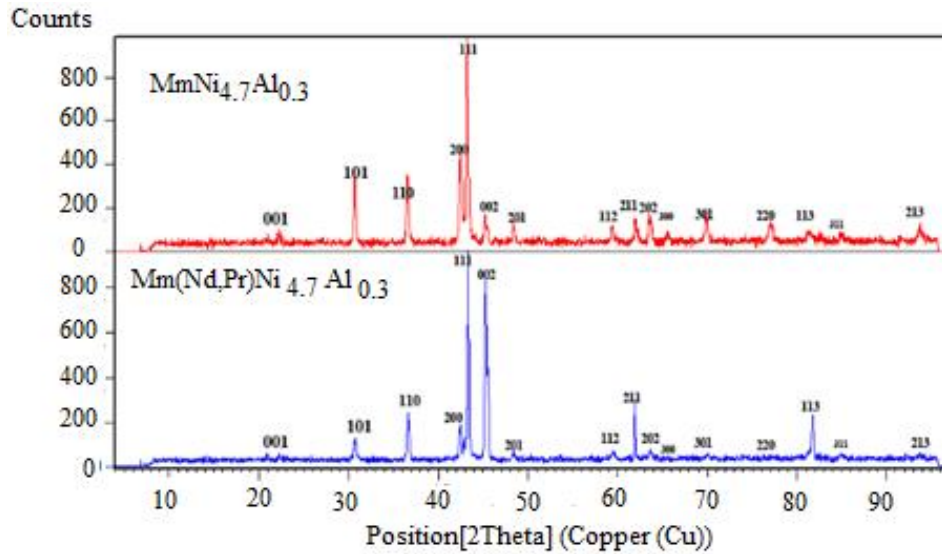


Figure 2. XRD patterns of $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$ and $Mm(Nd,Pr)Ni_{4.7}Al_{0.3}$

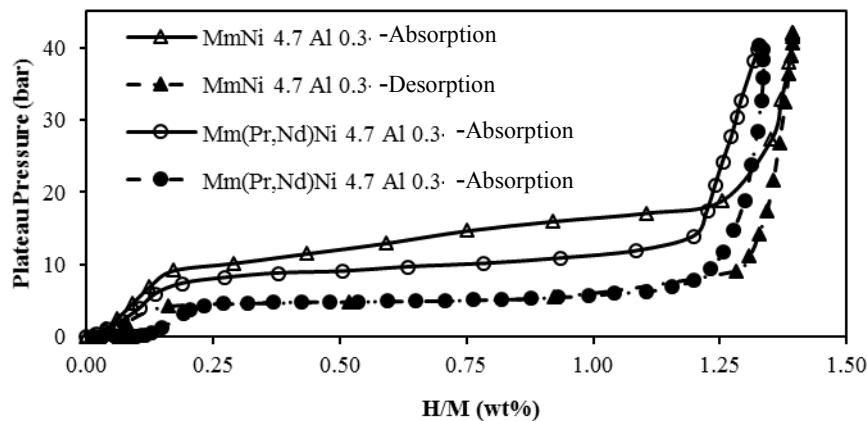


Figure 3. Pressure-composition isotherms of the $MmNi_{4.7}Al_{0.3x}$ and $Mm(Nd,Pr)Ni_{4.7}Al_{0.3}$ at 25°C

storage capacities were 1.37 and 1.33 wt. % and hysteresis were 0.73 and 0.58, respectively. These results are useful in industrial applications, because of inconsiderable decrease in hydrogen storage capacity and the other positive variation in absorption/desorption characteristics, especially the hysteresis and absorption pressure.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Physics institute and Metallic Materials Research Center of Malek Ashtar University of Technology. The authors acknowledge funding by Malek Ashtar University of Technology.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that Industry Funding is for

Malek Ashtar University of Technology .

REFERENCES

1. Balasubramanian, R., Mungole, M. N., and Rai, K. N., "Hydriding Properties of Mmni₅ System with Aluminium, Manganese and Tin Substitutions", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 196, pp. 63-70, 1993
2. Schlapbach, L., and Zuttel, A., "Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications", *Nature*, Vol. 414, pp. 353-358, 2001.
3. Millet, P., *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, 1st ed., Elsevier, U.S., 2014.
4. Zuttel, A., "Materials for Hydrogen Storage", *Materials today*, Vol. 6, pp. 24-33, 2003.