

بررسی ویژگی های ساختاری، میکروسکوپی و مغناطیسی آلیاژ بین فلزی LaNi_5

زارعی، سید مجتبی^۱؛ سرحدی، رضا^۱؛ عربی، هادی^{۱،۲}؛ پورآرین، فانز^۳

^۱ آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

^۳ دانشگاه کارنگی ملون، پیتسبورگ، ایالت پنسیلوانیا، آمریکا

چکیده

در این مقاله، گزارشی از ساخت و مشخصه یابی های فیزیکی آلیاژ LaNi_5 ارائه شده است. این آلیاژ به روش ذوب قوس الکتریکی ساخته شد. نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نشان می دهد که این آلیاژ تک فاز و دارای ساختار بلوری هگزاگونال (نوع CaCu_5) می باشد. پس از انجام ۳۰ چرخه جذب/واحد هیدروژن، علاوه بر فاز هگزاگونال تعداد اندکی قله های مربوط به فاز مکعبی نیکل فلزی نیز مشاهده شد. اندازه بلورک های آلیاژ بعد از جذب/واحد هیدروژن کاهش پیدا می کند. تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) گرفته شده از سطح آلیاژ، شکل گیری ساختار همگن حاوی تعداد اندکی مناطق تاریک را بر روی سطح آلیاژ اثبات می کند. نتایج آنالیزهای طیف سنج انرژی پراش اشعه ایکس (EDX) و پلاسمای جفت شده القایی (ICP)، توزیع همگن اتم های نیکل و لانتانوم را در سطح نمونه نشان می دهد. تحلیل رفتار مغناطیسی در دمای اتاق نشان می دهد آلیاژ LaNi_5 در حالت حجمی، پارامغناطیس بوده در حالی که پس از جذب و واحد هیدروژن، فرومغناطیس می شود.

Investigation of Structural, Microscopic and Magnetic Properties of LaNi_5 Intermetallic Alloy

Zareii, Seyyed Mojtaba¹; Sarhaddi, Reza¹; Arabi, Hadi^{1,2}; Pourarian, Faiz³

¹Magnetism and superconducting research Lab., Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand

²Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

³Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, United States

Abstract

In this paper, the report on preparation and physical characterization of LaNi_5 alloy are presented. This alloy was prepared by arc melting method. The XRD results show this alloy is single phase with hexagonal structure (CaCu_5). After 30 hydrogen absorption/desorption cycles, in addition to the hexagonal phase, a few peak related to cubic metallic Ni was also observed. Scanning electron microscope (SEM) picture obtained from the surface of alloy indicate the formation of homogeneous structure consist of a few dark region on surface of alloy. The energy dispersive x-ray (EDX)/inductive coupled plasma (ICP) analyses show that Ni and La atoms were distributed as homogeneously on surface of alloy. Study of magnetic behavior in room temperature indicates that bulk LaNi_5 is a paramagnetic, however after hydrogen absorption/desorption becomes ferromagnetic.

PACS No 61, 75, 81

رشد روزافزون جمعیت جهان، سبب استفاده گسترده از منابع انرژی فسیلی شده است که به تبع آن افزایش مشکلات زیست

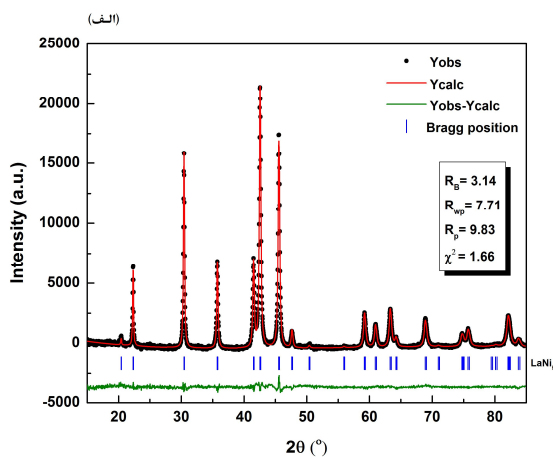
مقدمه

SEM/EDX، ابتدا شمش آلیاژی تولید شده در داخل گلاوباکس و تحت اتمسفر آرگون به تکه های کوچکتر شکسته شد و یک تکه از آن جهت پولیش مکانیکی بر روی یک جانمونه خاص، محکم شد. در نهایت سطح نمونه پولیش شده، جهت اطمینان از نبود لایه های اکسیدی و همچنین از بین رفتن اثرات برجامانده بواسطه پولیش کاری مکانیکی، از یک محلول شیمیایی مناسب (HNO_3) ۴۰٪ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + ۶۰٪ نیز استفاده شد. برای اندازه گیری ویژگی های مغناطیسی این آلیاژ در دمای اتاق، از دستگاه مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM) استفاده شد.

نتایج

ویژگی های ساختاری

طیف XRD آلیاژ LaNi_5 قبل از هیدروژن دهی و بعد از اتمام ۳۰ چرخه جذب/واجدب هیدروژن به ترتیب در شکل ۱ (الف) و (ب) نشان داده شده است. تحلیل طرح پراش آلیاژ قبل از هیدروژن دهی (شکل ۱-الف) نشان می دهد که این آلیاژ تک فاز بوده و دارای ساختار بلوری هگزاگونال (نوع CaCu_5) با گروه فضایی $P6_3/mmm$ می باشد. با اینحال، بعد از ۳۰ چرخه جذب/واجدب هیدروژن (شکل ۱-ب)، علاوه بر ساختار هگزاگونال نوع CaCu_5 به عنوان فاز اصلی، مقدار کمی فاز نیکل فلزی خالص نیز مشاهده می شود. ظاهر شدن قله های مربوط به نیکل فلزی، توسط Nakamura و همکارانش نیز گزارش شده است [۴].



محیطی و اتمام این منابع را به همراه دارد. استفاده از فناوری پیل سوختی به دلیل استفاده از گاز هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی نو و پاک، راه حل بسیار مناسبی می باشد. امروزه فناوری پیل سوختی به دلیل بهره گیری از منابع انرژی تجدید پذیر، عدم آلاینده گی و نداشتن اثرات مخرب زیست محیطی، زمینه تحقیقاتی گسترده ای را در بین دانشمندان ایجاد کرده است. لازمه پیشرفت این فناوری، دستیابی به مواد مناسب جهت ذخیره هیدروژن سازی می باشد [۱]. در این بین، آلیاژ بین فلزی LaNi_5 یکی از مواد مطرح برای ذخیره سازی هیدروژن بوده، علاوه بر این به عنوان الکترولیت منفی در باتری های Ni-MH نیز کاربرد دارد [۲-۳].

در بخش اول این کار پژوهشی، روش ساخت آلیاژ LaNi_5 ، خواص ساختاری، میکروسکوپی، عنصری و مغناطیسی آن بررسی شده است. در بخش دوم، مشخصه یابی هیدروژنی این آلیاژ به صورت مبسوط انجام شده که به صورت جداگانه در مقاله دیگری ارائه شده است.

جزئیات کار آزمایشگاهی

برای ساخت این آلیاژ از روش ذوب قوس الکتریکی استفاده شده است. برای این منظور، ابتدا فلزات La و Ni با رعایت نسبت عناصر سازنده مربوط به فرمول LaNi_5 توزین شدند و سپس در یک کوره ذوب، به روش قوس الکتریکی و تحت اتمسفر گاز آرگون با خلوص بالا بطور جداگانه ذوب شدند. در ادامه شمش آلیاژی حاصل از مخلوط فلزات ذوب شده پست و رو شده و برای اطمینان از همگنی آن، مجدداً چند بار دیگر ذوب شد. در پایان با هدف دستیابی به یک آلیاژ فلزی تک فاز، نمونه عملیات حرارتی شده در دمای در آب انداخته شد تا سریعاً سرد شود.

برای مشخصه یابی ساختاری این آلیاژ از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (XRD) (با تیوپ مس $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ($\text{CuK}\alpha$) استفاده شده است. برای این منظور، طرح پراش نمونه ها با نرم افزار Fullprof که بر اساس روش ریتولد عمل می کند، تحلیل شد. مورفولوژی و درصد اتمی عناصر سازنده آلیاژ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف سنج انرژی پراش اشعه ایکس (EDX) بررسی شده است. قبل از آنالیز

ویژگی های میکروسکوپی و عنصری

تصویر SEM آلیاژ LaNi_5 ، سطحی نسبتاً صاف و همگن را نمایش می‌دهد که تعداد اندکی نقاط سیاه رنگ نیز در برخی نواحی سطح وجود دارد (نقطه C).



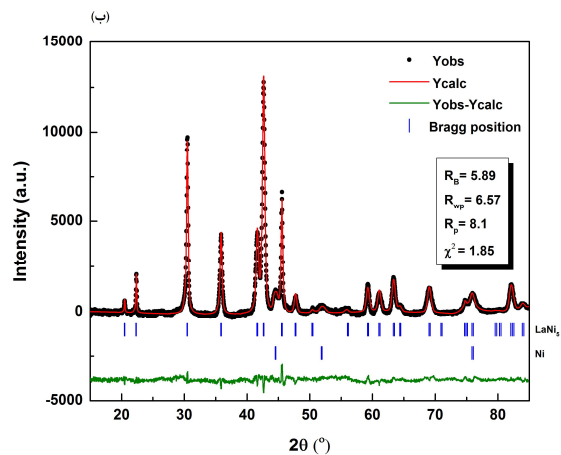
شکل ۳: تصویر SEM از سطح آلیاژ LaNi_5

برای مشخص کردن ترکیب عنصری آلیاژ از هر یک از مناطق مشخص شده در تصویر، آنالیز EDX گرفته شد. علاوه بر آنالیز EDX، از آنالیز ICP نیز استفاده شد (جدول ۲).

جدول ۲: درصد وزنی عناصر La و Ni در آلیاژ LaNi_5 بر اساس آنالیزهای EDX و ICP

| جزئیات | ICP | |
|----------------------------|------------------------|-------|
| | درصد وزنی عناصر (Wt.%) | |
| عناصر | La | Ni |
| نمونه اسمی LaNi_5 | ۳۲/۱۳ | ۶۷/۸۷ |
| EDX (A) | ۳۳/۸۱ | ۶۶/۱۹ |
| EDX (B) | ۳۱/۵۸ | ۶۸/۴۲ |
| EDX (C) | ۲۸/۴۷ | ۷۴/۵۳ |
| ICP | ۳۱/۴۷ | ۶۸/۵۳ |

نتایج آنالیز EDX نشان می‌دهد درصد عناصر La و Ni در مناطق A و B به مقادیر اسمی در آلیاژ LaNi_5 نزدیک می‌باشد. این نتیجه بیان می‌کند اتم های نیکل و لانتانوم در این دو منطقه که بخش اعظم سطح آلیاژ را تشکیل می‌دهند، به خوبی در سطح آلیاژ توزیع شده اند. مناطق نقطه ای C در مقایسه با مناطق A و B، نیکل بیشتر و لانتانوم کمتری را دارند. تفاوت کوچک مشاهده شده برای درصد وزنی عناصر در مناطق مختلف، ممکن است به این دلیل باشد که پس از ذوب اولیه آلیاژ LaNi_5 ، هیچ گونه



شکل ۱: طیف XRD آلیاژ LaNi_5 (الف) قبل از هیدروژن دهی (ب) پس از انجام ۳۰ چرخه جذب/وا جذب

جهت بررسی کمی اثر جذب/وا جذب هیدروژن بر ویژگی های ساختاری نمونه، حجم شبکه و اندازه بلورک های آلیاژ قبل و بعد از هیدروژن دهی/هیدروژن زدایی در جدول (۱) آورده شده است. برای محاسبه اندازه بلورک ها از رابطه شرر استفاده شده است.

جدول ۱: ویژگی های ساختاری آلیاژ LaNi_5 قبل و بعد از جذب/وا جذب هیدروژن

| نمونه | پارامتر شبکه a, c (Å) | حجم سلول اولیه (Å ³) | اندازه بلورک (nm) |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| قبل از هیدروژن دهی | ۵/۰۱۸، ۳/۹۸۲ | ۸۶/۸۳۳ | ۳۹ |
| بعد از ۳۰ چرخه | ۵/۰۱۵، ۳/۹۹۶ | ۸۷/۰۳۸ | ۲۵ |

همانطور که مشاهده می‌شود اندازه بلورک های آلیاژ بعد از انجام ۳۰ چرخه جذب/وا جذب هیدروژن، کاهش پیدا می‌کند. وقتی هیدروژن وارد ساختار آلیاژ می‌شود باعث انبساط شبکه بلور و در نتیجه خرد شدن آلیاژ می‌شود. در شکل (۲)، تصویر آلیاژ قبل و بعد از ۳۰ چرخه جذب/وا جذب هیدروژن نمایش داده شده است.



شکل ۲: (الف) تصویر آلیاژ LaNi_5 قبل از هیدروژن دهی (ب) تصویر آلیاژ بعد از انجام ۳۰ چرخه جذب/وا جذب

مغناطش به دلیل جدا شدن فاز فلزی Ni فرومغناطیس است [۵] که قبلاً توسط آنالیز XRD نیز تایید شده بود. با این وجود، مغناطش اشباع LaNi_5 هیدروژن دهی شده در مقایسه با حالت هیدروژن زدایی شده کمتر است که به دلیل کاهش برهم کنش های تبدالی بین Ni-Ni در اثر جذب هیدروژن است. وقتی هیدروژن وارد ساختار LaNi_5 می شود باعث انبساط شبکه و افزایش فاصله بین اتم های مغناطیسی نیکل می شود. در نتیجه این افزایش فاصله، برهم کنش های تبدالی ضعیف می شود و مغناطش نمونه کاهش پیدا می کند.

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این کار پژوهشی را می توان به صورت زیر خلاصه کرد: طیف پراش اشعه ایکس، شکل گیری فاز هگزاگونال CaCu_5 را برای آلیاژ LaNi_5 نشان می دهد. با اعمال چرخه جذب/واجذب هیدروژن، علاوه بر فاز هگزاگونال LaNi_5 ، فاز مکعبی نیکل فلزی نیز ظاهر می شود. تصویر SEM آلیاژ LaNi_5 ، شکل گیری یک سطح هموار و همگن را نشان می دهد. درصد های وزنی بدست آمده بر اساس آنالیزهای EDX/ICP به مقادیر اسمی بسیار نزدیک می باشد. آلیاژ LaNi_5 در حالت بالک، یک رفتار پارامغناطیس پائولی از خود نشان می دهد. با سائیدن این آلیاژ و تبدیل شدن به پودرهای ریز، یک رفتار فرومغناطیسی با مغناطش اشباع ضعیف در نمونه ظاهر می شود. این رفتار فرومغناطیسی برای نمونه هیدریدی و هیدروژن زدایی شده، افزایش چشمگیری نشان می دهد.

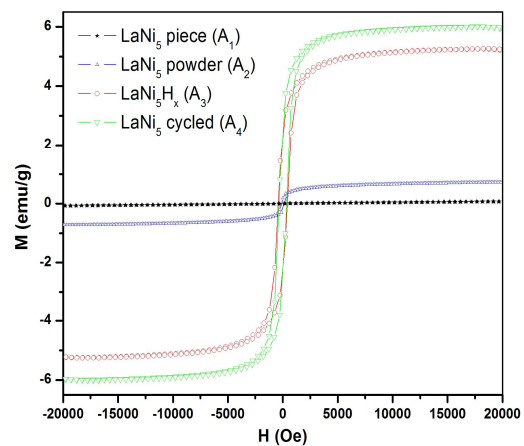
مرجع ها

- [۱] Y. J. Zhao and A. J. Freeman; "Accurate heat of formation for fully hydrided LaNi_5 via the all-electron full-potential linearized augmented plane wave approach"; *J. Appl. Phys.* **102**, (2007) 033518.
- [۲] J.Y. Xie and N.X. Chen; "Site preference and structural transition of $\text{R}(\text{Ni}, \text{M})_5$ (R = La, Nd, Gd), (M = Al, Fe, Co, Cu, Mn)"; *J. Alloys Comp.* **381**, (2004) 1-8.
- [۳] C. Da-li, C. De-min, L. Yi, M. Lei, L. Man-qi and Y. Ke; "Structure and hydrogen storage performance of $\text{LaNi}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ alloy"; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **21**, (2011) 517-522.
- [۴] Y. Nakamura, K. Sato, S. Fujitani, K. Nishio, K. Oguro, I. Uehara; "Lattice expanding behavior and degradation of LaNi_5 -based alloys"; *J. Alloys Comp.* **267**, (1998) 205-210.
- [۵] L.T. Tai, B.T. Hang, N.P. Thuy, T.D. Hien; "Magnetic properties of LaNi_5 -based compounds"; *J. Magn. Mater.* **262**, (2003) 485-489.

عملیات حرارتی بر روی آن انجام نشده است. بنابراین نتایج SEM و EDX شکل گیری فاز همگن LaNi_5 را تایید می کند و هیچ اثری از شکل گیری فاز ثانویه مشاهده نمی شود که در توافق با نتایج آنالیز XRD (شکل ۱-الف) است.

ویژگی های مغناطیسی

منحنی M-H آلیاژ LaNi_5 اندازه گیری شده در دمای اتاق و در حالت های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است: آلیاژ LaNi_5 قبل از هیدروژن دهی و در حالت های بالک (A_1) و پودری (A_2); آلیاژ LaNi_5 هیدروژن دهی شده (A_3) و بعد از ۳۰ چرخه جذب/واجذب هیدروژن (A_4).



شکل ۴: منحنی M-H آلیاژ LaNi_5 در حالت های مختلف

همانطور که مشاهده می شود آلیاژ LaNi_5 در حالت بالک (A_1), یک رفتار پارامغناطیسی از خود نشان می دهد. وقتی آلیاژ LaNi_5 برای مدت زمان ۴ ساعت در یک هاون عقیق سائیده می شود، اندازه ذرات آن به حدود $13 \mu\text{m}$ کاهش می یابد و یک رفتار فرومغناطیس ضعیف (A_2) در آن ظاهر می شود. علت ظاهر شدن این رفتار فرومغناطیسی، احتمالاً به دلیل تجزیه شدن فاز Ni مغناطیسی از آلیاژ LaNi_5 می باشد. این پدیده توسط Tai و همکارانش نیز گزارش شده است [۵]. از طرف دیگر، منحنی مغناطش آلیاژ LaNi_5 در حالت هیدروژن دهی شده (A_3) و بعد از انجام ۳۰ چرخه جذب/واجذب هیدروژن (A_4), یک رفتار فرومغناطیسی قوی تری را در مقایسه با قبل از هرگونه هیدروژن دهی (حالت های A_1 و A_2) نشان می دهد. این افزایش در مقدار