

ساخت آلیاژ غیر استوکیومتری  $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$  به روش ذوب مجدد قوس

## الکتریکی تحت خلأ و بررسی خواص ساختاری و هیدرژنی آن

سلیقه، زهره<sup>۱</sup>؛ عربی، هادی<sup>۱،۲</sup>؛ کمیلی، مجتبی<sup>۱</sup><sup>۱</sup> آزمایشگاه تحقیقاتی انرژی های تجدید پذیر، مغناطیس و نانوتکنولوژی، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد<sup>۲</sup> گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

## چکیده

در این پژوهش، ترکیب میان فلزی  $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$  بر پایه ساختارهای  $LaNi_5$  که ماده جاذب مناسبی جهت ذخیره سازی هیدروژن در فاز جامد می باشد، به روش ذوب قوس الکتریکی تحت خلأ (VAR) تولید شده و خواص هیدروژنی آن با استفاده از روش حجمی دستگاه سیورت اندازه گیری شده است. بر اساس نتایج، جذب و واجذب هیدروژن با سنتیک بالا (کمتر از ۵ دقیقه) و با ماکزیمم هیدروژن ذخیره شده  $1.8 \text{ wt}\%$  در دمای اتاق برای آلیاژ  $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$  به دست آمد. نتایج، نشان می دهد که آلیاژ ذکر شده، می تواند گزینه مناسبی جهت ذخیره سازی هیدروژن و کاربرد در باتری های نیکل متال هیدرید باشد.

**Fabrication of non-stoichiometric  $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$  alloy by vacuum arc remelting method and investigation of its structural and hydrogen properties**Salighe, Zohre<sup>۱</sup>; Arabi, Hadi<sup>۱،۲</sup>; Komeili, Mojtaba<sup>۱</sup><sup>۱</sup> Renewable energies, magnetism and nanotechnology research laboratory, Faculty of science, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad<sup>۲</sup> Department of Physics Faculty of science, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad**Abstract**

In this study, the intermetallic compound  $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$  based on  $LaNi_5$  structures, which is a suitable absorbent for hydrogen storage in the solid phase, was produced by vacuum arc melting (VAR) and its hydrogen properties using the method Volumetric device is measured. Based on the results, absorption and desorption of hydrogen with high synthetics (less than 5 minutes) and with a maximum hydrogen storage of  $1.8 \text{ wt}\%$  at room temperature for  $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{10}Mn_{0.5}$  alloy were obtained. The results show that the mentioned alloy can be a suitable option for hydrogen storage and application in nickel metal hydride batteries.

PACS NO.

## مقدمه

هنگام ذوب، باعث بروز فازهای ثانویه در آلیاژ و اخلاخل در عملکرد دستگاه، می‌شود. به منظور ساخت این آلیاژ، از کوره قوس الکتریکی تحت خلأ با قالب مسی آبگرد و الکتروود تنگستن که هر دو آبگرد است، استفاده شد. مواد اولیه توزین شده را روی بوته مسی در کنار هم قرار داده و درب محفظه را می‌بندیم. در این کوره، پلازما بین الکتروود تنگستن و بوته مسی ایجاد می‌شود که در قسمت‌های مرکزی قوس، دمای بالا ایجاد می‌کند، این دما در مرکز می‌تواند بر حسب جریان عبوری به حدود ۴۰۰۰ درجه کلون برسد. دمای بالا باعث می‌شود قابلیت انحلال پیش مواد فلزی اولیه افزایش و فاز آلیاژی تشکیل شود.

با بستن درب محفظه، آنرا سه مرتبه با پمپ وکیوم روتاری، خلأ و با گاز آرگون گرید ۶، شستشو می‌دهیم. پمپ خلأ روتاری عملیات خلأ را به صورت حجمی انجام می‌دهد و می‌توان با بکارگیری آن، تا به خلأ ای از مرتبه ۱۰<sup>-۳</sup> میلی بار رسید. بعد از سه مرتبه شستشو دادن، در مرحله بعدی پمپ خلأ دیفیوژن را وارد سیستم می‌کنیم. با استفاده از پمپ خلأ دیفیوژن، می‌توان به خلأ از مرتبه ۱۰<sup>-۵</sup> میلی بار، رسید، که این مقدار، برای آلیاژ سازی مناسب است. مکانیزم خلأ در پمپ‌های دیفیوژن به صورت سطحی است و لذا تجهیزاتی که با این مرتبه از خلأ سر و کار دارند باید تا حد ممکن صاف و صیقلی باشد بعد از این مرحله، شیر خلأ دیفیوژن را بسته و آرگون تزریق می‌کنیم تا به فشار ۰/۵- بار (فشار نسبی) برسیم. سیستم برای آلیاژ سازی آماده است. بین الکتروود تنگستن و صفحه آبگرد مسی، یک ضربه زده تا جرقه (آرک) ایجاد شود. آرک را به مدت ۳۰ ثانیه روی گتر تیتانیومی نگه داشته تا باقیمانده اکسیژن حذف شود. تیتانیوم در حالت مذاب قابلیت بالایی برای جذب اکسیژن دارد. جریان را کاهش داده و آرک را روی پیش مواد فلزی هدایت می‌کنیم. در ادامه جریان را تنظیم کرده تا پیش‌ماده‌ها به طور کامل ذوب شوند. بسته به نوع و مقدار پیش ماده‌ها زمان و جریان کوره توسط اپراتور تعیین می‌شود. معمولاً جهت یکنواختی بیشتر ترکیب شیمیایی آلیاژ، چهار مرتبه عملیات ذوب تکرار می‌شود. بعد از ساخت پیش آلیاژ  $La_2Y_{0.1}Ni_{1.0}Mn_{0.9}$ ، آنرا در محیط گلاوباکس قرار داده و توسط هاون عقیق پودر می‌کنیم و با

امروزه از هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک با بازده بالا یاد شده و سهم زیادی برای آن در ذخیره سازی انرژی و حمل و نقل در نظر گرفته می‌شود [۱]. در حال حاضر تولید ارزان و ذخیره سازی ایمن هیدروژن، دو چالش باقیمانده در این حوزه به شمار می‌رود. در میان روش‌های متداول ذخیره سازی هیدروژن، ذخیره سازی در فاز جامد و در هیدریدهای فلزی، مورد توجه محققین قرار گرفته است. ایمنی بالا، چگالی ذخیره سازی حجمی بالا، دما و فشار کاری مناسب و برگشت پذیری از جمله دلایل این اهمیت به شمار می‌رود. هیدریدهای فلزی، به عنوان ماده ذخیره کننده هیدروژن جهت استفاده در پیل‌های سوختی و موتورهای احتراق داخلی، مبدل‌های انرژی و همچنین به عنوان الکتروود در باتری‌های نیکل متال هیدرید، کاربرد گسترده‌ای دارند [۲]. در این میان، آلیاژهای بر پایه  $LaNi_5$  با شرایط فعالسازی آسان، سرعت، ظرفیت و سیکل پذیری در جذب و واجذب بیش از بقیه مورد توجه اند. ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن برای این مواد در محدوده ۱/۴ تا ۱/۶ wt% است. به علاوه این مواد دارای خواص الکتروشیمیایی عالی است [۳]. یکی از بهترین روش‌ها در تولید آزمایشگاهی این آلیاژ، روش ذوب مجدد قوس الکتریکی تحت خلأ (VAR) است. در این روش عملیات ذوب در بوته ای آبگرد از جنس آلیاژ مس، صورت می‌گیرد. لذا هیچ تبادل عنصری در حین فرایند آلیاژ سازی با جداره قالب وجود ندارد [۴و ۵]. در عین حال دمای قوس آنچنان بالاست که بسیاری از عناصر دیرگداز نیز به سهولت در این دستگاه ذوب می‌شوند.

## روش آزمایش

مواد اولیه استفاده شده جهت ساخت آلیاژ  $La_2Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni_{1.0}Mn_{0.9}$ ، لانتانیوم، منیزیم، ایتروم، نیکل و منگنز با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد می‌باشد. به منظور تولید این آلیاژ، ۱۵ گرم از مواد اولیه با نسبت مولی مشخص، توزین شد و سطح آن با فرز و حمام آلتراسونیک تمیز شد تا عاری از هر گونه لایه اکسیدی، چربی و سایر ناخالصی شود. آلودگی‌های سطحی در

طبق شکل ۲، تمامی پیکها، مربوط به فاز  $\text{LaNi}_5$  با ساختار هگزگونال و تقارن  $P6/mmm$  می باشد و هیچگونه فاز ناخالصی یا اکسیدی در این طیف، مشاهده نمی شود. نتایج آنالیز ICP در جدول ۱ نشان داده شده است که صحت ترکیب استوکیومتری را تایید می کند.

جدول ۱: مقادیر بدست آمده از اسپکتروسکوپی ICP و مقایسه آن با مقادیر طراحی شده در ابتدای ساخت آلیاژ.

نوع عنصر	مقدار از پیش طراحی شده (wt%)	مقدار بدست آمده از آنالیز ICP (wt%)
La	۳۰/۱	۳۳/۲۴
Mg	۲/۳	۱/۹۸
Y	۰/۹۶	۰/۹۲
Ni	۶۳/۵۹	۶۵/۱۸
Mn	۲/۹	۳/۷

## نتایج اندازه گیری های هیدروژنی

مشخصه های هیدروژنی آلیاژ تولید شده، با استفاده از دستگاه سیورت ساخته شده در دانشگاه فردوسی مشهد (آزمایشگاه انرژی های تجدید پذیر، مغناطیس و نانوتکنولوژی)، اندازه گیری شد. این دستگاه مبتنی بر اندازه گیری به روش حجم سنجی است. قبل از اندازه گیری های هیدروژنی، نمونه باید فعال سازی شود. بدین منظور پودر آلیاژ را به شکل قرصی به قطر ۱۰ میلی متر در آوردیم و آنرا به دقت داخل راکتور قرار داده و تحت شرایط خلأ  $10^{-3}$  میلی بار در مدت زمان ۲ ساعت، در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دهی کردیم. پس از انجام عملیات حرارتی آلیاژ و گاززدایی آن، با تکرار چندین چرخه جذب و واجذب هیدروژن، نمونه فعال شد. برای انجام آزمایش های جذب و واجذب، ابتدا سه مرتبه سیستم را با خلأ روتاری و هلیوم، شستشو می دهیم. در مرحله نهایی راکتور را در فشار خلأ معین بسته و بخش حجم رفرنس دستگاه را به فشار معین می رسانیم. زمان معینی به سیستم اجازه داده تا به تعادل برسد. با باز کردن شیر اتصال بین راکتور و حجم رفرنس، هیدروژن به آرامی در نمونه جذب می شود که می توان آن را با کمک قانون گازهای کامل و در نظر گرفتن برخی تصحیحات با دقت بالا اندازه گیری نمود. فشار رفرنس در این اندازه گیری ها ۵

مقدار مشخص منیزیم ترکیب میکنیم. سپس جهت همگن سازی بیشتر، پودر را داخل دستگاه آسیاب گلوله ای با سرعت ۲۰۰ دور به مدت زمان ۴ ساعت، قرار می دهیم. بعد از این مدت جهت انجام عملیات حرارتی، پودر را داخل اتوکلاو از جنس استنلس استیل قرار داده و به مدت ۴ ساعت تحت دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، قرار می دهیم. شکل ۱، نمایی از کوره VAR مورد استفاده در ساخت آلیاژ را نشان می دهد.

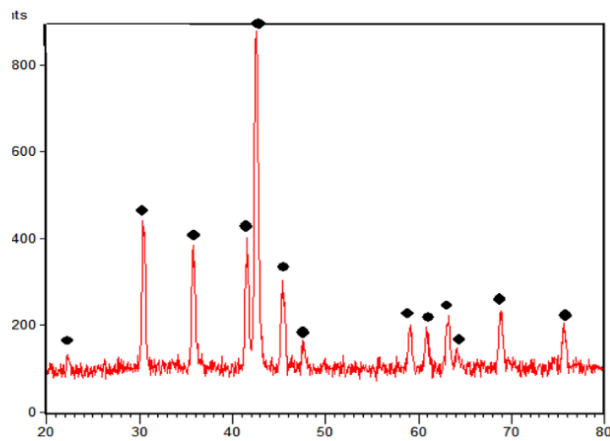


شکل ۱: نمایی از کوره ذوب مجدد قوس الکتریکی تحت خلأ.

## نتایج و بحث

طیف اشعه ایکس آلیاژ  $\text{La}_2\text{Mg}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}$  در

شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: آنالیز XRD آلیاژ  $\text{La}_2\text{Mg}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}$  تهیه شده به

روش ذوب مجدد قوس الکتریکی.



شکل ۴: سمت راست: تصویر آلیاژ خرد شده قبل از فعالسازی. سمت چپ: پس از فعالسازی و جذب.

## نتیجه گیری

در این پژوهش، تولید آلیاژ میان فلزی  $\text{La}_2\text{Mg}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}$  و ذخیره سازی هیدروژن در آن با موفقیت انجام شد و مشخصات هیدروژنی مناسب، از جمله، فعالسازی آسان به کمک چندین چرخه جذب و واجذب و همچنین سینتیک مناسب جذب و واجذب، حاصل شد. درصد وزنی جذب هیدروژن برای این آلیاژ در دمای اتاق،  $1/8 \text{ wt}\%$  محاسبه شد. واجذب تقریباً کامل در دمای اتاق، نشان می دهد که هیچگونه فاز پایدار هیدریدی در این سیستم شکل نگرفته است. نتایج حاصل از این پژوهش، نشان می دهد که این آلیاژ، گزینه ای مطلوب جهت ذخیره سازی هیدروژن و استفاده در پیل های سوختی و حمل و نقل پاک، می باشد.

## مرجع ها

[1] Yaung F., Bao Z., Wng Y. & Zhang Z.X.. "Microstructure and improved hydrogen storage properties of Mg based alloy powders prepared by modified milling". *Institute of materials, minerals & mining, Powder Metallurgy*, 57.(2014) 45-53.

[2] V. Iosub, M. Latroche, J. M. Joubert and A. Percheron-Guégan; "Optimisation of  $\text{MmNi}_{5-x}\text{Sn}_x$  ( $\text{Mm} = \text{La, Ce, Nd and Pr}$ ,  $0.27 < x < 0.5$ ) compositions as hydrogen storage materials"; *Int. J. Hydrogen Energy* 31, (2006) 101-108.

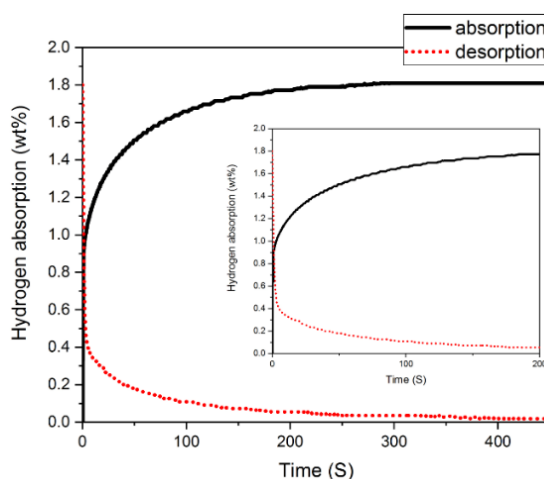
[3] Hirohisa Uchida T et al. "Hydrogen Solubility in rare earth based hydrogen storage alloys". *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.24.pp (1999) 871-877.

[4] L. W. Pridgeon, "Melting of Super alloys", *Super alloys Source Book, Amer. Soc. For Metals, Metals Park, OH, PP (1984) 201-217.*

[5] S. J. Noeson, *Trans. Vac. Met. Conf., Amer. Vac. Soc., New York, PP (1968) 503-550.*

[6] Latroche, "Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage", *J. Phys. And Chem. Solides*. 65 (2004) 517-522.

بار در نظر گرفته شد. شکل ۳ منحنی جذب و واجذب نمونه را، برای چرخه پنجم نشان می دهد. ظرفیت جذب هیدروژن در این نمونه  $(1/8 \text{ wt}\%)$  است که در مقایسه با سایر آلیاژهای این خانواده مانند  $\text{LaNi}_5$  بیشتر است. مقدار بالاتر ظرفیت جذب هیدروژن احتمالاً به دلیل وجود منیزیم و ایتریوم در ساختار آلیاژ است. بر طبق منحنی جذب، مشاهده می شود بعد از حدود ۳۰۰ ثانیه، جذب هیدروژن در نمونه به اشباع رسیده و بنابراین سینتیک جذب هیدروژن بسیار خوب است. در مرحله واجذب، تقریباً تمام هیدروژن جذب شده، از نمونه خارج شد که نمایانگر این مطلب است که هیچ فاز پایدار هیدریدی، در سیستم شکل نگرفته، لذا برای واجذب نیاز به حرارت دهی همراه با خلأ نیست و تنها خلأ روتاری می تواند واجذب نمونه را کامل کند.



شکل ۳: جذب و واجذب آلیاژ  $\text{La}_2\text{Mg}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}$  در دمای اتاق.

زمانیکه آلیاژ  $\text{La}_2\text{Mg}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}$  هیدروژن را جذب می کند، حجم شبکه  $\text{LaNi}_5$  منبسط شده و این باعث ریز شدن آلیاژ می گردد. اندازه ذرات نیز با افزایش تعداد سیکل های جذب و واجذب، کاهش می یابد. گزارش های متعدد این رفتار را در خانواده آلیاژهای  $\text{AB}_5$  نشان می دهد که موید این مطلب است. [۷ و ۶]. شکل ۴، اندازه ذرات را قبل و بعد از فرایند هیدروژن دهی نشان می دهد.



[7] V. Sarma, et al., "On the mechanically pulverized  $MmNi_4:6Fe_0:4$  as a viable hydrogen storagematerial",. *J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 231-236.