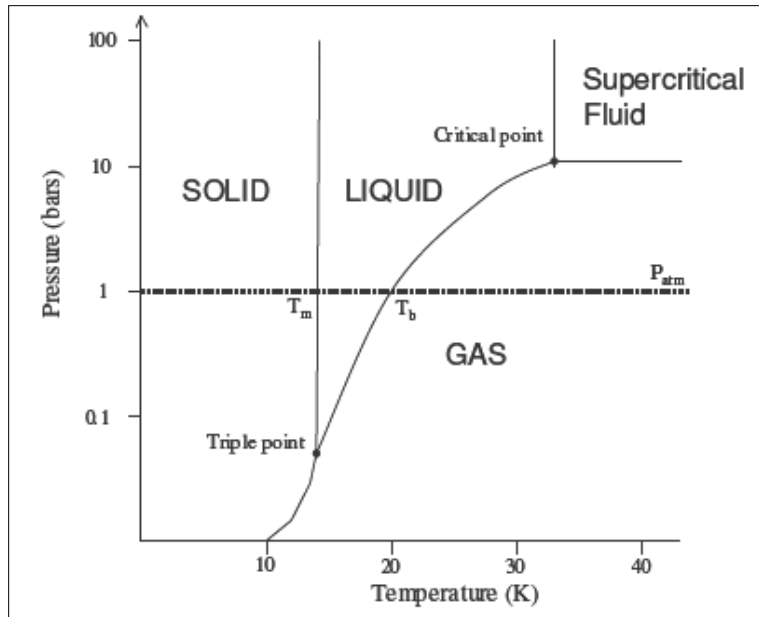


اصول ذخیره سازی هیدروژن

۱-۱- دیاگرام تعادلی هیدروژن

در سال ۱۷۶۶ میلادی هیدروژن توسط هنری کاوندیش کشف و سپس توسط لاوزیه نامگذاری شد. هیدروژن اولین و سبکترین گاز در جدول تناوبی است و بیشترین درصد وزنی را نیز بین سایر عناصر در دنیا دارد. این گاز بدون رنگ و بو و غیر سمی می‌باشد و در طبیعت به صورت مولکول دو اتمی موجود است. هیدروژن با عدد اتمی ۱، وزن مولکولی $2/016 \text{ g/mol}$ و اندازه مولکولی $3/1\text{\AA} - 2/4\text{\AA}$ می‌باشد. مولکول هیدروژن موجود در اتمسفر متشکل از ۷۵٪ هیدروژن اورتو و ۲۵٪ هیدروژن پارا (دو فرم از هیدروژن با اسپین‌های هسته‌ای مختلف) می‌باشد. دیاگرام فاز آن مطابق شکل (۱-۱) می‌باشد که شامل نقطه انجماد و تبخیر در فشارهای مختلف می‌باشد [۱].



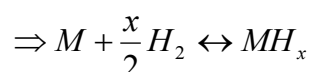
شکل (۱-۱): دیاگرام فازی هیدروژن

گاز هیدروژن می‌تواند از ترکیب با اکسیژن انرژی و آب تولید نماید. انرژی حاصل از گاز هیدروژن تقریباً سه برابر سوخت‌های فسیلی است، اما هزینه نسبتاً زیاد و مشکلات خاصی که در مسیر استفاده از این سوخت‌ها وجود دارد، بهره بردن از آن را تا به امروز به تاخیر انداخته است [۱].

۱-۲- مکانیزم جذب هیدروژن

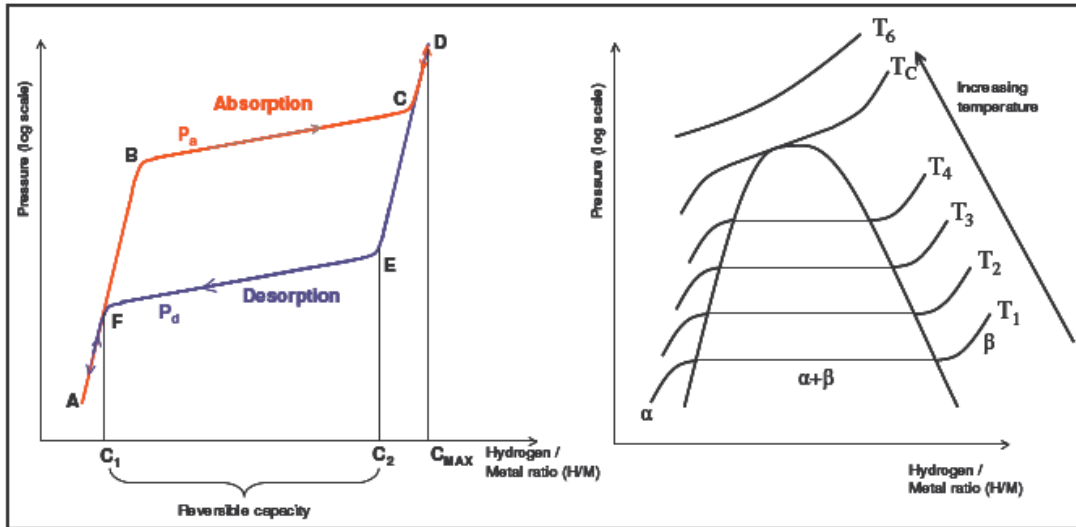
فرآیند جذب شامل نزدیک شدن مولکول هیدروژن به سطح فلز و گیر اندازی آن در داخل چاه‌های پتانسیل سطحی می‌باشد.

متعاقب آن مولکول هیدروژن در سطح به اتم‌های سازنده تجزیه و در اثر گرادیان غلظت اتم‌های هیدروژنی، میان سطح و داخل فلز، اتم‌های هیدروژن به سمت داخل نفوذ می‌کنند. در فرآیند واجذب جهت گرادیان غلظت معکوس شده و اتم‌ها به سمت بیرون حرکت می‌نمایند. این فرآیند بنام جذب و واجذب شناخته شده و بصورت فرمول زیر می‌باشد:



یکی از روش‌های بررسی خواص هیدروژن رسم نمودار PCT در دمای ثابت T می‌باشد. با بدست آوردن منحنی یک آلیاژ در یک چرخه جذب و واجذب می‌توان به اطلاعاتی از قبیل ظرفیت جذب و واجذب، ظرفیت باقی مانده، فشار تعادلی جذب و واجذب، شیب ناحیه مسطح و hysteresis دست یافت. همچنین با استفاده از نتایج منحنی PCT در چند دمای مختلف و رسم نمودار فشار تعادلی جذب یا واجذب برحسب دما (نمودار وانت هوف^۱)، می‌توان فشار تعادلی را در هر دمای دلخواه بدست آورد.

^۱ Vant Hoff

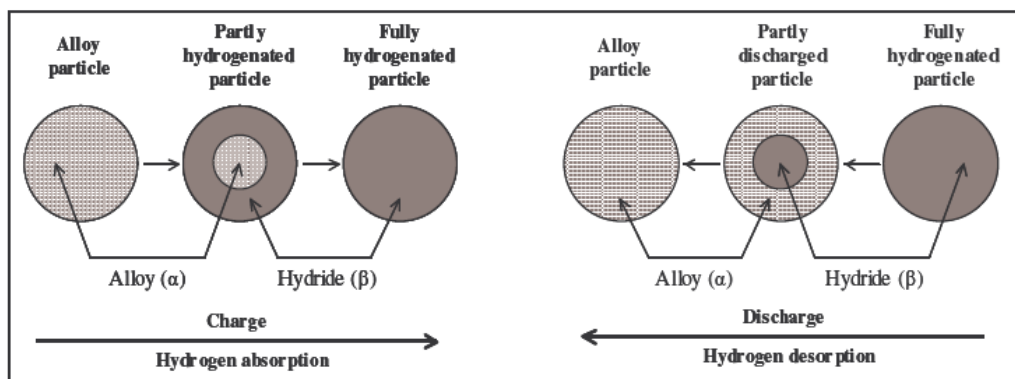


شکل (۱-۲). شمایی از چرخه همدمای پسماند فشار- ترکیب و تغییرات آنها با دما

در شکل (۱-۲) فشار تعادلی هیدروژن، H/M نسبت هیدروژن به فلز، α فازی که در ابتدای ذخیره سازی شکل می‌گیرد و ناپایدار است (هیدروژنهای بین نشین)، β فاز هیدریدی که در انتهای ذخیره سازی شکل گرفته و پایدار است، P_a فشار جذب و P_d فشار واجذب می‌باشد.

دمای تعادلی، دمایی است که در آن دو فاز α و β در حال تعادل می‌باشند. در دمای بالاتر از دمای بحرانی (T_c) (مطابق شکل (۱-۲)) این دو فاز با هم وجود ندارند بلکه به صورت فازهای مجزا می‌باشند [۱].

واکنش‌های جذب و واجذب را می‌توان مطابق شکل (۳-۱) شبیه سازی کرد که بنام مدل هسته کوچک شونده شناخته می‌گردد.



شکل (۳-۱): مدل هسته کوچک شونده برای فرآیندهای جذب و

واجذب هیدروژن در دانه کروی فلز

برای ارائه مدل واکنش جذب فرض می‌شود که دانه‌ها به صورت کاملاً کروی و شکل‌گیری فاز هیدرید از سطح آغاز و به داخل دانه نفوذ (مطابق شکل) صورت می‌گیرد. علت این امر بدین دلیل است که در ابتدا یک گرادیان غلظتی از سطح آلیاژ به سمت داخل آن شکل می‌گیرد و فاز α در سطح شکل می‌گیرد. پس بیشترین غلظت هیدروژن در فاز α سطح آن می‌باشد. همچنین انبساط شبکه کریستالی ناشی از شکل‌گیری فاز هیدرید β در سطح جداکننده گاز - فلز کمترین انرژی را در مقایسه با داخل دانه احتیاج دارد.

بر این اساس مراحل زیر برای واکنش جذب ه مرحله زیر
پیش بینی می شود:

- جذب فیزیکی مولکول های هیدروژن در سطح فلز. چاه های پتانسیلی که در سطح وجود دارد، مولکول هیدروژن را در خود جذب فیزیکی می کند. جذب فیزیکی نوعی از جذب است که در آن سد انرژی وجود ندارد از اینرو سریعاً سطح پر از مولکول هیدروژن می شود.

- تجزیه مولکول هیدروژن در سطح و جذب شیمیایی آن با ایجاد پیوندهای قوی.

- گذر (penetrate) اتم های هیدروژن از سطح به داخل
- نفوذ اتم های هیدروژن از میان لایه های هیدرید شکل گرفته به داخل. این امر با حرکت اتم های هیدروژن از میان سایت های بین نشینی شبکه کریستالی آلیاژ تا رسیدن به کمترین حالت انرژی (بهترین سایت اتمی) از سمت با غلظت بالا به غلظت پایین (نفوذ با قانون فیک) صورت می گیرد.

- شکل گیری هیدرید در سطح بین فاز هیدرید و سطح فلز.

۳-۱- روشهای ذخیره سازی هیدروژن

یکی از مهمترین چالشها در استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت، چگونگی ذخیره و توانایی در حمل و نقل آسان و مطمئن آن میباشد. روشهایی که امروزه برای ذخیره هیدروژن مورد نظر میباشند عبارتند از:

۱- استفاده از کپسولهای هیدروژن تحت فشار (فشاری حدود ۷۰۰ بار)

۲- کپسولهای هیدروژن مایع

۳- بهره بردن از ساختارهای کربنی به عنوان مواد ذخیره کننده هیدروژن

۴- تانکهای دارای مواد هیدریدی جامد [۳و۲].

در حال حاضر استفاده از دو روش اول، خصوصاً مخزنهای پرفشار، متداولتر از دو روش دیگر میباشد. در مخزنهای پیشرفته، از فلزات سبک یا مواد کامپوزیتی پیچیده شده با فیبرهای کربنی استفاده میشود. با این روش، چگالی ذخیره جرمی به مقدار قابل توجهی (۴-۶ wt% وزن کل) افزایش مییابد، اما چگالی ذخیره حجمی هنوز به kgH_2/m^3 ۲۰-۳۰ محدود است [۴]. همچنین نشت هیدروژن از تانکها و به تبع آن احتمال انفجار و نیز تبخیر هیدروژن مایع از

دیگر محدودیتهای این سیستم‌ها می‌باشد که بکارگیری این دو روش را محدود ساخته است. ساختارهای کربنی نیز به واسطه هزینه بسیار زیاد تولید آنها و نیز توانایی کم در ذخیره هیدروژن تاکنون به عنوان روش مناسبی شناخته نشده است. چنین محدودیتهایی استفاده از این روش‌ها را برای کاربردهای حمل و نقل و ذخیره کردن هیدروژن در مقیاس زیاد مشکل می‌کند.

طبق گزارش موجود، تانک‌های هیدرید فلزی مطمئن‌ترین روش ذخیره سازی هیدروژن می‌باشد [۵]. اگر به ازاء هر اتم از آلیاژهای فلزی یک اتم هیدروژن ذخیره شود، چگالی حجمی قابل توجهی از گاز هیدروژن ذخیره می‌گردد لذا می‌توان مقدار زیادی از هیدروژن را در فشار چند ده اتمسفر و در دمای معمولی برای مدت زمان نامحدود نگهداری نمود.

سازمان انرژی ایلات متحده (DOE) برای سال ۲۰۰۶ اهداف و استانداردهایی را برای جایگزینی هیدروژن به جای سوخت‌های فسیلی به عنوان سوختی با استفاده آسان و قابل دسترسی همگانی تعریف نموده است. این استانداردها بر اساس صرفه اقتصادی و داشتن بهره‌ای حداقل به میزان سوخت‌های فسیلی طراحی شده است. استانداردهای هدفگذاری شده توسط سازمان DOE عبارتند از:

- ۱- داشتن چگالی گرمی انرژی برابر 2 KWh/Kg ،
- ۲- چگالی حجمی انرژی $1/5 \text{ KWh/Lit}$ ،
- ۳- حداقل ظرفیت هیدروژن ذخیره شده معادل ۶ درصد گرمی (6 wt. \%)،
- ۴- محدوده دمای عمل تعریف شده برای فرآیند جذب و واجذب هیدروژن بین $30-50$ درجه سانتیگراد،
- ۵- مدت زمان پرنمودن مخزن (تولید هیدرید مجدد) کمتر از 5 min ،
- ۶- توانایی پرنمودن با نرخ $1/5 \text{ KgH}_2/\text{min}$ ،
- ۷- مقدار هیدروژن قابل استحصال در فرآیند واجذب 90% کل هیدروژن ذخیره شده،
- ۸- تعداد 500 سیکل شارژ با بازدهی مناسب،
- ۹- حداکثر هزینه صرف شده در تهیه ماده ذخیره کننده جدا از هزینه کپسول برابر با $5 \text{ \$/KWh}$.
از اهداف ذکر شده در بالا برمی‌آید که در طراحی و ساخت تانک‌های حاوی هیدروژن، باید تانک‌های هیدریدی با ظرفیت حداقل 6 wt. \% که در دماهای کمتر از 50°C و فشار حداکثر چند ده بار کار می‌کنند تولید نمود که بتوانند با سپری نمودن چرخه‌های زیاد جذب و واجذب کمترین کاهش در بازدهی را داشته باشند یا آنکه تانک به گونه‌ای

طراحی و ساخته شود که بعد از کاهش بازدهی قابل
جایگزینی با تانک و یا مواد ذخیره کننده جدید
باشد [۶].

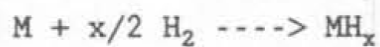
ذخیره هیدریدی فلز

۱-۲ - ترمودینامیک

در رابطه ای با جذب یا واجذب هیدروژن بوسیله یک پیوند فلزی، یک گرمای قابل توجهی وجود دارد که باید پس زده یا گرفته شود. مقدار انرژی به ازای هر مول گرم هیدروژن، حدود 30 Kg است. هیدرید های فلزی مختلف دارای گرمایی مختلف بالا یا پایین عدد از این پیوند می دهند، ولی هنوز از درجه مقداری مشابهی هستند. چون ابتدا هیدروژن در شکافهای فلزی خالصی خنثی می شود، فشار تعادلی به تندی بالا می رود، مانند جذب سطحی فیزیکی. بعد از این که سایتهای فیزیکی اشباع شدند، یک فاز دوم، یعنی پیوند فلزی، شروع به شکل گیری می کند. واکنش هیدروژن - فلز همدا از فشار ثابتی پیروی می کنند. البته اگر یک تغییر فاز مایع - بخار اتفاق بیفتد. بنابراین شرایط پایا در فشار بر حسب نسبت هیدروژن به فلز برای دمای ثابت مشاهده می شود. وقتی واکنش تکمیل شد، افزایش فشار شدید دیگری مشاهده می شود. البته اگر هیدروژن بیشتری اضافه شود. در دمای داده شده، فشار شرایط پایا یک نقطه را در نمودار دما

– فشار (وان هدف) نشان می دهد. لگاریتم فشار بر حسب دمای متقابل با یک شیب منفی متقابل است که به گرمای واکنش مربوط می شود، یعنی گرمای ترکیب هیدروژن دار، اگر هیدروژن از هیدرید فلزی در یک فشار داده شده، نشان داده می شود و اشباع هیدروژنی وارد شده به طور خالص به آلیاژ شکل دهنده هیدرید، بستگی دارد. اگر هیدریدها بتوانند طوری فرمول بندی شوند که فشار بتواند بالا برود یا پایین بیاید که با استفاده از تغلیظ آلیاژ بوسیله فلزات مختلف، مواد دیگر اتفاق می افتد. هیدریدها به میزان زیادی پیشرفت پیدا خواهند کرد. گزارش تازه ای دلیلی درباره این پدیده ارائه می دهد. یک سیستم از **Mischmetal (Mm)** غنی شده با لانتان به شکل **MmNi** تشکیل می شود. بوسیله جایگذاری جزئی نیکل یا منگنز، آهن یا هر دو همزمان، تغییر کند. همچنین با افزایش غلظت سزیم در **Mischmetal** فشار پس زنی افزایش پیدا می کند. شرایط پایا بوسیله جایگذاری جزئی منگنز برای نیکل کاهش پیدا می کند یا با جایگذاری آهن افزایش پیدا می کند. وقتی هم منگنز و هم آهن با هم استفاده شوند، وابستگی فشار به دما کاهش پیدا میکند.

شرایط ترمودینامیکی پیوندهای فلزی به طور گسترده ای به بحث گذاشته می شوند. چون فاز آلیاژ یا فلزی الزاماً جامد خالص است، فعالیت شیمیایی بسیار نزدیک به واحد می شود. مشابه این برای پیوند فلزی درست محسوب می شود که یک فاز فلزی خالص نیز هست. تعادل شیمیایی این صورت بیان می شود:



نتیجه این فعالیت‌های واحد این است که ثابت تعادل شیمیایی برای واکنش در مورد فشار گاز هیدروژن بالای فازهای جامد، بسیار ساده است:

$$K = (P_{H_2})^{-x/2}$$

سپس در ادامه تغییر انرژی آزاد در واکنش می‌شود:

$$G = (x/2) RT \ln (P_{H_2})$$

گرمای واکنش یعنی هیدروژن دار کردن، فرصتی برای به کار گرفتن پیوندهای فلزی برای پمپاژ گرما و ذخیره گرمایی بوجود می‌آورد. در مقابل، این گرما وقتی ذخیره هیدروژن در نظر گرفته شود و در وسیله نقلیه به کار برود، مشکل ساز می‌شود. ترکیباتی که دارای گرماهای واکنش بالایی هستند، مطلوب‌ترند. با این وجود، هرچه گرمای واکنشها بیشتر باشد، فشار تعادل در دمای داده شده کمتر می‌شود. اگر فشار خیلی پایین باشد. نمی‌توان ماده را به صورت عملی در دستگاهی به کار برد. همچنین گرماهای بالاتر واکنش نشان دهنده ترکیبات پایدارتر هستند و این بدین معنی است که پیوند فلز - هیدروژن را به سختی می‌توان شکست. برای ذخیره هیدروژن، هیدریدهای فلزی دارای خواص ویژه ای هستند که مشکل بهره بردای از

آنها را نشان می دهد. فلزات سبک وزن و آلیاژهای سبک، پیوندهای قوی، انرژی زا و با جای دیگر راحت تر با هیدروژن را تشکیل می دهند، در حالی که فلزات سنگینتر و گرانتتر هستند و دارای انرژی های پیوند پایین تر هستند، از نظر گرمایی تغییر پذیرتر هستند، دارای فشارهای تعادل بالایی هستند و در حضور آلاینده ها پایدارتر هستند.

۲-۲- فرایندهای سرعتی: سینتک و انتقال گرما

برای حفظ وزن و حجم پیوندی در مقدار کل لازم است، زمانها برای بارگیری و تخلیه هیدروژن کوتاه مدت باشند. انتقال گرما نشان داده است که یک فرایند سرعت محدود با کنترل گرفتن و پس دادن هیدروژن هستند. این مسئله به خاطر رسانای پایین گرد ریز تقسیم شد. و انتقال ضعیف گرما بین ذرات و دیواره محفظه است. جریان هیدروژن آنقدر سریع نیست که این مقاومتهای انتقال گرما را پایین ببرد. ساپر و همکارانش نشان دادند که هم اصلاح انتقال گرمایی و هم اصلاح جریان هیدروژن برای رسیدن به انتقال گازی بالا، اهمیت دارد. آنها سینتیک واکنش را بررسی می کردند. که در آن از یک راکتور سریع برای Ni_3 ها، $Al_{3,3}$ و $CaNi_6$ استفاده می شد. در بسترهای اریک استوانه ای شکل یعنی با ضخامت 1 mm و قطر 60 mm ، سینتیک درست بدون محدودیت گرما یا انتقال جرم بدست می آید که بوسیله افزایش در سرعت واکنش با افزایش دما

معین می شود. اثر مخالف برای بسترهای ۴ و ۶ mm مشاهده می شود. برای افزایش سرعت انتقال گرما، گرد پیوندی در دیسک آلومینیومی متخلص با ضخامت ۲ mm با ضریب تخلص ۹۴۸ توزیع می شود. تأثیر جریان بوسیله وارد کردن رشته های پرده ای از جنس فولاد ضد زنگ در یک بسته پیوندی با آلومینیوم متخلص، بررسی شد. یک جفت رشته محوری در دیواری با قطر ۱۴ mm و تیری با طول ۱۸۰ mm، جذب ۲/۵ تا ۲/۹ برابر سریعتر و تراوش ۴/۸ تا ۵ برابر سریعتر نسبت به حالت بدون رشته ها را می دهد. در آینده مؤثر خواهد بود که افزایشهایی مانند فوم آلومینیومی و رشته هایی با تخلص بالا برای عملکرد مناسب پیوندی، اعمال شود. اخیراً، مجموعه هایی مقاله، کاربرد دو غالب های مایع پیوند فلزی را مطرح کرده اند. هدف کار اصلاح انتقال گرمای بسته به دیوار و حذف مسایل جداسازی گاز - جامد و اغتشاش در ظرف به خاطر تجمع یا انبساط جامدات است. ویلی و جانسون، مفاهیم بنیادی را مطرح کردند و نشان دادند که سرعت واکنش هیدروژن - فلز بوسیله تجزیه هیدروژن در مایع، در این حالت ۸- اون دکان، کنترل می شود. بررسی های بعدی بوسیله جانسون، ویلی و کامر روی ۸- اکتان، گاز هیدروژن متان با تجمع متان با ۸- اون دکان و محلول مایع، تکنولوژی ای را بوجود آوردند و فرصتی را فراهم کردند که در رابطه با پیوندهای مورد نظر به کار گرفته می شود. برای مثال، فعال سازی پیوند فلزی در آب مساحت سطح ذره ای را از ۰/۲ به ۱ m^۲/g افزایش می دهد. کاربردهای عملی به این صورت بیان می شوند. انتقال گرما دیگر فرایندی با کنترل سرعت نسبت به ذوغاب به شکل مفیدی قابل پمپاژ

است، مسایل جداسازی جامد - گاز کاهش پیدا می کنند. و انعطاف پذیری بیشتری در طراحی سیستمهای مقیاس مهندس بوجود می آید. یک عیب جدی خوردگی LaNi_5 بوسیله محلول های مایع با افت ظرفیت هیدروژن بود. در شرایط عملی، سینتک هیدروژن از مخازن ذخیره هیدروژن در موتورها ناشی می شود. که به نظر می رسد به اندازه کافی سریع باشد، حتی بدون دستگاہ های خاص افزایش دهند، برای کار در آزمایشهای جاده ای کارکنان روسی یک مخزن ذخیره هیدروژن فلزی را برای اتومبیل ها طراحی کرده اند که در آزمایشات جاده ای با آلیاژ LaNi_5 موفق بوده است. نتایج رضایت بخش با یک سوخت ترکیبی از هیدروژن و گازوئیل بدست می آیند. یک ماشین هیدروژن استرالیایی آزمایشات جاده ای موفقیت آمیزی با FeTiMn داشته است ولی نیاز به گرمایی تا 20 K داشته است تا فشار مخزن بالای دو اتمسفر نگه داشته شود. این گرما از خروجی موتور و بوسیله مبدل گرمایی گاز به آب استخراج می شود که بعنوان یک جایگزین برای صدا خفه کن عقب نصب شد. طرح رقیق مخزن هیدریدی نشان می دهد که فاصله رسانایی گرمایی در آلیاژ زیر 10 mm نگه داشته شد.

مقادیر کوچک ماده که به مخلوط فلزی اضافه می شوند به میزان زیادی روی ویژگیهای هیدریدی تأثیری می گذارند. هیدرید منیزیم به طور ویژه در یک محلول اورگانیک آماده می شود، در حضور یک کاتالیزور فلزی با گذار اورگانیک این دارای سینتک برجسته، مساحت سطح بزرگ و ظرفیت ذخیره بالایی است ولی ممکن است باعث آتش سوزی شود (Pyrophoric) ولی اگر فلز با مقادیر کم مخلوطهای

فلزی * یا ترکیبات فلزی * ادرگانیک تغلیظ شوند، می تواند در هوا ایمن نگه داشته شود. بعلاوه محصول جدید دارای هزینه های تولید و مواد کم است و ظرفیت گرمایش و هیدروژن بالایی دارد، سینیتک آن سریع است، نسبت به ناخالصیهای هیدروژن نسبتاً عدم حساسیت دارد و در هوا پایدار است.

۲-۳- آلیاژهای مورد نظر و هزینه های آن

پیوند دهی بین فلزات و هیدروژن می تواند به سه نوع گسترده تقسیم می شود: (۱) یونی، (۲) کووالانسی، (۳) فلزی. از این دسته ها، فقط نوع فلزی دارای رفتار لازم برای سیستم های ذخیره انرژی است. برای این که یک سیستم مفید باشد، باید دارای قابلیت ذخیره کردن با مقادیر بزرگ بازگشت پذیری هیدروژن باشد، به اندازه کافی از نظر واکنش دهی سریع باشد تا عملی باشد، نسبت به مکانها غیر حساس باشد، و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. آلیاژهایی که می توانند هیدریدهایی تشکیل بدهند که این شرایط را برآورد می کنند. در کل به صورت دسته های AB ، ABC ، AB_2 ، AB_3 ، Mg مواد یا غیره، تقسیم بندی می شوند. این طبقه بندی برای کمک به سازماندهی آلیاژهای هیدریدی گفته شده در پیوست A به کار برده می شود. باید یادآور شد که این روش فقط تقریبی است. چون بسیاری از آلیاژها دارای افزودنیهایی برای بهبود عملکرد هیدراته کردن و دی هیدراته کردن هستند. برخی

فلزاتی که بعنوان واسطه ذخیره دارای پتانسیل هستند، می توانند مستقیماً هیدراتهایی را تشکیل بدهند، برای مثال: Ca ، Al ، Mn ، Fe ، Ca ، Mm .

به خاطر تعداد زیاد آلیاژهایی که برای سیستمهای ذخیره هیدروژن بررسی شده اند و این که بسیاری از آنها از لحاظ تجاری موجود نیستند، روش منحصر به فردی در این مطالعه برای ارزیابی هزینه های تولید به کار رفته است. این روش بر مبنای روش بارگیری کنونی فلز و یک بار امکان نوردی برای تولید آلیاژ است. این فاکتورهای محاسباتی در پیوست A می آیند. هزینه های کنونی برای فلزات و برای فرایندهای ارزیابی شده در جدول AI آمده اند. نتایج این محاسبات در جدول AII و AIII می آیند. بسیاری از سیستمهای ذخیره به خاطر موجودی محدود فلزات، بسیار گران هستند. همه سیستمهای به کار گرفته شده، در مدل مشابه طوری هستند که تفاوتهای نسبی به میزان هزینه را نشان می دهند. فلزات گران قیمت از همه نوع آلیاژ در سیستمهای ذخیره هیدروژنی به کار برده می شوند. چون هدف اصلی ذخیره هیدروژن است، به همین دلیل سرمایه گذاری به ازای هر واحد هیدروژن ذخیره شده می تواند مفید باشد، نتایج پیوست A در جدول III خلاصه می شوند.

| Table III Summary of Alloy Cost Estimates | | |
|--|-----------------------|---------------------------------|
| Alloy Type | Hydrogen Storage, Wt% | Capital Invest., \$/kg Hydrogen |
| AB | 1.0 to 1.9 | 417-6,354 |
| AB ₂ | 0.2 to 2.8 | 3,029-32,300 |
| ABC | 1.3 to 1.9 | 650-13,180 |
| AB ₅ | 1.0 to 1.9 | 410-5,190 |
| Mg | 2.6 to 8.2 | 70-2,230 |

طبق جدول III، سیستمهای منیزیم بالاترین ظرفیتهای ذخیره و کمترین هزینه را دارند. بیشتر سیستمها در این طبقه بندی می توانند برای کمتر از ۱۰۰/۱b دلار هیدروژن، ذخیره هیدروژن داشته باشند. سیستمهای منیزیمی و آلومینیومی نیز پتانسیل لازم برای هزینه های ذخیره کمتر را به خاطر فشارهای پایین تر و پتانسیل کمتر برای قطعه سازی، دارا می باشند. همچنین مشخص شده است که آلومینیوم چکش خواری فلز منیزیم را افزایش می دهد و بنابراین می تواند ذرات را با هم نگه دارد.

هزینه ذخیره هیدروژن در هیدریدهای ارزان قیمت دارای طیف برآوردهای وسیعی است. طبق مطالعه ساویج و همکارانش، به این روش می تواند در هر سال به ازای هر 10^6 Btu هزینه ای بین ۶ و ۴۶ دلار داشته باشد.

در Fe - Ti - Mn، هزینه حدود ۴۰۰ دلار به ازای هر 10^6 Btu در هر سال است. کارکنان بروکاون یک طرح ترکیبی از دستگاههای خنک کننده و گرم کننده را برای حرکت دادن گرمای هیدریدسازی، استفاده می کنند. دیواره ظرف دارای

ضخامت $1/4$ اینچ برای فشارهایی تا ۵۰ اتمسفر است. در طرح نمونه، ۳۸۰ Kg از آلیاژ FeTi، حاوی ۴/۵۴ KG هیدروژن در تیوپ ۶ فوتی و مقدار ۱۲ اینچ موجود است. هزینه چنین سیستمهایی محاسبه شده است. برای مثال: آلیاژ مورد نیاز در ماشین با اندازه متوسط، حدود ۲۰۰۰ دلار یا $1400/Kg$ دلار خواهد بود. در مقایسه، ذخیره مایع - اورگانیک، $1/26$ Kg دلار هیدروژن تخمین زده می شود.

هزینه سیستم هیدریدی و ترکیبات به نوع هیدرید به کار رفته، طیف عملیاتی مطلوب و هزینه ترکیبات دیگر سیستم مانند بسته بندی و مبدل های گرمایی بستگی دارد. با تغییرات موجه داده شد. در این پارامترها، برآورد نهایی هزینه می تواند بسیار وسیع باشد، و به سختی می توان برآورد دقیقی داشت. داده های آزمایشگاه لورنس لیورمور و والاس نشان می دهند که مخازن ذخیره هیدریدی برای موتورهایی با طیف تقریباً مشابه، هزینه ای معادل باتری را خواهد داشت. با این همه، برآوردها متداول نیستند و در هر مورد، به شدت به ترکیب، وزن و ظرفیت ذخیره هیدرید، بستگی دارند. بالزک و همکارانش طیف وسیعی از هزینه هیدرید را به ازای هر واحد وزن نشان دادند. داده های آنها، هیدریدهای FeTi را نشان دادند، که طیفی حدود ۱۵۰ مایل را تأمین می کرد، با دیگر سیستمها و مبدلهای گرمایی که هزینه آنها بین ۲ و ۴ هزار دلار به ازای هر مخزن گازوئیل بیشتر می شد.

اگر هیدروژن بسیار خالص به کار برده شود و هیچ افت ذخیره ظرفیتی وجود نداشته باشد، هیدریدها می توانند طول عمر بسیار طولانی ای داشته باشند. ستریکلند مشخص

کرد که برخی آزمایشات هیدریدها رابا دیرپایی ۲۰ تا ۳۰ هزار چرخه، نشان می دهند، بدون افت ظرفیت حتی اگر یک تخلیه گر چرخه ای فقط ۵۰ مایل معادل H_2 داشته باشد، طول عمر کل بالاتر از یک میلیون مایل می شود. در خیابانها می تواند پایین تر باشد، ولی روشن است که هیدریدها باید دارای مقدار مازاد در پایان طول عمر موتور باشند، شاید در بازه ۲۵ تا ۶۰٪، که به خاطر هزینه بالا و طول عمر مفید طولانی آنها است.

۴-۲ - مسایل و شرایط عملی و اجرایی

یکی از مسایل مربوط به استفاده از هیدریدهای فلزی، محفظه نگه دارنده بوده است. هیدریدهای فلزی در طول چرخه هیدروژن دار کردن منبسط می شوند و یک استرس بزرگی را روی آلیاژ و محفظه وارد می کنند. آلیاژها تمایل دارند در نتیجه این استرس به صورت ذرات کوچکتری در آیند. این مسئله باعث یک حرکت ماده ای جداسازی در محفظه ذخیره می شود و در نتیجه فشار درونی زیادی بوجود می آورد. همچنین، با کوچکتر شدن ذرات تمایل به سمت هم ردیف شدن ذرات ریز هیدریدها در جریانهای گازی بیشتر می شود. بنابراین سیستم محفظه باید مطابق با این ذرات ریز ساخته شود و طرح لایه ای بوجود آید. این سیستم با آلیاژی آزمایش شود که تمایل آن به سمت کوچک شدن تا ذرات بسیار کوچک و در نتیجه واکنشهای هیدراته

دی هیدراته بوده سیستم بوجود آمده در طرحهای تجاری نتایج خوبی داشت. در اصل آلیاژ به صورت شعاعی بین لایه ها قرار می گیرد. چهره ها باردار فنی ای وجود دارند که نسبت بارگیری ۱۰ لیتر هیدروژن در هر دقیقه را منطبق می کنند. برای یک سیستم هیدریون ۸۰ کیلوگرمی، می توان حدود ۲۰ هزار متر مکعب در هر ساعت بارگیری و تخلیه بار انجام داد.

کشش در دیواره های محفظه یک مسئله عمده در آزمایش کاربرد عملی هیدریدها برای ذخیره هیدروژن است. در سمت چپ که این کششها کنترل نشوند، منجر به بارگیری اشتباه در محفظه خواهند شد، بررسی ای با $MmNi_5$ نشان داده است که کشش در دیواره های محفظه می تواند با مخلوط کردن آلیاژ با روغن سیلیکون ۶٪ کاهش پیدا کند.

لوله های پرس شده آلیاژ و پودر Al ۳۰٪ نیز مؤثر هستند. مخلوط پویرتان و $MmNi_5$ تا $120^{\circ}C$ مفید هستند. ولی بالای این دما سودمند نیستند. هیدریدهای معلق در مایعات نیز وسیله ای برای از بین بردن کشش تیوپی ناشی از انبساط هستند.

مکانیزمهای جذب و دفع به خوبی قابل فهم نیستند. روشن است که جذب و دفع سطحی بوسیله رسوب گذاری فاز هیدریون، انتقال گرما بسته و دماهای واکنش قابل کنترل می شوند، انتقال گرما در مرحله کنترل سرعت در انتقال هیدروژن از هیدریدهای فلزی معلوم است. به همین دلیل اصلاحات بسیاری در طراحی محفظه و شرایط دیگر مانند سوسپانسیون مایع باید صورت بگیرد تا پودر در دیواره

افزایش پیدا کند. ضریب انتقال گرما به مقدار مناسب برسد.

۲-۵- برنامه های عمده توسعه

امسال، دایمکر بنز از برنامه آزمایش ۳۲ میلیون دلاری خود بهره برداری خواهند کرد. این برنامه شامل ده واگن ایستگاهی با قدرت هیدروژن در عملیات پیوسته ای در برلین غربی است. برنامه قبلا نشان داده است که هیدروژن می تواند به شکل مطمئن نگه داشته شود و ذخیره هیدریدی برای کاربردهای متحرک چندان دلخواه نیست. تزریق هیدروژن مایع تحت فشار مفیدتر است. ولی مسایل تکنیکی معینی دارد. BM۵ با دفتر پژوهش هوا فضای آلمان DFVLR کار می کند. در اتومبیل بزرگ در هیدروژن مایع در مونیخ در قرارگاه BM۵ آزمایش شدند. شرکت یکی از دو مدل را برای آزمایشهای بهار بعدی وارونه کرد و طوری برنامه ریزی شد که یک ناوگان از ماشینهای هیدروژنی را در بین سالهای ۱۹۹۵ و ۲۰۰۰ داشته باشد.

رژاین پروفیسور شوئیچی فوردها ما در مؤسسه تکنولوژی موساشی بیش از نیم دو جین ماشین را به هیدروژن مایع برگرداند. ابتکاراتی مانند پیستونهای پلاستیکی برای جلوگیری از افت سوخت و شمع موتور با سطح بادوام که از سرامیک سیلیکونی کارمیدی ساخته شده بود، در یک مسیری با طیف محدود ۱۵۰ مایل قرار گرفته، کار قابل توجهی روی هیدریدها در حال انجام است، مانند دستگاههای ایستگاهی ثابت، برای ذخیره هیدروژن یک آزمایش کشاورزی شامل یک سیستم مرکب هیدریدی آسیاب - بادی ۴۴ میلیون دلاری برای * کردن گلخانه ای در مزرعه بود. آسیاب بادی

توان کمک به ریشه سبزیجات را فراهم می کرد و گرما در یک مخزن هیدریدی ۳۰۰ کیلوگرمی ذخیره می شود و بالا می رفت تا گرمای گیاهان را به هنگامی که بادی نبود، حفظ کند. در سال آخر سه شرکت پروژه ای را در زمینه سیستم یخ زدن، ۲۰ تنی هیدریدی و سیستم بازگشت گرما طراحی کردند، که شامل پمپهای گرمایش کوچک با استارت سریع که برای ماشین ها مناسب بود و در عرض ۵ ثانیه دما را از 30°C به 35°C می رساند. استرالیایی ها به طور موفقیت آمیزی ماشین هیدروژنی را ساخته و آزمایش کردند، با یک مخزن ذخیره هیدریدی FeTiMn . یک برنامه در LUS.S.R با سوخت مخلوط گازوئیل هیدروژن و مخزن هیدریدی مخلوط کننده FeTi و Mg_2Ni در حال کار است.

جذب سطحی هیدروژن، انتقال پس از چرخه های جذب / دفع فلزی تکراری و آلیاژهای جاذب برای ذخیره هیدروژن در پروژه ای در آزمایشگاه شتاب دهنده تا فرم آزمایش می شوند.

۶-۲- فرمهای ذخیره پی در پی

هیچ در ذخیره هیدروژنی تک ای در حال حاضر وجود ندارد. کاندیدهای مناسب باری حمل و نقل احتمالاً هیدروژن مایع است. مرور کلی روی این تکنولوژی در فصل بعدی می آید. در کنار هیدریدهای فلزی، امکانات دیگری برای ذخیره هیدروژن وجود دارند. یعنی در ترکیبات شیمیایی. برای مثال: ترکیب هیدروژن و بورن B_2H_6 یکی از

مواردی است که $215T\%$ هیدروژن دارد. مقدار ترکیب به این بستگی دارد که آیا می‌توانند به راحتی به هیدروژن و ماده اصلی تجزیه شوند یا نه. ترکیبات دیگر شامل هیدرید آلومینیوم لیتیوم، $10/5\%$ ، ماریوم بوروهیدرید، $10/6\%$ و لیتیوم بورید هیدرید، $18/3\%$ در وزن مولکولی، می‌شوند. آمونیاک را می‌توان به عنوان یک واسطه ذخیره برای هیدروژن به کار برد، به راحتی می‌تواند با استفاده از یک کاتالیزور به نیتروژن و هیدروژن شکسته شود، بستم. دیگر قبیل سیکلرگزان، مستقیماً در موتور دی هیدروژنه می‌شود تا هیدروژن سوخت کامل برای تولوئن موتور را تولید کند. یک کاتالیزور $Pt-Sn/Al_2O_3$ در یک راکتور 15 Kg در 450°C به کار برده می‌شود. بعد از دی هیدروژن سازی، تولوئن دور ریخته می‌شود و مجدداً هیدروژن سازی می‌شود. در این روش، MCH به صورت یک حامل هیدروژن عمل می‌کند که حاوی $65t\%$ هیدروژن است. همانند سیستم‌های هیدرید فلزی، بین سیستم انتقال گرمای محدودی دارد. حدود $1281b$ از MCH برای یک ساعت حرکت لازم است. سیستم‌های جدید شیمیایی با هیدریدهای فلزی مقایسه شدند.

میزان قابل توجهی از حامل شیمیایی جدید برای هیدروژن اخیراً گزارش شده است. در فشار 20°C *، نمک‌های نرمات به صورت کاتالیزی تجزیه می‌شوند تا گاز هیدروژن و یون بی کربنات بوجود آید. واکنش نتایج خوبی با کاتالیزور زغال چوب پالامیوم دارد. هیدروژن می‌تواند برای بوجود آوردن نمک‌های سدیم یا فرمات پتاسیم به کار برده شود. ولی مونوکسید کربن یا گاز سنتزی نیز بوجود می‌آیند،

بنابراین یک ذخیره غذایی نسبتاً * بوجود می آید، زیرا نیازی به هیدروژن خالص نیست. چگالی های حجمی و ذخیره هیدروژنی نمکهای فرمات به ترتیب در حدود 0.5 Kg/L و 0.05 Kg/Kg هستند. این ها در مقایسه، بالاتر از زئولیتها، میکروگرهای شیفته ای جذب سطحی **Cryo**، استوانه های فشار بالا و برخی هیدریدها هستند ولی به اندازه کافی به عنوان ترکیب شیمیایی بالا نیستند، مانند متانول، آمونیاک، سیکلو هگزان و مواد هیدریدی دیگر هیدروژن مایع دارای بالاترین چگالی برای در 1 Kg/Kg است، ولی چگالی حجمی پایین تر از 0.07 Kg/L دارد.

برخی اشکال هیدروژن زیر نقطه ذوب مورد نظر هستند. برفاب هیدروژن می تواند با حجم یک مخلوط هیدروژن جامد و مایع باشد. هیدروژن فلزی فرضاً در فشار چندین مگابار شکل می گیرد. اگر در دمای اتاق پایدار باشد، یک رسانا خواهد شد، و دارای استقامتی با چگالی 1 تا $1/3 \text{ Kg/mL}$ خواهد بود. این می توان یک واسطه ذخیره انرژی مناسب باشد.

روش های آنالیز و اندازه گیری میزان هیدروژن جذب شده

۳-۱- مقدمه

در فرایند جذب و واجذب هیدروژن به چند دسته از اطلاعات مهم نیازمند می باشیم. این اطلاعات از طرفی به میزان هیدروژن جذب شده و مقادیر جذب و واجذب مربوط است و از طرف دیگر به اطلاعات رفتاری در مورد ماده جاذب و خصوصیات آن در حین فرایند جذب و پس از آن مربوط می باشد. بنابراین به طور کلی روشهای آنالیز فرایند جذب و واجذب را می توان به دو دسته تقسیم کرد:

بررسی میزان هیدروژن ذخیره شده شده در حین فرایند جذب روشهای آنالیزی در مورد رفتار ماده جاذب در طول و یا پس از فرایند جذب و واجذب

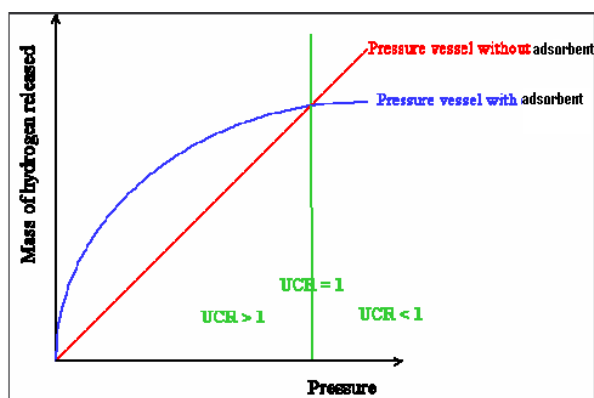
در ادامه هر کدام از روشهای فوق را به طور مجزا مورد بررسی قرار می دهیم:

۳-۲- روش‌های بررسی میزان ذخیره سازی هیدروژن

هیدروژن ذخیره شده در سیستم به طور کلی با دانسیته حجمی و یا وزنی مشخص می‌شود. دانسیته وزنی نسبت وزن هیدروژن ذخیره شده به وزن سیستم ذخیره کننده و معمولاً بر اساس (Wt. %) بیان می‌شود. دانسیته حجمی نیز نسبت وزن هیدروژن به حجم کل سیستم ذخیره ساز می‌باشد و معمولاً بر اساس $(\text{KgH}_2/\text{m}^3)$ اندازه گیری می‌شود. حالت ایده آل ذخیره سازی هیدروژن بیشترین وزن هیدروژن در کمترین حجم می‌باشد. معمولاً در سیستم مقدار مشخصی از هیدروژن در محفظه کمپرس و مقداری نیز جذب ماده جاذب می‌شود. بهترین راه برای بررسی بازدهی ماده جاذب استفاده از نسبت ظرفیت مفید^۲ (UCR) می‌باشد. براین اساس تا هنگامی که $UCR \leq 1$ باشد یعنی مواد جاذب بازدهی بیشتری از مخزن پر فشار دارند و این قضیه تا زمانی که $UCR = 1$ شود حاکی از برتری سیستم شامل مواد جاذب نسبت به پر فشار است ولی هنگامیکه که فشار از این حد بحرانی بیشتر شود طوری که $UCR \geq 1$ ، یعنی سیستم پر فشار میزان ذخیره سازی

^۲ نسبت هیدروژن آزاد شده از محفظه حاوی ماده جاذب به وزن هیدروژن آزاد شده از محفظه بدون ماده جاذب

مناسبتري از مواد جاذب دارد. شکل (۱-۲) بیانگر رابطه فاکتور UCR با وزن هیدروژن آزاد شده از محفظه و مواد جاذب می باشد.



شکل (۱-۲): میزان هیدروژن آزاد شده در محفظه های همراه

و بدون مواد جاذب [۱]

روش های زیادی برای بررسی میزان ذخیره سازی هیدروژن وجود دارد که در اینجا به برخی از آنها اشاره می شود [۲].

۱-۲-۳- گداخت گاز خنثی Inert Gas Fusion

گازهای موجود در ماده معمولاً بروش گداخت گاز خنثی (Inert Gas Fusion) تعیین می شوند. این روش پیوند فیزیکی و شیمیایی بین گازها و نمونه (معمولاً فلزی یا سرامیکی) را از بین می برد و با یک گاز حامل (که معمولاً یکی از

گازهاي نجيب است) از منطقه گداخت خارج گردند. براي ايجاد گداخت و جداسازي پيوندهاي گاز - فلز، معمولا نمونه در داخل بوته گرافيتي قرار مي گيرد و براي گدازش از كوره گرمائي (مقاومتي يا القايي) استفاده مي شود [۳].

اساس كار دستگاه به اين صورت است كه نمونه در يك بوته گرافيتي خالص قرار داده مي شود. از بوته گرافيتي به عنوان يك رزيستور (مقاومت) كربني استفاده مي شود و با اعمال جرياني معادل ۶۰۰ تا ۱۳۰۰ آمپر به بوته گرافيتي، دماي بوته را به 3000°C مي رساند [۳].

عاطلي ديگري نيز كه سبب استفاده از بوته گرافيتي مي گردد اين است كه بوته گرافيتي منبعاي از كربن داغ شده در اين نوع كوره ها هستند. اكسيژن كه بسيار فعال است به محض آزاد شدن و خروج از نمونه بلافاصله با كربن پيوند مي دهد. ايجاد پيوند كربن - اكسيژن مذاب گداخته شده را از انجام واكنش هاي ديگر با اكسيژن ايزوله مي كند.

به منظور اينكه در نتايج آزمايش خطايي وارد نشود لازم است بوته گرافيتي گاز زدائي شود تا نتايج حاصل فقط مربوط به گازهاي درون نمونه باشد. بدین منظور بوته

پیش از آنالیز گاز زدایی (Out gassing یا Degassing) می‌شود. در این مرحله بوتله تا دمایی بیشتر از دمای اعمالی برای آنالیز گرم می‌شود. برای مثال اگر آزمایشی نیازمند گرمایش ناشی از ۶۰۰ آمپر است تا نمونه را ذوب کند، برای گاز زدایی بوتله در $A 650$ گرمادهی می‌شود.

گرمای بوتله گرافیتی مستقیماً" به نمونه انتقال می‌یابد. نمونه به صورت مذاب در آمده و منجر به خروج گازها می‌شود. گازهای هیدروژن و نیتروژن به صورت H_2 , N_2 و کربن به صورت مونو اکسید کربن (CO) از محفظه خارج می‌شوند. یک گاز نجیب (مثل He) به عنوان حامل، گازهای خروجی را از محفظه احتراق خارج می‌کند. گازهای حامل با توجه به تاثیر آنها روی گازهایی که باید آنالیز شوند و نیز توانایی تشخیص سیستم بین دو نوع گاز (گاز حامل و گازی که میزان آن محاسبه می‌شود) انتخاب می‌گردند. ضمناً گاز نجیب به عنوان یک گاز مرجع در سیستم دکتور هدایت حرارتی (در قسمت بعدی توضیحات آمده است) مورد استفاده قرار می‌گیرد.

گازهایی که از محفظه ذوب خارج می‌شوند تا به سیستم آشکار ساز وارد شوند لازم است که تنها شامل گاز حامل و

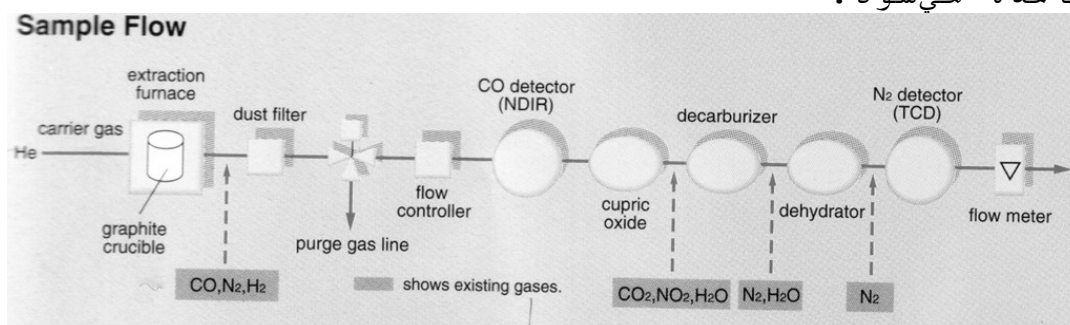
گاز مورد شناسایی باشند. به این منظور از موادی به عنوان دام و مبدل‌های کاتالیتیک، جاذب‌های شیمیایی گاز و ستون‌های کروماتوگرافیک در مسیر جریان گاز بین مناطق ذوب و دتکت استفاده می‌گردد. سیستم جدایش در ابتدا گرد و غبار گرافیتی حاصل از محفظه ذوب را حذف می‌کند [۳].

اکسیژن می‌تواند به صورت CO یا دی‌اکسید کربن (CO_2) شناسایی شود. که این بستگی به طراحی سیستم دارد. اکسیژن به صورت CO معمولاً بوسیله یک سیستم مادون قرمز تشخیص داده می‌شود. در سیستم‌هایی که اکسیژن بایستی به صورت CO_2 آنالیز شود، گاز CO با عبور از محفظه اکسید مس حرارت داده شده به CO_2 تبدیل می‌شود. زمانی که می‌خواهیم گاز نیتروژن را آنالیز کنیم، بخار آب ناشی از واکنش اکسیژن و هیدروژن توسط خشک‌کننده‌ها ($Mg(ClO_4)_2$) که رطوبت را به طور موثری جذب می‌کند، حذف می‌شود. با عبور گاز از ستون هیدروکسید سدیم، CO_2 نیز جذب می‌شود تا فقط گاز نیتروژن و گاز حامل به دتکتور وارد شود.

جدا سازی گازها این اطمینان را ایجاد می‌کند که در زمان اندازه گیری تنها گاز نجیب حامل و گازی که باید

مورد اندازه گیری قرار گیرد وارد بخش آشکار سازی می گردد. انتخاب سیستم جداسازی بستگی به نوع گازهای مورد آنالیز و حامل و حساسیت سیستم دتکت نسبت به سایر گازها دارد. در شکل ۱۴-۵ اجزای یک دستگاه آنالیز

مشاهده می شود.



شکل ۲-۲- اجزای دستگاه آنالیزگر [۳].

این اجزاء عبارتند از :

- ۱- کوره استخراج گازها
- ۲- گاز He به عنوان محیط خنثی
- ۳- فیلتر گردوغبار + خاکسترها
- ۴- فیلتر حذف کننده ناخالصی ها
- ۵- کنترل جریان (عبور جریان را کنترل می کند)
- ۶- NDIR برای تعیین میزان اکسیژن
- ۷- احیا Cupric oxide و ایجاد H_2O و CO_2 و N_2O
- ۸- ستون جذب دی اکسیدکربن (decarburizer)
- ۹- ستون جذب هیدروژن و آب (dehydrator)

۱۰- دتکتور هدایت حرارتی

نمونه برداری و آماده سازی نمونه ها عامل مهمی در صحت این آنالیز بشمار می آید . نمونه ها را می توان از مذاب فلز به کمک یک سنجاق تهیه کرد یا محصول آماده شده ای را در وزن دلخواه مقطع زد. تمام نمونه ها لازم است در استون یا فرون شسته شوند تا آلودگیهای سطحی آنها از بین برود.

سطح نمونه های جامد برای تعیین اکسیژن پیش از آنالیز برای پاک کردن اکسیداسیون سطحی باید سنباده کاری شود نمونه های ورقه ای آنالیز اکسیژن سنباده کاری و سپس در جای سرد و دور از اکسیداسیون نگه داشته می شود. نمونه های پودری نیز پیش از آنالیز باید در یک محیط خنثی خشک شوند تا رطوبت نداشته باشند ضمن اینکه معمولاً نمونه های پودری شکل را در کپسولهای ویژه ای از جنس قلع توزین می کنند.

پس از آماده سازی و تمیز کاری نمونه جهت جلوگیری از آلودگی توسط انبرک های مخصوص جابجا می شود. نمونه تمیز جهت از بین رفتن رطوبت خشک و سپس با سرعت آنالیز می شود.

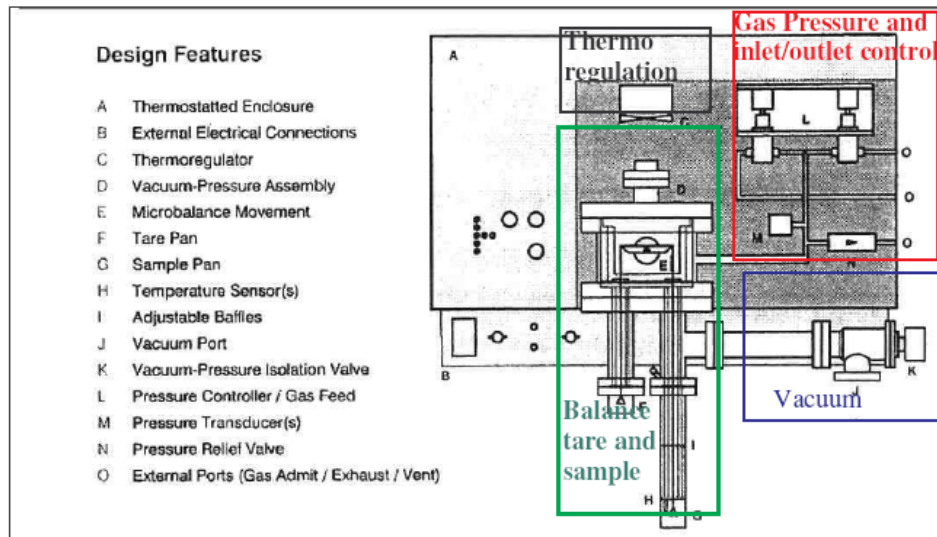
نمونه هاي آناليز هيدروژن كه از مذاب تهيه مي شوند در حالت مذاب نسبت به دماهاي بالا هيدروژن بيشتري دارند. نمونه هيدروژني مذاب اغلب در نيتروژن مایع كوئنچ ميشود تا نفوذ هيدروژن متوقف گردد. اين نمونه ها تا هنگام آماده سازي و آناليز در مكانهاي خنك نگهداري ميشوند. اين نمونه ها در محلول شوينده شسته شده و در هوا خشك مي شوند تا هيدريدهاي سطحي پاك شوند.

۳-۲-۲- روش وزني

بر اساس اين روش جرم نمونه ها در طول فرآيند جذب و واجذب اندازه گيري ميشود. طراحي معمول اين سيستم به صورت شماتيك در شكل (۲-۳) نشان داده شده است. اين روش در اندازه گيري ميزان جذب و بررسي همدماهاي جذب با فشار بين ۱-۱۰ bar مفيد است. معمولا در اين سيستم ها نمونه هايي از چند ميلي گرم تا ۵ گرم را مي توان بررسي كرد. به منظور کاهش خطا بهتر است از بيشتري وزن نمونه يعني ۵ گرم استفاده گردد. حساسيت دستگاه بطور كلي ۰,۱۵% مي باشد [۴].

مزیت سیستم: وزن هیدروژن ذخیره شده به صورت مستقیم اندازه‌گیری می‌شود و احتیاجی به تصحیحات و تبدیلات برای جرم هیدروژن نیست.

معایب سیستم: این سیستم اندازه‌گیری نسبت به نوع گاز و ماده جذب شده حساسیت ندارد و تنها وزن آن را نشان می‌دهد. همچنین بدلیل نیروهای شکل‌گرفته از گاز روی نمونه *Floatability*، وزن گاز اندازه‌گیری شده در محفظه پر فشار گاز کمتر از وزن واقعی گاز می‌باشد که با قواعد آرکیمدیس (*Arcimedis*) تصحیح می‌گردد. چون حجم نمونه در مقابل جرم آن خیلی زیاد است، جرم گاز تغییر مکان یافته باعث ایجاد فشار روی نمونه می‌شود و در واقع آنرا در گاز شناور می‌کند و تفاوت میان جرم حقیقی و اندازه‌گیری شده مساوی جرم گاز تغییر مکان یافته می‌باشد.



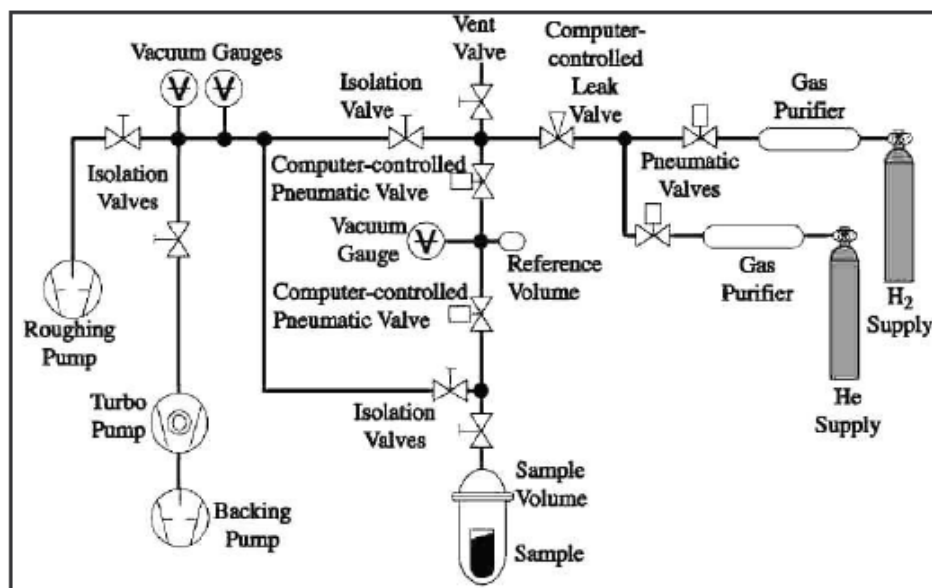
شکل (۲-۳): شمایی از قسمت‌های مختلف سیستم وزنی [۲]

۳-۲-۳- روش حجمی (دستگاه سیورت)

برای مطالعه مقدار جذب و واجذب هیدروژن در نمونه‌ها به عنوان تابعی از دما و فشار، سیستم حجمی اندازه‌گیری هیدروژن (دستگاه سیورت، شکل (۲-۴)) مورد استفاده قرار می‌گیرد. اساس کار به این صورت است که مقدار معینی از گاز به محفظه شامل نمونه که حجم مشخصی دارد منتقل و فشار اندازه‌گیری می‌شود. با فرض اینکه گاز از معادله گاز کامل پیروی می‌کند مقدار گاز جذب شده می‌تواند ثبت شود. به منظور اندازه‌گیری مقدار گاز جذب شده می‌باید که دما، حجم و فشار محفظه قبل و بعد از واکنش اندازه‌گیری شود. همچنین از گاز آرگون برای

کالیبراسیون و محاسبه حجم مسیره‌های تزریق گاز استفاده می‌شود [۴،۲].

در این نوع سیستم‌ها همدم‌های جذب و واجذب با هم اندازه‌گیری می‌شود. برای رسیدن به شرایط مناسب و اندازه‌گیری دقیق به بیش از ۵۰۰mg ماده نیاز است.



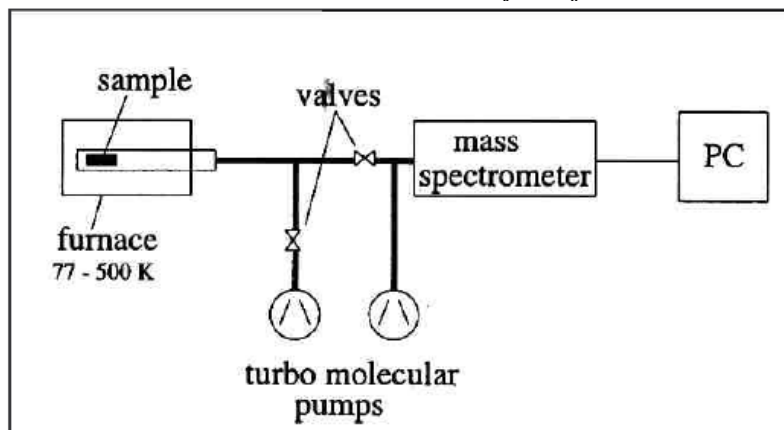
شکل (۲-۴): شمایی از دستگاه سیورت

۳-۲-۴ - روش TPD (Thermal programmed desorption)

در این روش نمونه در یک محفظه خلاء بالا (حدود 10^{-6} mbar) مجهز به سیستم خنک‌سازی با Cryostst می‌باشد و می‌توان میزان جذب را در رنج دمایی بسیار بالایی اندازه‌گیری نمود (شکل ۲-۵).

نمونه‌ای با جرم یک میلی‌گرم روی فویل پلاتینی با ضخامت 25μ قرار گرفته و بر روی یک زیر لایه مانیت می‌شود.

بعد از فرآیند تزریق نوبت به جدایش گاز است که این فرآیند به کمک گرمادهی با یک سیستم حرارت دهی متصل به کامپیوتر انجام می‌شود. گازهای خروجی توسط Mass Spect. آنالیز و فقط هیدروژن با نسبت 300 a.m.u (Atomic Mass Unit) اندازه‌گیری می‌شود [۶،۵].

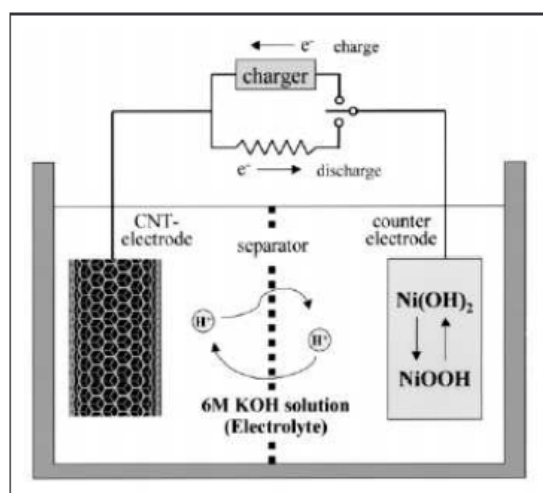


شکل (۲-۵): شمایی از سیستم TPD

۳-۲-۵- سیستم الکتروشیمیایی

فلزات قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن را در شبکه خود دارند. با ساخت الکتروود و نصب آنها در باتری‌های الکتروشیمیایی می‌توان به بررسی هیدروژن در الکتروودها پرداخت. در این روش میزان ظرفیت تخلیه الکتروودها با

جدایش هیدروژن از آنها بررسی و مقایسه می‌گردد. سپس به کمک استانداردهای موجود به بررسی رابطه ظرفیت تخلیه با میزان هیدروژن در آنها پرداخته می‌شود. این روش هم اکنون استفاده گسترده‌ای در بررسی میزان هیدروژن در سیستم‌های Metal hydrid دارد [۷-۱۰]. شکل (۳-۵) شمایی از این روش می‌باشد.



شکل (۲-۶): شمایی از سیستم الکتروشیمیایی برای محاسبه

میزان ذخیره‌سازی هیدروژن

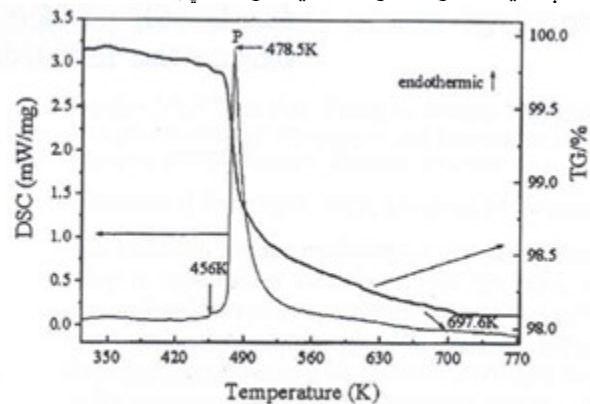
۳-۲-۶- روش TGA (Thermal gravimetry analysis)

در این تست نمودار تغییرات وزن نمونه با دما رسم می‌شود. ابتدا نمونه (با وزن حداکثر ۱۰mg) در بوتله سرامیکی روی ترازوی مخصوص قرار گرفته و دستگاه صفر می‌شود. اتمسفر آن بوسیله عبور گاز خنثی با دبی مشخص از سطح نمونه کنترل گردیده و سپس گرم‌کنی زیر نمونه قرار دارد شروع به کار

می‌کند. دما با نرخ بسیار پایینی افزایش می‌یابد و تغییرات وزن نمونه ثبت می‌شود. مهمترین نکاتی که در این آزمایش وجود دارد دبی گاز عبوری و نرخ گرم کردن با توجه به ماهیت واکنش‌های حدس زده شده، می‌باشد.

نمودار TG به صورت نزولی می‌باشد که در برخی نقاط یک دفعه کاهش وزن شدیدی دارد. این نقاط معرف دمای تعادلی برای جدایش یک مولکول از ماده (مانند آب تبلور، تجزیه هیدریدها) می‌باشد.

نمونه‌ای از این آنالیز به صورت STA برای آلیاژ Ti-۲۰Cr-۱۲Mn-۲۴V-۵Fe در شکل (۳-۱۲) آورده شده است. این نتیجه حاکی یک هیدرید پایدار در آلیاژ می‌باشد [۱۱].



DSC and TG curves of the hydrogen release for hydrogenated Ti-20Cr-12Mn-24V-5Fe alloy.

شکل (۲-۷): آنالیز STA

۳-۲-۷- روش DSC (Differential scanning calorimeter)

واکنش‌هایی که در اثر تغییرات دما باعث کاهش وزن نمونه شده و بوسیله TGA اندازه گیری شدند، می‌توانند گرمازا و یا گرماگیر باشند. برای بررسی نوع این واکنش‌ها و به دست آوردن آنتالپی این تغییرات لازم است تا از این دستگاه استفاده شود. پیکهای نمودار معرف واکنش‌های گرمازا و دره‌های ایجاد شده مربوط به واکنش‌های گرماگیر می‌باشد. دستگاه‌هایی که امروزه وجود دارند نمودارهای TGA و DSC را به صورت همزمان رسم می‌کنند و به آنها دستگاه‌های سیمولتانه یا STA گفته می‌شود.

نتایج مربوط به هیدریدهای پایدار که توسط TGA به دست می‌آید باید با مقدار پسماند در نمونه که مربوط به هیدریدهای پایدار می‌باشد همخوانی داشته باشد.

۳-۳- روش‌های آنالیز هیدروژن و ماده جاذب

۳-۳-۱- آنالیزهای ماکروسکوپی

آنالیزهای ماکروسکوپی برای تعیین مساحت سطح پودر، دانسیته ظاهری پودر و توزیع اندازه ذرات پودر بکار می‌رود. با این نوع آنالیز نمی‌توان ریز ساختار نمونه‌ها را مورد بررسی قرار داد.

۳-۳-۱-۱- اندازه‌گیری مساحت سطح ماده با آنالیز BET

روش BET روشی بر اساس مدل کینتیکی فرآیند جذب که در آن سطح جامد به عنوان آرایه‌ای از سایت‌های جذب در نظر گرفته می‌شود. حالت تعادل این سیستم وقتی است که نرخ جدایش مولکول‌ها از سایت‌های جذب برابر با نرخ جذب آنها می‌باشد. در این آنالیز سطح ماده توسط نیتروژن خیس می‌شود و بر اساس روابط موجود سطح نهایی بر اساس m^2/gr به دست می‌آید. طبیعی است هر چه اندازه دانه‌ها ریزتر شود مساحت سطح افزایش می‌یابد و میزان جذب نیز افزایش خواهد یافت [۱۲].

۳-۳-۱-۲- اندازه‌گیری دانسیته پودر پیکنومتری

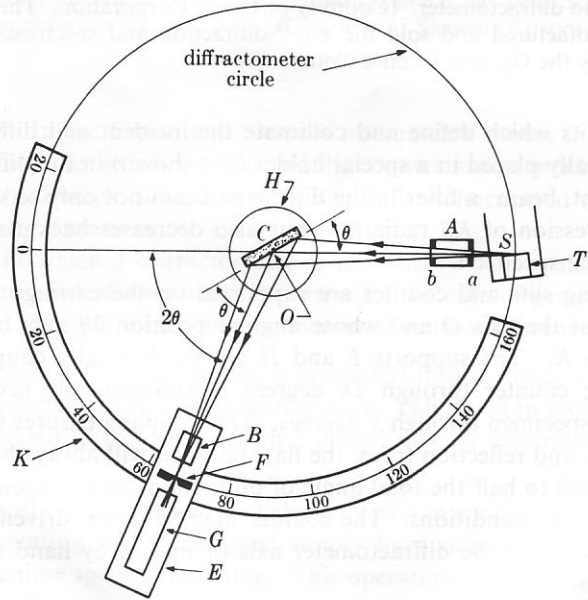
اندازه‌گیری دانسیته پودر با پیکنومتر انجام می‌شود، اساس کار آن نیز محاسبه حجم نمونه پودری می‌باشد. برای اندازه‌گیری چگالی پودر مورد نظر، پودر وزن شده در پیکنومتر قرار داده می‌شود سپس مایعی که دانسیته و وزن آن مشخص است به پودر موجود در پیکنومتر اضافه می‌گردد. اگر وزن مایع حاوی پودر اندازه‌گیری شود، چگالی پودر به دست می‌آید [۲].

۳-۳-۲- آنالیزهای ریز ساختاری

بررسی میکرو ساختارها و گاهی نانو ساختارهای ماده با آنالیز پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی انجام می‌شود و در نتیجه رفتار ماده پیش بینی می‌گردد.

۳-۳-۲-۱- آنالیز XRD

در دستگاه پراش، پرتو X از یک لوله پدید آورنده پرتو، بر روی نمونه مجهول می‌تابد و شدت پرتو پراشیده در زاویه‌های گوناگون اندازه‌گیری می‌شود. بدین ترتیب، وظیفه دستگاه پراش، تعیین زاویه‌هایی است که طبق رابطه براگ پدید پراش در آنها صورت می‌گیرد. همچنین شدت این پرتوها نیز اندازه‌گیری می‌شود. مطابق شکل ۲-۱۰ دستگاه پراش از یک دایره فلزی به نام دایره پراش تشکیل شده است که لوله پدید آورنده پرتو X و آشکارساز بر روی محیط آن و نمونه مجهول در مرکز آن قرار دارند [۳].

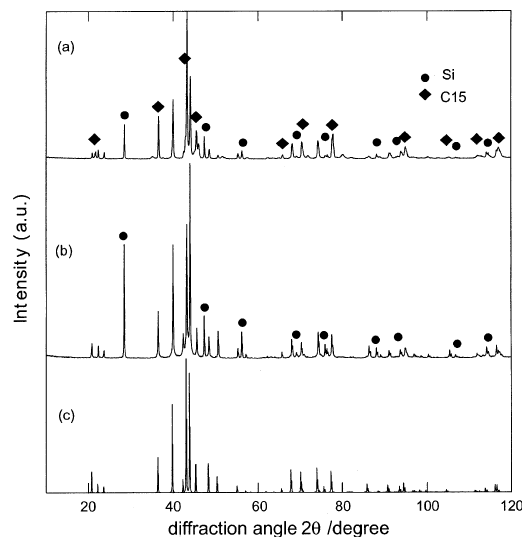


شکل ۲-۱۰-نمایش پراش سنج پرتو X [۳].

مطابق این شکل، نمونه مجهول در مرکز دایره (در موقعیت C) و بر روی یک سکوی قابل چرخش (نقطه H) قرار می‌گیرد. این سکو می‌تواند نمونه را به دور محور O (عمود بر صفحه کاغذ) در برابر پرتو بچرخاند، بنابراین، نمونه مجهول زاویه‌های گوناگونی نسبت به پرتو اختیار می‌کند. تولید پرتو X (قسمت T) به صورت ثابت و در همسایگی محیط دایره پراش، به گونه‌ای قرار می‌گیرد که نقطه کانونی خروج پرتو X از آن (S) بر روی محیط واقع شود. پرتو X که از نقطه S سرچشمه می‌گیرد، به صورت واگرا و پس از عبور از دریچه A با زاویه θ به نمونه مجهول برخورد می‌کند و پرتو پراشیده به صورت هم‌گرا با

زاویه θ نسبت به نمونه، پس از عبور از دریچه‌های B و F به آشکارساز G وارد می‌شود. A و B دریچه‌های ویژه‌ای هستند که پرتو اولیه و ثانویه را با هندسه موردنظر، جمع و هدایت می‌کنند. در صورتی که این دریچه‌ها وجود نداشته باشند، نمی‌توان پرتوها را با هندسه مطلوب به طوری که نقاط S, C و F بر روی دایره قرار بگیرند، تأمین نمود. در شکل ۶-۷ صافی لازم برای تک رنگ کردن پرتو نشان داده نشده است. این صافی را به جای قرار دادن در محل خروج پرتو از لوله پدید آورنده پرتو X، در محل ورود به آشکارساز قرار می‌دهند. در این حالت، علاوه بر تک رنگ کردن پرتو X، پرتوهای فلورسانس تابیده از نمونه مجهول که در کار پراش سنجی مزاحم هستند نیز حذف می‌شوند و به آشکارساز وارد نخواهند شد. آشکارساز و دریچه‌های دریافت کننده پرتو ثانویه، بر روی یک قسمت حمل کننده (E) که می‌تواند به دور محور O بچرخد قرار گرفته‌اند. زاویه بین پرتو ورودی به آشکارساز و پرتو ابتدایی، 2θ است و بنابراین سیستم حمل کننده، بر روی مسیر درجه بندی شده K، با سرعتی دو برابر سرعت گردش نمونه مجهول می‌چرخد. نمونه را با سرعت ۱ درجه بر دقیقه در برابر پرتو X به چرخش در می‌آورند و در این حالت، سرعت آشکارساز دو درجه بر دقیقه خواهد بود. پرتو دریافتی در آشکارساز به یک جریان

الکتریکی متناسب تبدیل می‌شود. یک مدار الکترونیکی، این جریان الکتریکی را به شدت پرتو تبدیل و بر روی کاغذ قسمت ثبت کننده ثبت می‌کند. آنچه در پایان به عنوان الگوی پراش، از پراش سنج به دست می‌آید، تغییر شدت پرتو برحسب زاویه (θ) (۲) است شکل (۲-۱۱) آنالیز XRD آلیاژ $TiCr_2$ می‌باشد که در دو حالت As-cast و بعد از عملیات حرارتی مورد مقایسه با نمودار Rietveld قرار گرفته است. عملیات حرارتی فاز C۱۵ (که جاذب هیدروژن نمی‌باشد) را تقریباً حذف نموده است. آزمایش پراش سنجی را در گستره ده تا هفتاد درجه انجام می‌دهند ولی گاهی می‌توان گستره 2θ را از صفر تا ۱۶۰ درجه نیز انتخاب کرد. از آنجا که شدت پرتو پراشیده، به تدریج ثبت می‌شود و شدت جریان و همچنین ولتاژ لوله پدید آورنده پرتو X، بر مقدار شدت پرتو اثر دارند، باید دستگاه پراش سنجی، دارای قسمت یکنواخت ساز ولتاژ و جریان باشد [۳].

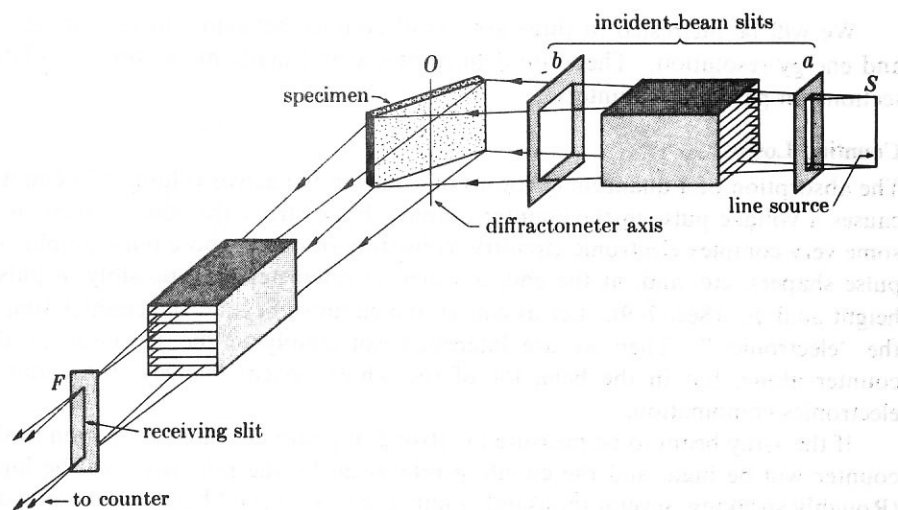


شکل (۲-۱۱): نمودار XRD (a) $TiCr_{1.9}$ که بوسیله ذوب قوس الکتریکی تهیه شده. (b) نمونه عملیات حرارتی شده و (c) ساختار لایه C14 شبیه‌سازی شده به روش Rietveld

ترانسفورماتور تامین کننده ولتاژ بالا، قسمتهای الکتریکی مربوط به کنترل‌های گوناگون و همچنین قسمت گردش آب را نیز باید از دیگر اجزای جانبی دستگاه پراش دانست. در آزمایش پراش سنجی، پرتو X به حدود یک سانتیمتر مربع از سطح نمونه مجهول می‌تابد. طبیعی است که نمونه مجهول باید به طور کامل صاف باشد. چند گرم از نمونه مجهول پودری شکل را، با قرار دادن در داخل جا نمونه ای ویژه و صاف کردن سطح آن، می‌توان آزمایش کرد. بهتر است که پودر را تا زیر ۱۰ میکرومتر نرم نمود و به هنگام قرار دادن آن در جا نمونه‌ای از فشردن بیش

از حد که باعث آرایش ترجیحی فازها گردد دوری کرد. نمونه‌های فلزی را به طور مستقیم و به شکل صفحه صاف در جا نمونه‌ای قرار می‌دهند.

آرایش دريچه‌ها و مسيرهاي که پرتو X از چشمه S تا ورود به آشکار ساز (یعنی F) می‌پیماید در شکل ۱۲-۲ دیده می‌شود. چشمه خطی (S)، سطح نمونه مجهول و دريچه نهایی (F) همگی باید دارای محورهای موازی با هم باشند. همچنین باید بر روی دایره پراش قرار بگیرند.



شکل ۱۲-۲ - آرایش دريچه‌ها در یک دستگاه پراش سنج [۳].

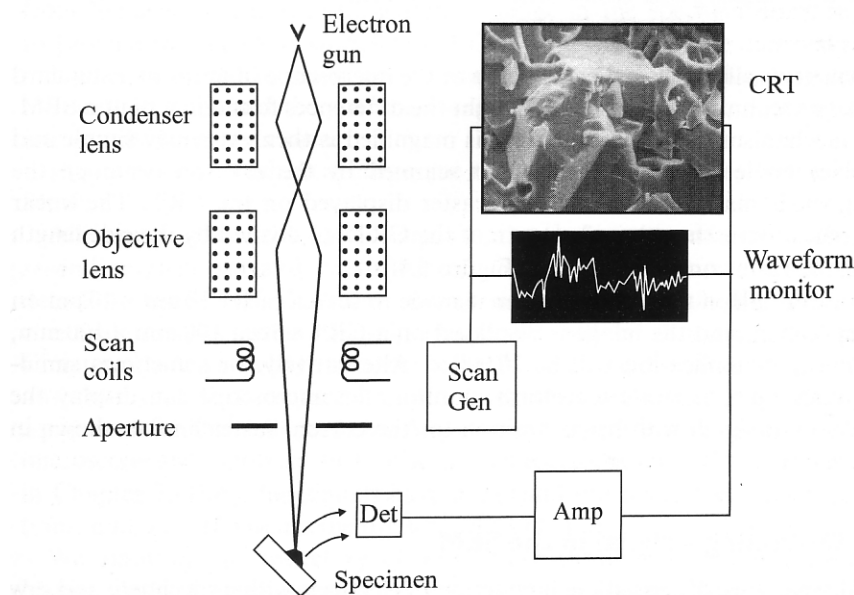
۳-۲-۲-۳- آنالیز XPS

روش تعیین درصد وزنی هیدروژن در آلیاژ به کمک باندهای شکل گرفته را آنالیز XPS می‌گویند. در واقع در این روش تعداد باندهای H-M شمرده شده و درصد وزنی هیدروژن به دست می‌آید [۱۳].

۳-۲-۳-۳- آنالیز SEM

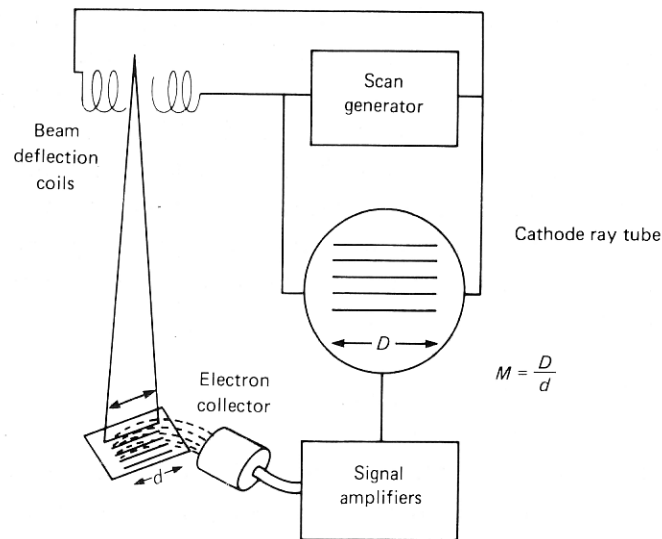
اجزاء اصلی و حالت کاری یک SEM ساده در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است. منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) معمولاً از نوع انتشار ترمویونیکی فیلامان یا رشته تنگستنی است اما استفاده از منابع انتشار میدان (FEG) برای قدرت تفکیک بالاتر، افزایش یافته است. معمولاً الکترون‌ها بین ۳۰ keV - ۱ شتاب داده می‌شوند که بسیار کمتر از انرژی معمول TEM (۳۰۰ keV - ۱۰۰) است. سپس دو یا سه عدسی متمرکز کننده پرتو الکترونی را کوچک می‌کنند، تا حدی که در موقع برخورد با نمونه قطر آن حدوداً بین ۱۰ - ۲ nm است. در دستگاه‌های قدیمی‌تر یک پرتو الکترونی ظریف، به کمک کویل‌های اسکن، روی سطح نمونه اسکن یا جاروب می‌شود و یک آشکارساز تعداد الکترون‌های ثانویه کم انرژی یا تشعشعات دیگری که از هر نقطه از سطح منتشر می‌شود را می‌شمارد. همزمان، یک لامپ پرتو

کاتدی (CRT) سطح صفحه نمایش را اسکن می‌کند. میدان روشنائی هر نقطه توسط جریان تقویت شده آشکارساز تعیین می‌شود. پرتو الکترونی و CRT هر دو مشابه یک تلویزیون یعنی به صورت خطوط موازی (که raster نامیده می‌شوند) در یک فریم سطح را اسکن می‌کنند. در میکروسکوپ های جدید این کار با کنترل دیجیتالی جای پرتو بر روی نمونه و نمایش تصویر بر روی مانیتور کامپیوتر انجام می‌شود. اگرچه برای ساده کردن موضوع، معمولاً طرز کار میکروسکوپ برای یک دستگاه آنالوگ استاندارد شرح داده می‌شود و سپس تفاوت آن با SEM دیجیتال تشریح می‌گردد.



شکل ۲-۱۳- تصویر شماتیکی از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی

مکانیزم بزرگنمایی تصویر بسیار ساده است و هیچ گونه عدسی برای این کار استفاده نمی‌شود بلکه خطوط اسکن (rasters) روی نمونه را از خطوط روی صفحه نمایش CRT کوچک تر می‌کنند. در این حالت بزرگنمایی خطی معادل ضلع جانبی CRT یا «D» تقسیم بر ضلع جانبی خطوط اسکن نمونه «d» است (شکل ۲-۱۴).



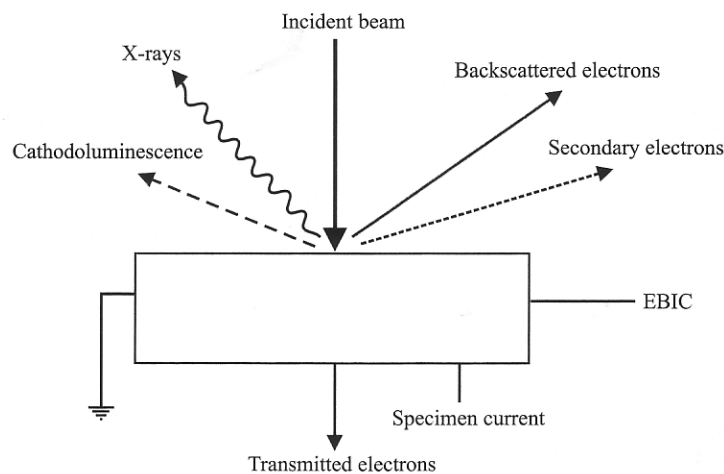
شکل ۲-۱۴ - همزمان با روش يك خط به اندازه d روی نمونه تو سط پرتو الكتروني، يك خط به اندازه D روی تصویر روبش مي شود [۳].

برای مثال اگر پرتو الکترونی سطحی به اندازه $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ را روی نمونه اسکن کند و تصویر روی صفحه CRT $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ باشد، بزرگنمایی خطی $10/000$ برابر خواهد بود. به جای تشکیل تصویر و یا همزمان با آن، میکروسکوپ می‌تواند تغییرات سیگنال متناسب با موقعیت پرتوالکترونی را برای هر raster روی مانیتور جداگانه‌ای نشان دهد.

همانطور که می‌دانیم در برهم کنش الکترون‌ها با یک نمونه ضخیم، انرژی الکترون‌های اولیه کاهش می‌یابد که باعث انتشارات ثانویه مختلفی از نمونه می‌شود و بعضی از الکترون‌هایی که تفرق غیر الاستیکی کرده‌اند از نمونه بازتابیده می‌شوند. یکی از مشخصه‌های اصلی SEM این است که اصولاً هر تشعشعی از نمونه یا هر تغییر قابل اندازه‌گیری در نمونه را می‌توان جهت تولید سیگنال برای CRT و فراهم کردن کنتراست تصویر، استفاده کرد. هر سیگنال نتیجه برهم کنش خاصی بین الکترون‌های اولیه و نمونه است و می‌تواند اطلاعات مختلفی در مورد نمونه فراهم کند.

شکل ۲-۱۵ بعضی از سیگنال‌های قابل استفاده در SEM را به صورت شماتیکی نشان می‌دهد. معمولاً همه میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی تسهیلاتی برای آشکار سازی الکترون‌های ثانویه و الکترون‌های برگشتی دارند. نحوه آشکار سازی این

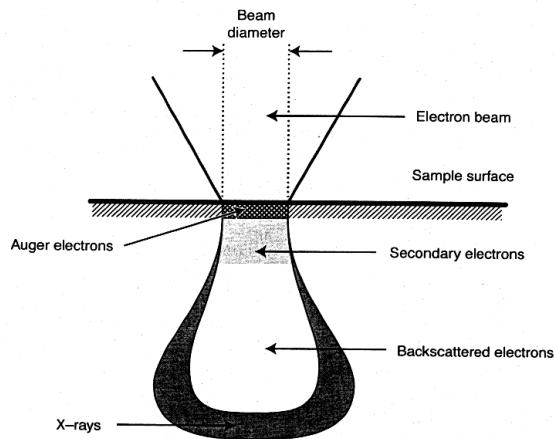
سیگنال ها در زیر شرح داده می شود. از میان سیگنال های دیگر، پرتو X، بیشتر برای آنالیز شیمیایی استفاده می شود تا تصویرسازی که در فصل یازدهم کاملاً در مورد آن بحث خواهد شد. انرژی الکترون های اوژه بسیار کم است و به راحتی جذب می شوند و استفاده مؤثر از آن ها به خلا بسیار بالا و تجهیزات خاص نیاز دارد.



شکل ۲-۱۵- برخی از سیگنالهای مورد استفاده در SEM [۳].

تجربه نشان داده است که الکترون ها در ناحیه ای نظیر آنچه که در شکل ۲-۱۶ نشان داده است، متفرق می شوند. ناحیه ای از نمونه که الکترون های اولیه به آن نفوذ می کنند حجم واکنش نامیده می شود. تشعشعات مختلفی در اثر تفرق غیر الاستیک در این ناحیه تولید می شود. مقدار و نوع تشعشعات ثانویه

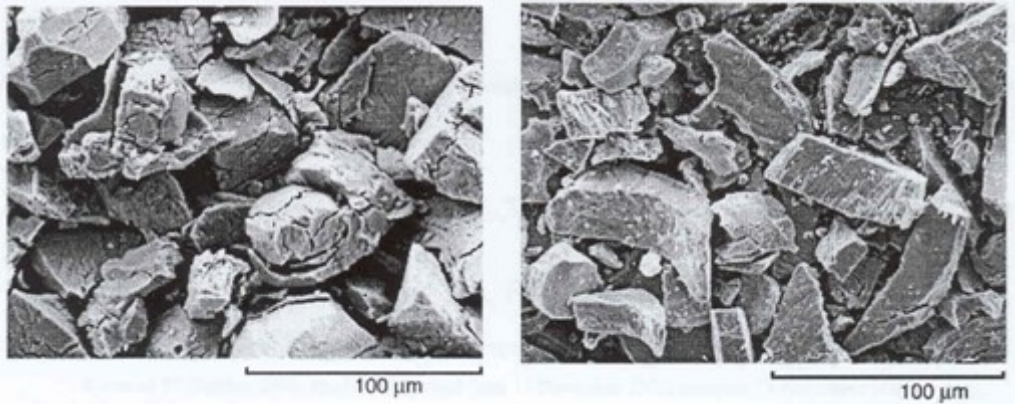
متناسب با مقدار انرژی ای که اتم های اولیه از دست می دهند، تغییر می کند.



شکل ۲-۱۶- حجم و واکنش و مناطقی که الکترون های ثانویه، الکترون های برگشتی و پرتو X می توانند آشکار شوند [۳].

اگرچه تشعشعات، درون این حجم واکنش تولید می شوند، آشکارسازی آن ها مشروط به خارج شدن تشعشعات از نمونه است که به تشعشع و نمونه بستگی دارد. پرتوهای X به آسانی جذب نمی شوند و اغلب از نمونه خارج می شوند. بنابراین همان طور که در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است، حجم ماده ای که در سیگنال پرتو X مشارکت می کند یا حجم نمونه گیری به اندازه حجم واکنش است که می تواند به قطر چند میکرومتر باشد. چنانچه الکترون ها بیش از کسری از میکرون به داخل نمونه

نفوذ کنند، بازتابیده نمی‌شوند. بنابراین سیگنال الکترون برگشتی (BE)^۳ از ناحیه کوچکتری از نمونه به وجود آمده است (شکل ۱۰-۴). گستردگی اطلاعات حاصل از روش SEM موجب می‌گردد که امکان کسب اطلاعات زیادی از وضعیت هیدروژن و ماده جاذب به وسیله این دستگاه امکان پذیر گردد برای مثال می‌توان مانند شکل ۲-۱۷ به بررسی اندازه دانه‌ها در طی فرآیند هیدریداسیون و ریز شدن آنها پرداخت.



شکل (۲-۱۷): ترک خوردن فاز لاهه و Bcc در طی فرآیندهای

هیدریداسیون

۳-۳-۲-۴ - آنالیز Auger ion sputtering

آنالیز AIS به منظور بررسی کیفی درصد اتمی عناصر مختلف در عمق نمونه استفاده می‌شود. این آنالیز قادر به شناسایی اکسیژن نیز می‌باشد. با استفاده از ترکیب اولیه ساخته شده

^۳ - Back Scatter Electron

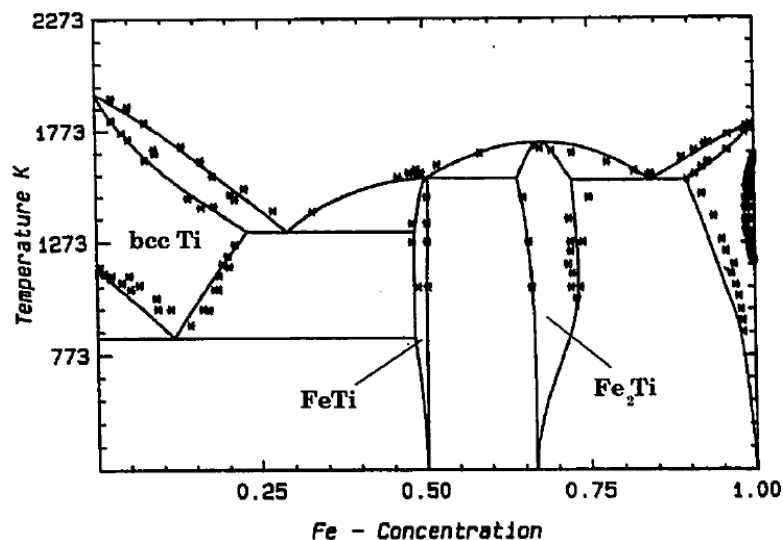
و ترکیب آلیاژ در سطح می‌توان به فرآیندهایی که در سطح
(مانند اکسیداسیون سطحی، حرکت اتم‌های عناصر اکسیژن دوست
به سطح و...) اتفاق می‌افتد پی‌برد [۱۳].

هیدرید تیتانیوم آهن: شکل گیری ویژگیها و کاربرد آن

۴-۱-مقدمه

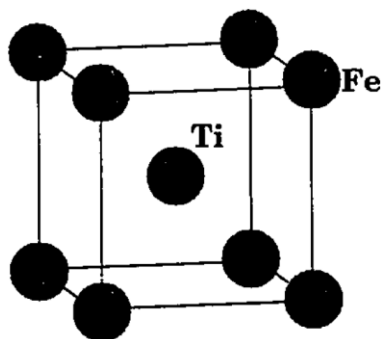
آلیاژ TiFe با دارا بودن فشار تعادلی واجذب بیشتر از ۱ bar در دمای اتاق و نیز هزینه نسبتاً کمتر آن نسبت به دیگر آلیاژها، به عنوان یک ماده تقریباً مناسب برای کاربرد در زمینه جذب هیدروژن مدنظر بوده است. اما از سوی دیگر وجود مشکلاتی از قبیل حساس بودن به ناخالصیها به خصوص اکسیژن، فعال سازی و پسماند (Hysteresis) زیاد میان جذب و واجذب (نمودار PCT) آن سبب گردیده این آلیاژ کمتر به عنوان یک ماده اصلی ذخیره کننده هیدروژن در صنعت به کار برده شود [۱].

با توجه به نمودار فازی سیستم دوتایی Ti-Fe (شکل ۱)، ترکیب پایدار این آلیاژ معمولاً به صورت TiFe و $TiFe_6$ می باشد. البته این سیستم، آلیاژی با ترکیب Ti_6Fe نیز دارد که تنها در دماهای بالاتر از $1000^{\circ}C$ پایدار است و به محض آنکه دمای محیط کاهش یابد، ماده به Ti و TiFe تجزیه می گردد.



شکل (۱) نمودار فازی سیستم دوتایی Ti-Fe.

ترکیب Ti-Fe دارای دو ترکیب پایدار TiFe و TiFe_2 می‌باشد. TiFe دارای ساختار کریستالی BCC از نوع CsCl می‌باشد که در آن اتم‌های Fe در گوشه‌های مکعب و اتم‌های Ti در مرکز آن قرار گرفته‌اند و یا بالعکس. اما TiFe_2 دارای ساختار فاز لایه C۱۴ (هگزاگونال) از نوع ساختار لایه MgZn_2 می‌باشد.



شکل (۲) ساختار TiFe از نوع CsCl است.

اشکال آهن و تیتانیوم دو ترکیب بین فلزی شناخته شده دارند، $TiFe$ و $TiFe_2$ همچنین به طور کلی پذیرفته شده است. یک ترکیب سوم Ti_2Fe که بالای $1000^{\circ}C$ پایدار است وجود دارد که به $TiFe$ و Ti زیر این دما تجزیه می شود. به طور خلاصه قبلاً" اشاره کردیم که از این ترکیبات $TiFe$ مستقیماً" با هیدروژن واکنش نشان خواهد داد تا یک هیدرید با تجزیه آسان بوجود آید که بعنوان یک واسطه ذخیره هیدروژنی مفید است. هدف اصل ما در این بحث درباره $Fe-Ti-H$ با فرض روی واکنش $TiFe$ با هیدروژن و تشکیل آن و ویژگیهای دو هیدرید سه تایی $FeTiH_2$ و $FeTiH_3$ است. هدف دوم بحث درباره کاربردهای هیدرید تیتانیوم بعنوان واسطه ذخیره برای سوخت هیدروژن است.

۴-۲ شکل گیری و ویژگیها

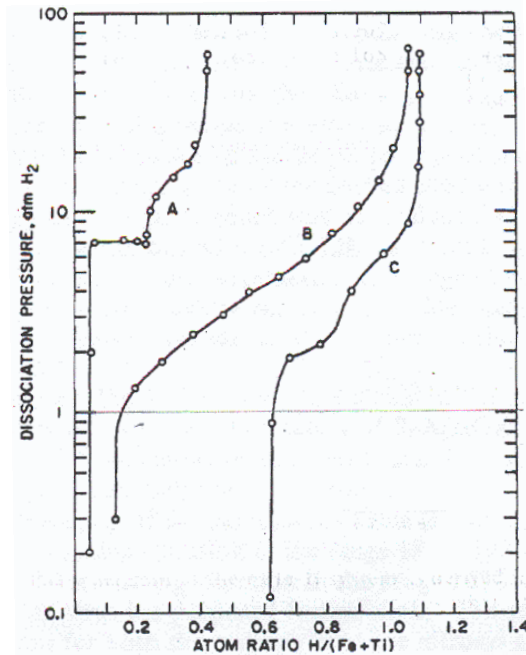
آلیاژهای $TiFe$ از Fe و Ti با پالایش صفر در یک کوره قوس تحت جو گاز آرگون آماده می شود هرچند باید یادآور شویم که هیچ تفاوت قابل توجهی در جایگزین Fe و Ti به جای ماده شروع کننده با پالایش صفر وجود ندارد. در ابتدا ما آلیاژها را در یک کوره القایی آماده می کنیم. با این همه روشن است که محصولات بوجود آمده با ماده بوتله ای آلومینا آلوده می شوند که دارای اثر باز دارنده روی واکنش با هیدروژن دارد. آلودگی آلیاژهای تیتانیوم آهن بوسیله بوتله های آلومینا قبلاً" بررسی شده اند همه آلیاژها کاملاً" شکننده هستند و می

توانند به راحتی به هنگام عبور از یک پره ۱۰ شبکه ای خرد شوند. لازم است مرحله خرد کردن در جو وارد شده انجام شود. نمونه ها با وزن ۱۰ gr وارد راکتور هیدرید فشار بالای می شوند. روش باربری فلزات هیدریدی که هیدریدها را تشکیل می دهند به طور خلاصه ای در اینجا ارائه خواهد شد. راکتور با نمونه های آلیاژ دانه ای بارگیری آب بندی تخلیه و سپس تا ۴۵۰C-۴۰۰ گرم می شود در حالی که خروج گاز پیوسته است. با رسیدن به طیف دمای گفته شده هیدروژن وارد راکتور می شود تا فشار به ۱۰۰۰ psia برسد. پس از حدود سی دقیقه راکتور تخلیه و تا دمای اتاق سرد می شود و هیدروژن وارد راکتور می شود تا فشار به حدود ۹۵۰ psia برسد. معمولاً واکنش هیدروژن-فلز فوراً با تکمیل گرما انجام می شود. اگر هیچ واکنش اتفاق نیفتد در حدود ۱۵ دقیقه بعد روش بالا تکرار می شود. باید یادآور شد که اگر آلیاژ شکل شمش را نداشته باشد و بیشتر دانه ای باشد شروع واکنش کمی مشکل تر می شود و نیاز به اصلاحاتی دارد. برای فعال تر شدن زیرلایه فلزی نمونه چندین بار هیدریدی و دی هیدریدی می شود. دی هیدراته کردن بوسیله خروج گاز و گرم کردن تا حدود ۲۰۰C انجام می شود.

روش بدست آوردن ایزوترم های با ترکیب فشاری در اینجا لازم است. به طور خلاصه حاوی هیدرید فلزی با هیدروژن در $psia < 900$ در دمای از پیش تعیین شده است. پس هیدروژن با مقدار اندازه گیری شده بوسیله منفذ در مخزن تخلیه شده با حجم معلوم پس زده می شود، که بعد از آن تعادل دوباره بوجود می آید. این مرحله تکرار می شود تا فشار

تعدادل به زیر یک اتمسفر برسد که در این نقطه نمونه تا 400°C گرم می شود و دیگر هیدروژن وجود ندارد که اندازه گیری شود در آخر نمونه تا دمای اتاق خنک می شود و از راکتور برداشته می شود و برای Fe , Ti و هیدروژن باقیمانده آنالیز می شود. در اصل روش معکوس برای تعیین اثرات هیسترس دنبال می شود. در این موارد ماده شروع یک نمونه آلیاژی است که بوسیله هیدرو کردن قبلی و دی هیدرید کردن فعال می شود و نقاط روی فشار بر حسب ترکیب در منحنی با اضافه کردن increments کوچک هیدروژن به صورت پی پی در پی بدست می آید. همه داده های اشعه X با استفاده از یک $114/59\text{mm dia}$ بدست می آیند. دوربین پودر Norelco و تابش $\text{Cu.K } \alpha$ به کار میروند.

در شکل ۳ منحنی های واجذب همدمای آلیاژهای $\text{Fe}_{60.5}\text{Ti}_{39.5}$ ، $\text{Fe}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$ و $\text{Fe}_{36.7}\text{Ti}_{63.3}$ در دمای 400°C آورده شده است. در جدول ۱ خواص هیدروژنی با استفاده از منحنی های شکل ۳ درج گردیده است.



شکل ۳) منحنی‌های واجذب آلیاژهای TiFe [۲].

لازم به ذکر است که در شکل ۳، ترکیب برحسب نسبت اتم هیدروژن به فلز $\frac{H}{Fe+Ti}$ می‌باشد. برای بیان مقادیر مربوط به ظرفیت برحسب درصد جرمی در آلیاژ (آنچه که در جدول ۱ درج شده) از رابطه (۱-۲) استفاده شده است.

$$(۱-۲)$$

$$C(\text{wt.}\%) = \frac{C\left(\frac{H}{M}\right)}{M} \times 100 \%$$

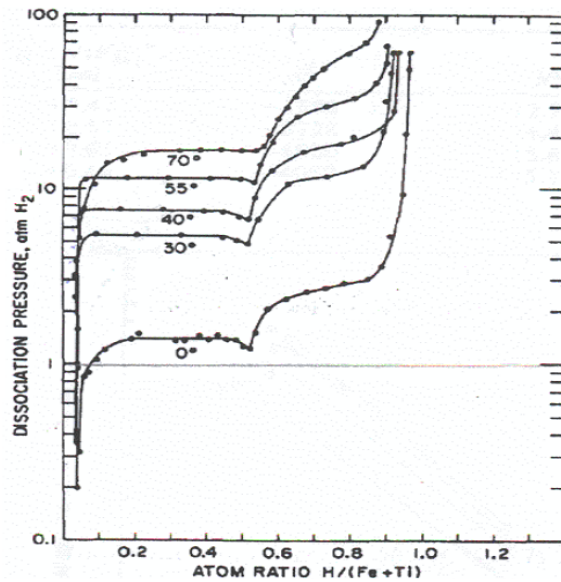
در این رابطه $C(\text{wt.}\%)$ ظرفیت برحسب درصد وزنی، $C(H/M)$ ظرفیت برحسب تعداد مول‌های هیدروژن به تعداد مول‌های اتمی و M جرم مولکولی فلز میزبان می‌باشد

جدول (۱) نتایج منحنی PCT [۲].

| Compound Alloy | C _{abs} (wt.%) | C _{des} (wt.%) | C _{des} at ۱ bar | C _r (wt%) | T _{abs} (°C) | T _{des} (°C) | P _{abs} (bar) | P _{des} (bar) | P _{eq-d} (bar) |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Fe _{۶۰,۵} Ti _{۳۹,۵} | ۰,۸ | ۰,۷۲ | ۰,۷ | ۰,۰۸ | ۴۰ | ۴۰ | ۶۵ | ۰,۲ | ۷ |
| Fe _{۵۰,۵} Ti _{۴۹,۵} | ۲,۱ | ۱,۸۶ | ۱,۸ | ۰,۲۴ | " | " | " | ۰,۱ | Not |
| Fe _{۳۶,۷} Ti _{۶۳,۳} | ۲,۲ | ۱ | ۰,۹۲ | ۱,۲ | " | " | " | ۰,۱ | ۲ |

از نتایج جدول ۱ می‌توان مشاهده نمود که با افزایش میزان Ti در آلیاژ از ۳۹/۵ % به ۶۳/۳ % جذب افزایش یافته است درحالی‌که شرط بهینه برای بیشینه واجذب مربوط به حالتی است که نسبت Ti به Fe در ترکیب به صورت یک به یک می‌باشد.

در شکل (۲-۴) منحنی فشار- غلظت- دما (PCT) رسم شده است. با افزایش دما ظرفیت جذب و واجذب هیدروژن به تدریج کاهش یافته درحالی‌که فشار تعادلی به شدت افزایش می‌یابد. در جدول ۲ خلاصه‌ای از نتایج حاصل از شکل ۴ درج شده است.



شکل ۴) منحنی‌های واجذب آلیاژ $Fe_{0.3}Ti_{0.7}$ که در دماهای مختلف اندازه‌گیری شده است [۲].

جدول ۲) خواص هیدروژنی آلیاژ $Fe_{0.3}Ti_{0.7}$ در دماهای مختلف [۲].

| Compound Alloy | C_{abs} (wt. %) | C_{des} (wt. %) | C_{des} at ۱ bar | C_r (wt. %) | T_{abs} (°C) | T_{des} (°C) | P_{abs} (bar) | P_{des} (bar) | P_{eq-d} (bar) |
|--------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| $Fe_{0.3}Ti_{0.7}$ | ۱,۹۴ | ۱,۸۶ | ۱,۸ | ۰,۰۸ | ۰ | ۰ | ۶۰ | ۰,۲ | ۱,۵ |
| " | ۱,۸۶ | ۱,۸ | ۱,۸ | ۰,۰۶ | ۳۰ | ۳۰ | ۶۰ | " | ۵,۵ |
| " | ۱,۸۴ | ۱,۷۸ | ۱,۷۸ | ۰,۰۶ | ۴۰ | ۴۰ | ۶۰ | " | ۷,۵ |
| " | ۱,۸ | ۱,۷۴ | ۱,۷۴ | ۰,۰۶ | ۵۵ | ۵۵ | ۷۰ | " | ۱۲ |

| Compound Alloy | C _{abs} (wt. %) | C _{des} (wt. %) | C _{des} at 1 bar | C _r (wt. %) | T _{abs} (°C) | T _{des} (°C) | P _{abs} (bar) | P _{des} (bar) | P _{eq-d} (bar) |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| " | ۱,۷۸ | ۱,۷۲ | ۱,۷۲ | ۰,۰۶ | ۷۰ | ۷۰ | ۹۵ | " | ۱۸ |

۳-۴ مقایسه خواص هیدریدی آلیاژهای TiFe ساخته از فرو تیتانیوم با آلیاژ ساخته شده از عناصر خالص:

یکی از روشهای فرآوری آلیاژ TiFe استفاده از ماده ارزان قیمت فروتیتانیوم است که در بازار به صورت تجاری قابل دسترس می‌باشد. کیتادا^۴ (۱۹۸۱) با ساخت آلیاژهای Ti-Fe با نسبت‌های مختلف از مواد خالص و فروتیتانیوم به مقایسه خواص هیدروژنی آلیاژها پرداخت [۳].

ساخت و فعال سازی:

آلیاژ خالص Ti-Fe ترکیبی از zone-refined Fe, Ti و بقیه آلیاژها از فروتیتانیوم با درصدهای متفاوت عنصری ساخته شده است و سپس نمونه‌ها به ذراتی به قطر ۱۰ μm پودر شدند. روی نمونه‌های پودر شده قبل از آزمایش، فرآیند فعال سازی به عمل آمد (در گزارش مورد نظر هیچ اطلاعاتی از چگونگی این عمل به میان نیامده است).

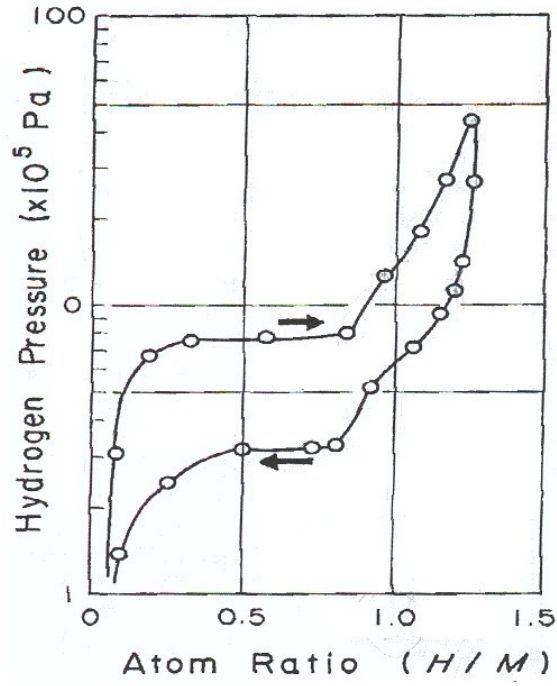
در شکل ۵، شکل ۶ و شکل ۷ منحنی PCT جذب و واجذب آلیاژهای $Ti_{۰.۸}Fe_{۰.۷}$ ، $Ti_{۰.۳}Fe_{۰.۲۸}$ و $Ti_{۰.۱,۸}Fe_{۰.۷,۷۶}$ که از

^۴Masahiro Kitada

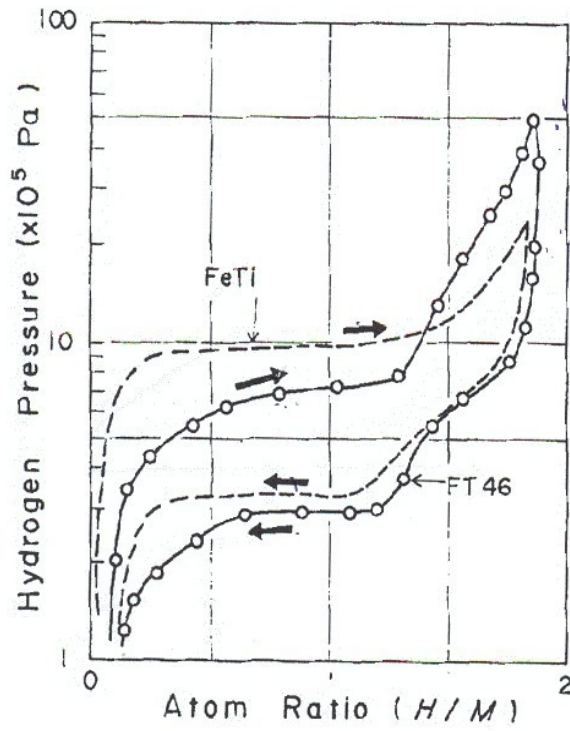
آلیاژهای فروتیتانیوم که مقدار کمی ناخالصی دارد تهیه شده‌اند مشاهده می‌شود. همچنین در شکل ۶ منحنی PCT آلیاژ خالص TiFe برای مقایسه آورده شده است. خلاصه نتایج این منحنی‌ها در جدول ۳ درج شده است.

جدول ۳) مقایسه خواص هیدروژنی آلیاژهای TiFe تولید شده از فروتیتانیوم‌های و عناصر خالص [۳].

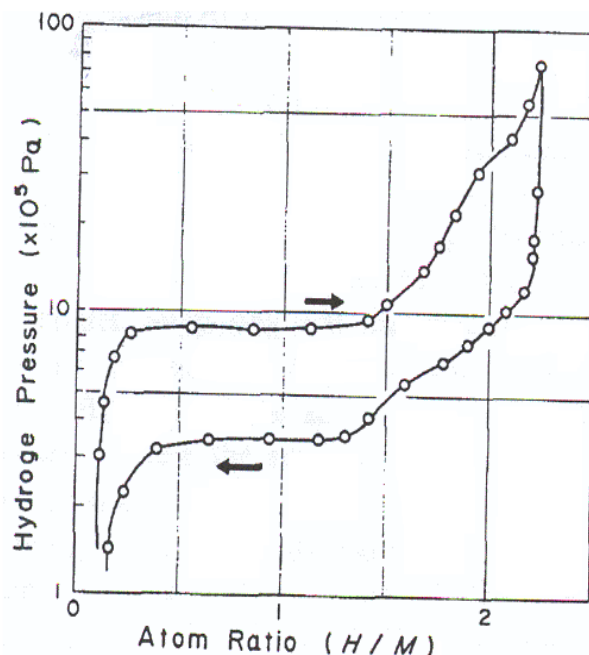
| Compound Alloy | C _{abs} (wt. %) | C _{des} (wt. %) | C _{des} at ۱ bar | C _r (wt. %) | T _{abs} (°C) | T _{des} (°C) | P _{abs} (bar) | P _{eq-a} (bar) | P _{des} (bar) | P _{eq-d} (bar) |
|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| TiFe(Pure) | ۱,۸ | ۱,۷ | ۱,۷ | ۰,۱ | ۲۵ | ۲۵ | ۲۵ | ۹,۵ | ۱ | ۳ |
| Ti _{۰.۱,۸} Fe _{۰.۷,۸} +۰,۴% Others | ۱,۲ | ۱,۱ | ۱,۱ | ۰,۱ | " | " | ۴۵ | ۷,۷ | " | ۳ |
| Ti _{۰.۶,۳} Fe _{۰.۳,۲۸} +۰,۴% ۲%Others | ۱,۸۳ | ۱,۷ | ۱,۷ | ۰,۱۳ | " | " | ۵۰ | ۶,۵ | " | ۲,۸ |
| Ti _{۰.۱,۸} Fe _{۰.۷,۷۶} +۰,۴% ۴%Others | ۲,۲ | ۲,۱ | ۲,۱ | ۰,۱ | " | " | ۸۰ | ۸,۵ | " | ۳,۵ |



شکل ۵) منحنی جذب/واجذب ۸, ۷ Fe، ۸, ۱ Ti [۲].



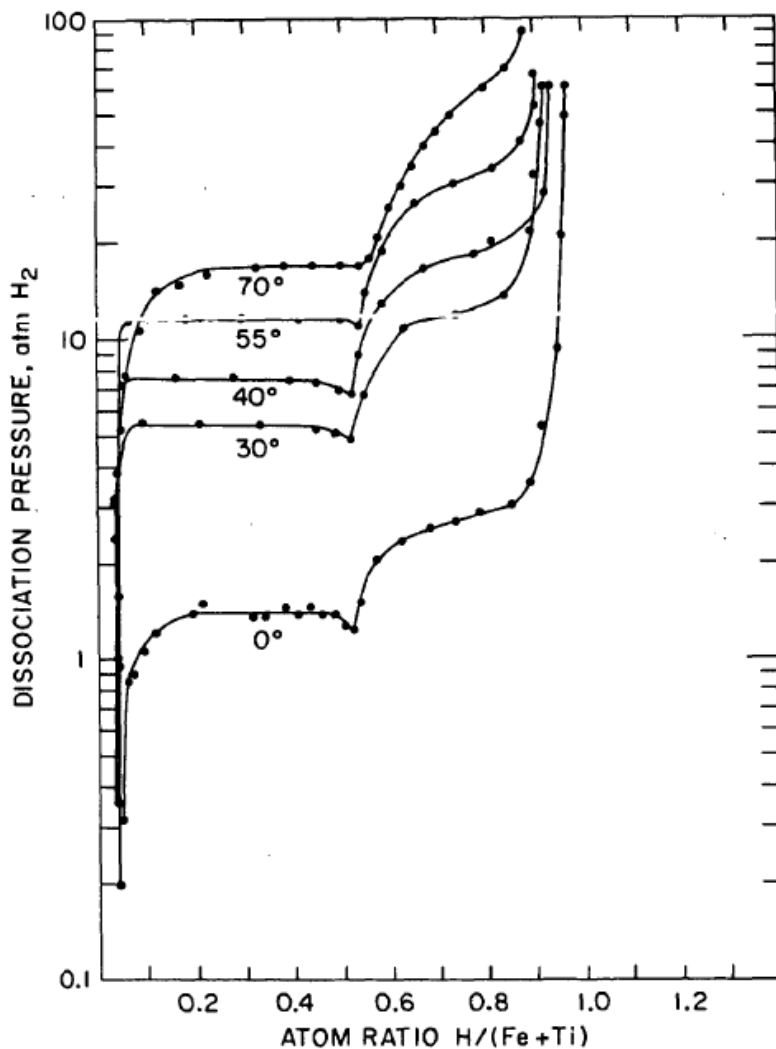
شکل ۶) منحنی جذب/واجذب ۲۸, ۳ Fe، ۶, ۲ Ti [۲].



شکل ۷) منحنی جذب / واجذب $Ti_{0.1,8}Fe_{4.7,7.6}$ [۳].

۴-۴ نتایج و بحث :

سیستم Fe-Ti-H بر حسب درصد وزنی بین حدود تقریبی ۷۰٪Fe- ۳۰٪Ti و ۳۷٪Fe-۶۳٪Ti قرار میگیرند که به نسبت‌های اتمی $TiFe_2$ و Ti_7Fe مربوط میشوند در انتهای غنی آهن این طیف هیچ هیدرونی جذب نمیشود ، ولی همه ترکیبات غنی تراز Ti نسبت به $TiFe_2$ هیدروژن را تا اندازه ای جذب می کنند. ترکیب بین فلزی پایدار $FeTi$ با میل واکنش می دهد و مجموعه هایی از ایزو ترم های ترکیب فشار برای سیستم Fe-Ti-H در شکل ۱ نشان داده شده است.



ترکیب آلیاژ شروع با $53/6\% \text{Fe}-46/7\% \text{Ti}$ است. فاز فلزی موجود باید فقط FeTi باشد که در الگوی انکسار اشعه X نمونه همخوانی دارد. در نمودارها فشار تجزیه معادل هیدرید بر حسب مقدار هیدروژن آلیاژ به عنوان نسبت اتم های هیدروژنی به تعداد کل اتم های فلزی رسم می شود. شکل ایزو ترم ها را می توان به این صورت تفسیر کرد: در چپ که ایزو ترم ها به صورت شیب دار با افزایش مقدار هیدروژن جامد بالا می روند به ناحیه محلول جامد هیدروژنی در شبکه فلزی FeTi وجود دارد. این منطقه محلول

جامد را می توان طوری طراحی کرد که فاز α ی سیستم Fe-Ti-H را نشان بدهد. چون مقدار هیدروژن جامد بعداً افزایش پیدا می کند فشار تعادل ثابت باقی می ماند و یک سطح صاف است. ترکیبی که در آن شرایط پایا شروع به ایجاد نقاطی می کند که در آن فاز جدیدی ظاهر می شود.

ماکزیم حلالیت هیدروژن را در فاز α نشان می دهد. در دمای اتاق ترکیب به صورت $Fe-Ti-H_{0.1}$ است. فاز جدید تک هیدریدی یا فاز β ی سیستم Fe-Ti-H است. هم فاز α و هم β تا وقتی ترکیب جامد به Fe-Ti-H برسد که در آن ایزو ترم ها شروع به بالا رفتن سریع می کنند وجود دارد.

در این فقط فاز α ناپدید می شود. وقتی مقدار هیدروژن فاز β افزایش پیدا کند فاز جدیدی ظاهر می شود. فاز دی هیدرید یا γ نقطه دقیق آستانه آن بستگی به دما دارد و تعیین آن کمی مشکل است چون سطوح بالایی باریک هستند و به ایزومترهایی شکسته می شوند.

ایزومتر ۵۵ تنها یک ساختار صاف اثری را نشان می دهد. روشن است که این نقطه کاملاً نزدیک به دمای بحرانی است که در بالای آن دو فاز هیدریدی جامه مجزا نمی توانند با هم وجود داشته باشند و یک هیدرید به طور پیوسته به فاز دی هیدرید منتقل می شود. ایزومتر ۷۰ هیچ دلیلی برای سطح صاف در این نقطه نشان نمی دهد این داده ها و مشاهدات در نمودار فاز سیستم Fe-Ti-H در شکل ۲ خلاصه می شوند.

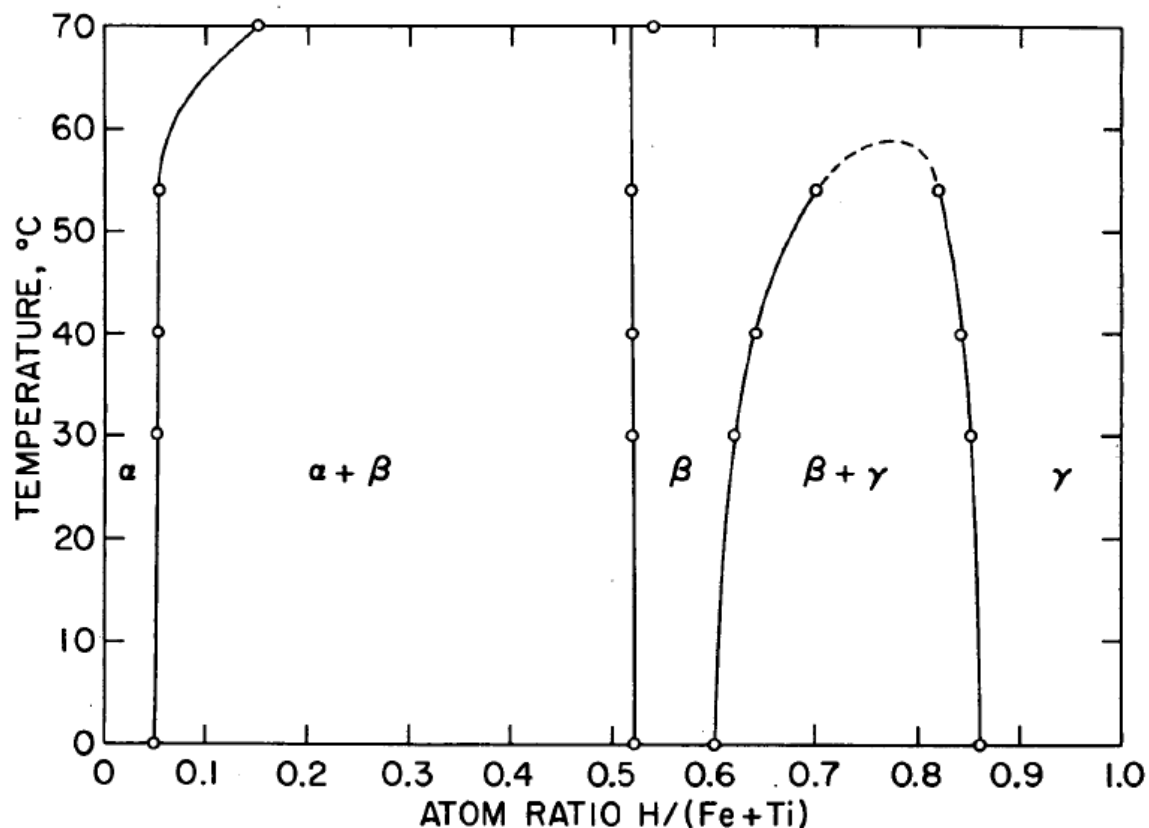


Figure 2 - Phase diagram of the FeTi-H system.

تأثیر فرضیات روی سیستم FeTi-H در شکل ۳ نشان داده می شود. باید یادآور شویم سیستم تقریباً دو حلقه دارد .

دلیل این که در ناحیه ی فرضیه فاز β ی خالص قرار دارد این است که به طور اساسی کاهش پیدا می کند و حالت معمول در مناطق تک فاز است. حلقه ها بسته نیستند چون طیف ترکیبی که تنها فاز β در آن وجود دارد کاملاً باریک است. چون فاز β با سپماند مغناطیسی است، مجدداً افزایش پیدا می کند همچنین باید یادآور شد که فرور رفتن بوجود آمد.

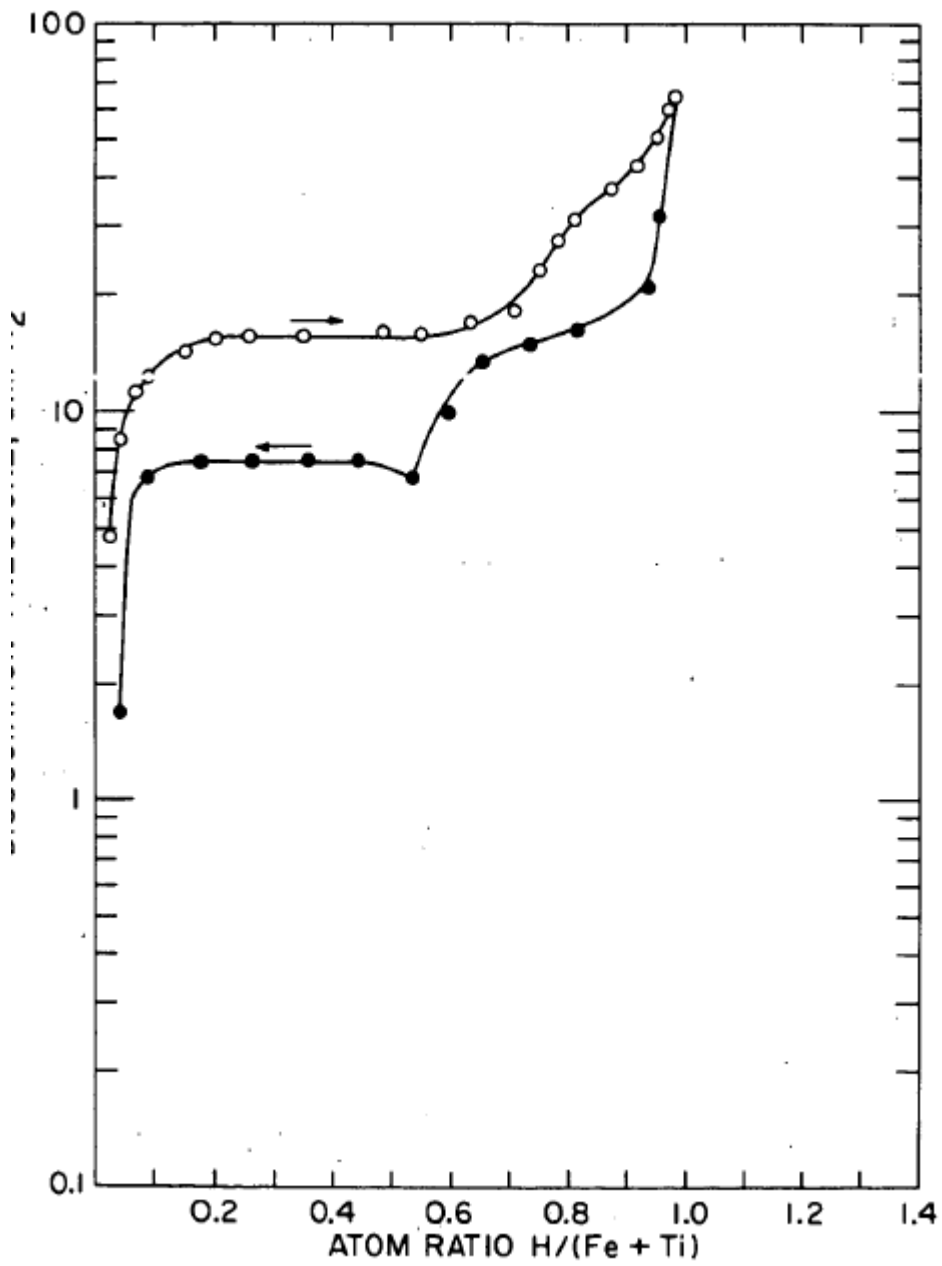


Figure 3 - Hysteresis in the FeTi-H system.

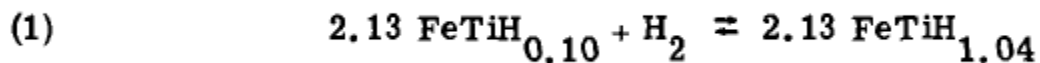
Figure 3 - Hysteresis in the FeTi-H system.

40°C

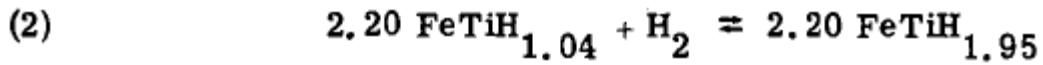
در جذب سطحی دمای پایین تر ایزومترها در ۵٪ h/m در ایزومترهای دفع سطحی اتفاق نمی افتد. این وضعیت همانند وضعیتی است که در سیستم اورانیوم- هیدروژن زیر ۴۰۰ C اتفاق می افتد. که یک فرو رفتگی در ایزومتر جذب سطحی وجود دارد.

نتایج ما نشان می دهند که در دماهای بالاتر فرورفتگی کمتر حس می شود و در آخر در ایزومتر ۷۰ ناپدید می شود. مجدداً این رفتار مشابه به سیستم هیدروژن اورانیوم است که در آن هیچ فرورفتگی در ایزومترهای معین شد در دمای بالا وجود ندارد. این پدیده احتمالاً به خاطر اشباع فوق العاده خلاءهای هیدروژنی در فاز هیدریدی است، در حالی که برخی معتقدند این اثر به خاطر حالت تقسیم جزئی جامد است.

واکنش اتفاق افتاده در ناحیه سطح پایین را می توانا به این صورت نوشت:



که به دنبال آن می آید:



تغییر لگاریتم فشار تعادل گسستگی با دمای دو جانبه برای ترکیبات بسیار جامد، در شکل ۴ نشان داده شده است. رابطه خطی است و تابع معادله ی وانهوف به شکل $p=A/T+B$ است که در آن A و B ثابت هستند و T دمای مطلق است.

مقادیر ترمودینامیکی سیستم سیستم تیتانیوم- هیدروژن آهنی، از این داده ها بدست می آیند و در جدول ۱ نشان داده می شوند. آنها با مقادیر مولی جزئی نسبی ($XH - 1/2XH_2$) نشان داده می شوند که در آن XH آنتالپی مولی جزئی هیدروژن در جامد نسبت به هیدروژن در حالت استاندارد آن بعنوان گاز ایده آل دی اتمی خالص با فشار اتمسفر است.

Table 1

Relative Partial Molal Quantities Per Gram Atom of Hydrogen

| Composition | $(\bar{H}_{\text{H}-\frac{1}{2}\text{H}_2})$ | $(\bar{S}_{\text{H}-\frac{1}{2}\text{H}_2})$ | $(\bar{F}_{\text{H}-\frac{1}{2}\text{H}_2})$ |
|---|--|--|--|
| | Kcal | e. u. | Kcal |
| FeTiH _{0.1} -FeTiH _{1.04} | -3.36 | -12.7 | +0.42 |
| FeTiH _{1.20} | -3.70 | -14.4 | +0.57 |
| FeTiH _{1.40} | -3.98 | -15.6 | +0.65 |
| FeTiH _{1.60} | -4.03 | -15.8 | +0.68 |

هیدروژن در حالت استاندارد آن بعنوان گاز ایده آل دی اتمی خالص با فشار یک اتمسفر است. محصولات واکنشهای ۱ و ۲ جامدات فلز مانند هستند، الزاما ظاهری متفاوت با آلیاژ شروع کننده ندارند آنها بسیار شکننده هستند ولی در هوا قابلیت آتشگیری ندارند در مقابل پرتوگیری این مواد در هوا آنها را غیر فعال می کند.

هرچند هر دو هیدرید دارای فشارهای غیر مرتبط در بالای ۲۵C درجه هستند در هوا نسبتا آهسته تر تجزیه می شوند. وقتی در معرض هوا قرار می گیرند با تکرار روش بخش تجربی دوباره واکنش می دهند ولی یک نکته از پیش در نظر گرفته شده را می توان در اینجا اضافه کرد.

ماده ی هیدریدی باقیمانده، کاملاً به سرعت تجزیه خواهد شد با بالا رفتن دما، و نباید تا دماهایی گرم شود که در آن سیستمهای بعد با حجم آزاد کافی برای تجمع هیدروژن بدون بوجود آمدن فشار اضافی، وجود داشته باشند.

وجود ترکیب سه تایی $TiFeH_3$ بوسیله الگوهای انکسار مختلف اشعه ی X موادی حمایت می شوند که خطوط ترکیب آنها در ناحیه سطح پایین ایزوترم $c - p$ قرار دارد. برای بدست آوردن یک نمونه ی مناسب برای آنالیز اشعه ی X مقداری از $FeTiH_3$ تا $70^\circ C$ خنک می شود و هیدروژن باقی مانده در

فاز گاز به سرعت تخلیه می شود سپس نمونه در معرض هوا قرار می گیرد و تا دمای اتاق گرم می شود این مقدار هیدروژن جامد را در سطح بالا منجمد می کند، چون این روش در معرض هوا هیدرید را غیر فعال می کند. بنابراین تجزیه ی سریع آن راحتی در دماهای نسبتاً بالا تحت شرایطی دور از تعادل فراهم می کند. یک بخش از ماده ی برداشته می شود و الگوی انکسار اشعه ی X آن معین می شود.

ماده ی باقیمانده برای هیدروژن بوسیله ی گرم کردن و تجزیه ی آن آنالیز می شود. در حالی که کاملاً امکان پذیر است و نمونه ی اشعه ی X دارای ترکیب مشابه توده ی ماده اشعه یا پس از نمونه برداری متحمل تجزیه ی متوالی شود تا زمانی که ترکیب آن در ناحیه ی سطح پایین قرار داشته باشد الگوی بدست آمده از فاز β باید

قابل تشخیص باشد. ما این تکنیک را با ماده ای از ترکیبی با $\text{FeTiH}_{89\%}$ دنبال کردیم. با کم کردن خطوط ناشی از FeTi (فاز α) فاز هیدرید سه تایی FeTiH_1 با تقارن چهار زاویه ای با $a=3/18\text{\AA}$ و $c=8/73\text{\AA}$ نمایان شده با نسبت $c/a=2/74$ خطوط مشاهده شده و محاسبه در جدول ۲ می آیند.

Table II

d Spacings for FeTiH_1

| <u>Relative Intensity*</u> | <u>d obs.</u> | <u>d calc.</u> | <u>hkl</u> |
|----------------------------|---------------|----------------|------------|
| 40 | 2.2488 | 2.2488 | 110 |
| 20 | 2.1931 | 2.1931 | 004 |
| 100 | 2.1454 | 2.1472 | 103 |
| 10 | 1.9950 | 1.9990 | 112 |
| 50 | 1.5676 | 1.5644 | 201 |
| 20 | 1.2840 | 1.2840 | 204 |
| 20 | 1.2553 | 1.2474 | 007 |

بعلاوه، چگالی نمونه دیگر ترکیب $\text{TiFeH}_{8\%}$ تحت بنزن اندازه گیری و $6/0.3$ شد. چون این یک مخلوط دو فازی است

هیدروژن اشباع شده $TiFe$ و $FeTiH_1$ و چگالی $TiFe$ معلوم چگالی $TiFeH$ $5/88$ محاسبه می شود. با دانستن چگالی و با استفاده از پارامترهای شبکه ای بالا تعداد مولکولها در سلول واحد، $2/99$ یا 3 محاسبه می شوند. این مقدار محاسبه شده بسیار نزدیک به عدد صحیح است و این نشان دهنده ی درست بودن آن است.

وضعیت جامدها با مقدار هیدروژن بیشتر، یعنی در ناحیه $\mu - \beta$ پیچیده تر است و هنوز حل نشده است. نمونه ای از هیدرید بالاتر مشابه مورد بالا در نظر گرفته می شود. با این همه این ماده نسبت به هیدرید پایین ناپایدارتر است و سریعتر تجزیه می شود. ما یک الگوی اشعه X را در دمای اتاق در نظر گرفتیم و ترکیب توده آن $FeTiH_{1/75}$ است ولی کاملاً ممکن است که تجزیه ای در فرآیند بدست آوردن الگوی انکسار اتفاق بیفتد.

تنها 5 خط مشاهده می شوند که در جدول 3 فهرست می شوند. سه تا از آنها ($2, 3, 4$) خطوطی هستند که $FeTiH_1$ نیز مشاهده می شوند و یکی (5) خطی است که با $FeTi$ غیر هیدریدی مشاهده می شود بر این معنا، هیچ تشخیصی صورت نمی گیرد. با این همه روشن است که ساختار بلوری کاملاً مشابه فاز تک هیدریدی است، فرض که به وسیله دمای بحرانی پایین فاز دو $\mu - \beta$ حمایت می شوند. برای رویدادهای بدون ابهام بررسیهای انکسار دمای پایین انجام می شوند.

فاز $FeTi$ در ناحیه ترکیب $45/9$ % Ti تا $48/2$ % Ti همگن است ترکیب اتم برابر Ti $46/17$ % است بنابراین یک مقدار قابل

قبولی از Ti را می توان در فاز بین فلزی حل کرد. این حقیقت مشمول رفتار نشان داده شد. در شکل ۵ است که در آن آلیاژ شروع به غنی شدن در Ti می کند، تا گستره ای که ترکیب اولیه آن $49/35\% \text{Ti}$ و $50/7 \text{ wt}\% \text{Te}$ کمی بالاتر از ناحیه تک فاز می شود. این ایزوترم (b) دازای فشار تجزیه تعادل کاهش یافته است و مرز بین هیدرید بالایی و پایینی تقریباً غیر قابل تشخیص است و به میزان قابل توجهی انحراف دارد.

بنابراین برای بدست آوردن رفتار قابل توجه مجدد بهتر است ترکیب بین فلزی تا جایی که امکان دارد کنترل شده با افزایش مقدار Ti به $63/25 + \%$ ایزوترم فشار ترکیب (c) همانند شکل ۵ منحرف می شود. این آلیاژ به مدت ۱۲ ساعت در 1000°C درجه قابکاری شد و بنابراین تلاش برای آماده کردن FeTi_2 شبه پایدار ناموفق بود. ولی تنها FeTi و Ti تولید شدند. بعد از هیدرید کردن یک الگوی انکسار اشعه X در حضور FeTiH و Ti بوجود آمد. مقدار زیادی هیدروژن باقیمانده در جامد بدون شک به خاطر حضور هیدرید تیتانیوم پایدار است. جدا از ناحیه تک فاز در جهت مخالف یعنی مقدار آهن بیشتر هیچ اثر قابل توجهی غیر از کاهش در مقدار هیدروژن به کار رفته در شکل ۵ مشاهده نمی شود.

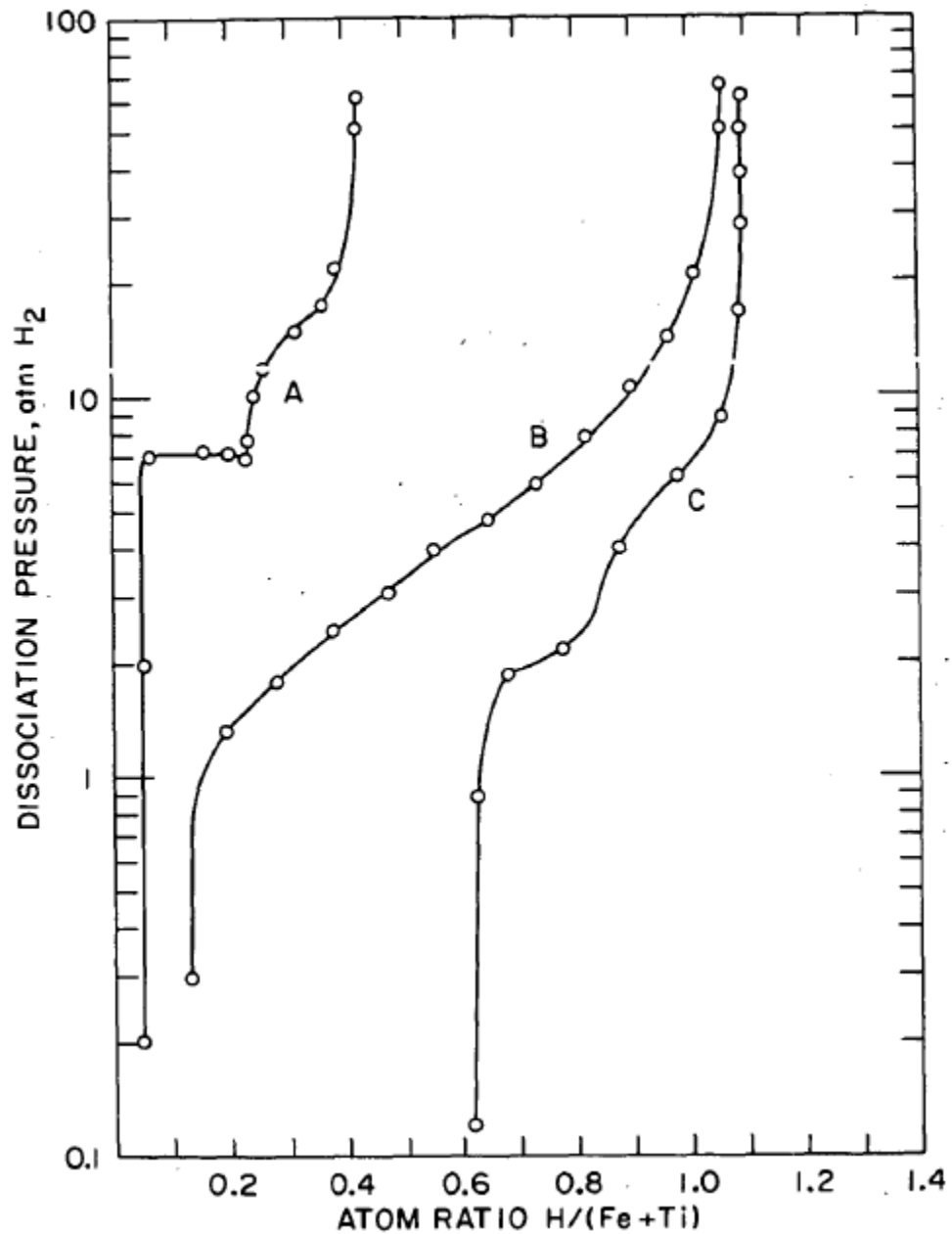


Figure 5 - Pressure-composition isotherms for alloys of various Fe/Ti ratios at 40°C. A) 60.5 wt % Fe, 39.5 wt % Ti; B) 50.5 wt % Fe, 49.2 wt % Ti; C) 36.7 wt % Fe, 63.2 wt % Ti.

آلیاژ شروع یک مخلوط دو فازی بود FeTi و Fe_2Ti با ترکیب کلی $\text{wt}\% \text{Fe}$ ۶۰/۵۵ و $\text{wt}\% \text{Ti}$ ۳۹/۵، ایزوترم (A) الزاما با مقدار بدست آمد با FeTi سازگاری دارد، این نشان می دهد که برهکنش کوچکی بین دو فاز یا حلالیت جامد Fe در TiFe وجود دارد. این مشاهده طبق طیف همگن معلوم FeTi است. مقدار هیدروژن که واقعا به کار می رود کمی کمتر از مقدار انتظاری از اندازه مناسب FeTi موجود در آلیاژ است که ممکن است به خاطر وجود فیزیکی محض FeTi_2 باشد.

۵-۴ به کارگیری ذخیره ی هیدروژنی:

قبلا گفتیم که مزیت استفاده از هیدریدهای فلزی معین به عنوان یک واسطه ی ذخیره برای سوخت هیدروژنی است. هیدرید تیتانیوم آهن در این گروه گنجا شده شود ما با ویژگیهای آن آشنا شدیم این یک کاندیدای مهم بعنوان یک واسطه ی ذخیره هیدروژن است هنگامی که بر حسب این معیارها اندازه گیری می شود هزینه، مقدار هیدروژن و دسترس پذیری و ایمنی است.

نمودار ساده شکل ۶ یک محفظه ی ذخیره هیدروژنی FeTiH_2 را هماهنگ با یکدیگر انرژی سوزاندن هیدروژنی نشان می دهد. گرمای تجزیه از گرمای پسماند مبدل انرژی با چرخاندن خنگ کننده آن در یک مبدل گرمایی در تماس با

هیدرید فلزی تامین می شود. البته گرما باید با سرعت ثابت با تقاضای تامین شود.

برای مثال اگر دمای محفظه را بتوان با گرمای پسماند در ۲۵ درجه نگه داشت هیدرید آماده ی تحویل پیوسته سوخت H_2 در سرعت های بالا و در فشارهای یک اتمسفر است. اگر تامین گرما کافی نباشد، بستر خنک خواهد بود و جریان H_2 کاهش پیدا خواهد کرد تا یک تعادل بین سرعت تجزیه و گرمای موجود بوجود آید.

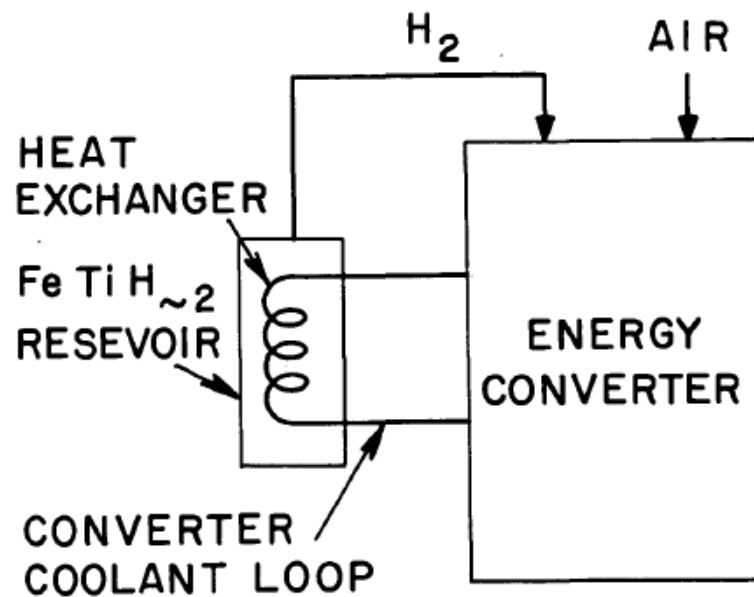


Figure 6 - Schematic of an Integrated Metal Hydride-Energy Converter System.

وقتی بستر تخلیه شد می تواند دوباره بوسیله روش مخالف باز تولید شود یعنی بستر در فشار کمی بالاتر از فشار تجزیه در تماس با هیدروژن قرار می گیرد، فرضیا ممکن می شوند و یک خنک کننده در بستر می چرخد تا گرمای واکنش از بین برود. در عمل محدودیتهای ترکیب را می توان در بازه FeTiH تا FeTiH ۱/۸۵ در نر گرفت تا یک مقدار هیدروژن کل $1/17\text{wt}\%$ بدست آید.

در آزمایشگاه معلوم شد که سهولت رسم نمودار بالا با استفاده از موتور کوچک وانکل و دو محفظه ی هیدریدی فلزی هر یک $1/5 \text{ kg FeTiH}_2$ است. موتور یک نوع $\text{KM}48 \text{ Sachs}$ با خروجی 8 H.P است آلیاژ FeTi بخشی از یک 73 kg گرمای تامین موسسه میشیگان است. بیشتر 100 kg قیمت $5/15$ دلار در هر کیلوگرم است. مقدار ماده حاوی 7000 ppm اکسیژن است.

روی ویژگیهای هیدریدی از دو جنبه مهم تاثیر می گذارد، یعنی ماکزیمم مقدار هیدروژن کاهش می یابد و فشار تعامل تجزیه ی آن افزایش پیدا می کند. با این همه برای کار ویژه ما این تغییرات ماهیت بحرانی ندارد. مخزنها از جنس فولاد ضد زنگ هستند و دارای اینچ $3/4-1$ قطر هستند و طول کلی آنها $1/4$ ۱۴ اینچ است. آنها از دو سیلندر نمونه برداری 500 ml گازی ساخته شده اند که هر سیلندر با یک اتصال خروجی ثابت شد و یک دیسک فیلتر فلزی برای جلوگیری از ورود ذره به جریان گاز تعبیه شده است. تجهیزات دیگر یک فشار تنظیم کننده فشار و اندازه گیری جریان، دریچه خطی، اشل و سنجش قوه دارند.

قبلا گفتیم که عملکرد موتور ونکل با استفاده از سوخت هیدروژن به چه صورت است. در اینجا هدف ما مشخص کردن کاربرد هیدرید تیتانیوم آهن بعنوان واسطه ذخیره هیدروژنی است. با بهینه سازی ذخیره را به هر روشی انجام نمی دهیم. بلکه یک روش را انتخاب می کنیم که دقت آن به اثبات رشیده باشد.

به خاطر سادگی گرمای پسماند موتور نمی توان گرمای تجزیه ی هیدرید را فراهم کرد بلکه بوسیله ی غوطه ور کردن مخزن هیدریدی در آب تامین می شود.

آلیاژ $FeTi$ بوسیله ی روش بخش ۱ فعال می شود. چرخه های فعال سازی و هیدراته-دی هیدراته کردن یک ترکیب در رابطه با $FeTiH_{1/8}$ می توانند بدست آیند. در طول مرحله ی هیدریدی کردن مخزنها از هیدروژن در فشار ۶۰ تخلیه می شوند و بوسیله غوطه ور کردن حمام یخ خنک می شوند.

پس از هیدراته کردن به حمام یخ بوسیله ی آب داغ جایگزین می شود و مخازن به موتور با کنترل جریان فوری H_2 و دستگاه های نظارتی وصل می شوند. فشار تحویل هیدروژن حدود 25 psia تنظیم می شود و ظرفیت خنکی خوبی را فراهم می کند. فشار در موتور کمی کمتر از هواست و هیچ تنظیم هوا یا بارگیری زیادی نیاز نیست.

روغن زده شده با سوخت گازوئیل محفوظ می شود و بوسیله مخلوط سوخت گازی کشیده می شود مقدار کل هیدروژن در مخزن حدود 54 g بود که حدود 50 g آماده و بطور پیوسته موجود بود. در فشار تحویل 25 psia ، ماکزیمم سرعت جریان مناسب هیدروژن 40 stp/min بود. سرعتهای جریان بالاتر

ممکن بود ولی فقط می توانستند برای دوره های کوتاه در نظر گرفته شوند.

این مربوط می شود به سرعت گرمای انتقالی به مخزن. باید گفت که سرعت تکامل تدریجی هیدروان به ازای واحد وزن آلیاژ بدون شک بالاتر از مقداری است که در عمل برای قسم ذخیره ی هیدروژنی بزرگ باشد. با این وجود در صورت دلخواه یک سرعت موتوری که در بازه ی PRM ۴۰۰۰- ۱۰۰۰ قرار دارد بوسیله ی حقه کردن جریان H₂ تنظیم می شود. بار نیرو سنج از صفر تا H.P ۲ تغییر می کند .

هر چند کار گفته شده در بالا یک ماهیت کیفی دارد هیچ شکی وجود ندارد که هدف الزامی آن به خوبی درک می شود در حقیقت نتایج مربوط به برنامه جاه طلبانه هستند. هدف این برنامه طراحی و ساخت یک مخزن ذخیره ی هیدریدی با قابلیت ذخیره تحویل حداقل ۴/۵ kg هیدروژن است. مخزن بخشی از یک واحد راهنما خواهد بود که برای آزمایش امکان پذیر بودن ذخیره ی انرژی الکتریکی از طریق تولید، ذخیره و باز تبدیل هیدروژن است این کار با تولید هیدروژن به صورت الکتریکی و با استفاده از قدرت Peak-off ذخیره ی هیدروارن در هیدرید تیتانیوم آهن و در آخر تجزیه ی هیدرید برای تامین هیدروژن در سلول سوخت امکان پذیر است که قدرت را برای بارهای On -peak تامین می کند.

مخزن دارای قطر داخلی ۱۲ اینچ خواهد بود و طول آن ۶ است و حاوی ۴/۹ kg FeTi برای رسیدن به ماکزیم مقدار هیدروژن موجود حدود ۶/۸ kg است. این واحد دارای یک

مبدل گویای داخلی است که در آن آب داغ و سرد خواهد چرخید. هیدرید هر یک روز یک بار وارد چرخه ی کامل جذب - دفع خواهد شد جذب در فشار تقریبا 40 atm و با سرعت 141 lstp/min خواهد بود. در طول بخش دفع هیدروژن چرخه به سلول سوخت تحویل داده خواهد شد در 141 lstp/min که در فشار ۳ اتمسفر تنظیم می شود.

ذوب و آلیاژ سازی آلیاژهای جاذب هیدروژن

۵-۱- مقدمه

دو روش عمده برای تولید آلیاژهای تیتانیوم جاذب هیدروژن وجود دارد. این روشها عبارتند از:

۱- ذوب و آلیاژسازی در فاز مذاب و سپس خردایش محصول تا ابعاد نهایی

۲- آلیاژسازی مکانیکی.

همچنین عملیات حرارتی به عنوان عملیات تکمیلی به منظور بهبود خواص، تغییر ساختار نامطلوب ریختگی، حذف فازهای نامطلوب و ایجاد فازهایی با ساختار مطلوب روی آلیاژهای جاذب هیدروژن انجام می‌گیرد. در این بخش ابتدا به بررسی

روش ذوب و آلیاژسازی در فاز مذاب پرداخته می‌شود و در ادامه روش آلیاژ سازی مکانیکی مورد بررسی قرار خواهد گرفت و در پایان عملیات حرارتی آلیاژهای جاذب هیدروژن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۵-۲- آلیاژ سازی

استفاده از روش ذوب برای آلیاژ سازی تیتانیوم و متعاقب آن خردایش محصول بدست آمده به منظور تولید آلیاژهای جاذب هیدروژن، به دلایل تکنولوژیکی و اقتصادی حائز اهمیت است. تحقیقات نشان داده که آلیاژهای تهیه شده به روش ذوب (برای مثال از طریق کوره قوس الکتریکی تحت خلا) و سپس خردایش شمش حاصله، نسبت به آلیاژهای تهیه شده از روش آلیاژ سازی مکانیکی دارای ساختار کریستالی مطلوبتر و ظرفیت جذب هیدروژن بیشتری می‌باشند. [۱] این امر به سبب یکنواختی ترکیب شیمیایی محصول و تشکیل ساختار کریستالی BCC مطلوب برای جذب هیدروژن در آلیاژ سازی از روش ذوب است. همچنین وجود اعوجاج های شبکه و تشکیل فازهای لاه[°] در روش آلیاژسازی مکانیکی برای جذب هیدروژن مطلوب نمی‌باشد. بدین

[°] Lave phase

سبب بررسی روشهای مختلف ذوب و آلیاژسازی در فاز مذاب و ارزیابی نقاط ضعف و قوت هر روش ضروری است.

به منظور ذوب و تهیه آلیاژهای بر پایه تیتانیوم، روشهای رایج برای ذوب فلزات فعال مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این روشها از یک محیط با اتمسفر کنترل شده (معمولاً خلا تا فشار معین و یا گازهای خنثی) استفاده می‌گردد. [۲-۳] به سبب دمای نسبتاً بالای ذوب تیتانیوم (1660°C) و همچنین واکنش پذیری بالای آن با برخی اکسیدهای پایدار و مواد دیرگداز رایج، معمولاً انتخاب یک ماده به عنوان بوته بسیار مشکل است و معمولاً ذوب تیتانیوم و آلیاژهای آن در یک محفظه مسی آبگرد که به عنوان بوته (و در برخی موارد نیز به عنوان قالب) عمل می‌نماید، انجام می‌گیرد. عمده روشهای مورد استفاده برای ذوب و آلیاژسازی تیتانیوم عبارتند از:

- ذوب مجدد با قوس الکتریکی تحت خلاء ($\text{VAR}^{\text{٦}}$)
- ذوب القائی تحت خلاء ($\text{VIM}^{\text{٧}}$)
- ذوب با پرتو الکترونی در محفظه سرد ($\text{EBCHR}^{\text{٨}}$)

^٦ Vacuum Arc Remelting

^٧ Vacuum induction melting

^٨ Electron Beam Cold hearth refining

• ذوب با قوس پلاسما (PA^۹)

در میان روشهای اشاره شده، روش نخست (VAR) معمولاً برای تهیه تجاری شمشهای تیتانیوم خالص و همچنین آلیاژهای بر پایه تیتانیوم کاربرد بیشتری دارند. [۳] گزارشهایی نیز مبنی بر استفاده تجاری از روش EBCHR برای تولید آلیاژهای تیتانیوم وجود دارد. لیکن روشهای دیگر به سبب محدودیتهای تکنیکی (از جمله حجم تولید) و در مواردی به دلایل اقتصادی برای مصارف آزمایشگاهی استفاده میشود. با این وجود هر کدام از روشهای اشاره شده دارای ویژگیهای خاصی است که مشخصه‌های ویژه‌ای به محصول نهایی می‌بخشد و در بخشهای مورد بحث به آنها اشاره خواهد شد. [۳]

۵-۳- واکنشهای مذاب تیتانیوم با محیط*

تیتانیوم و عناصر آلیاژی مورد استفاده برای تولید آلیاژهای جاذب هیدروژن نظیر آهن، عناصری بسیار فعال می‌باشند و تمایل زیادی به واکنش با اکسیژن، نیتروژن و کربن

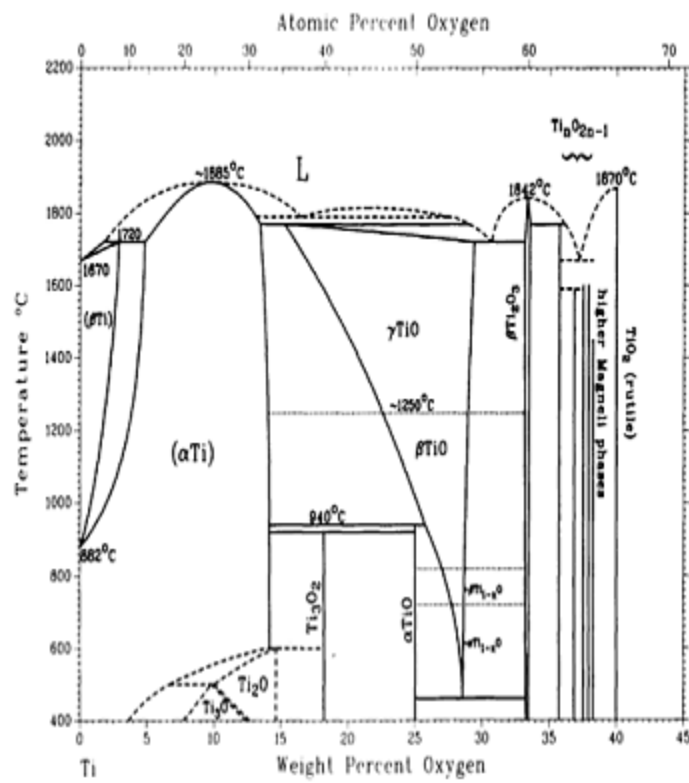
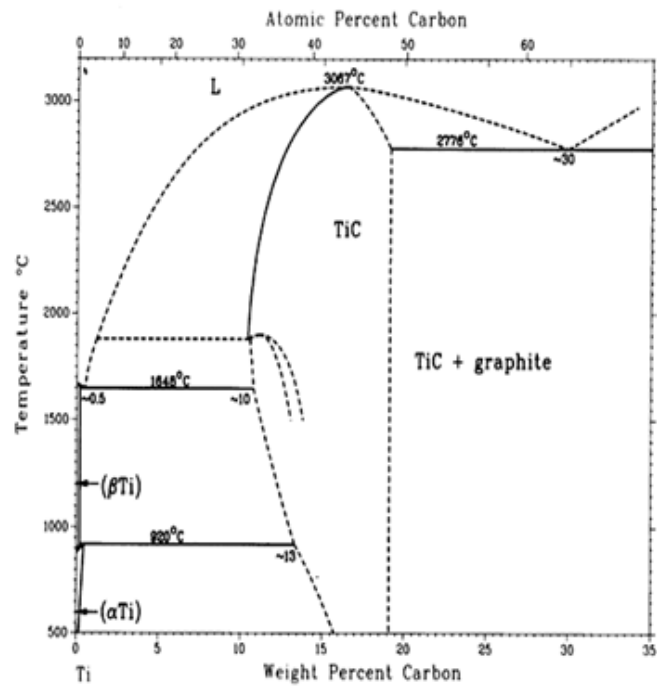
^۹ Plasma Arc

*منظور از محیط در اینجا بوتله، قالب و اتمسفر گازی در تماس با مذاب تیتانیوم است.

و تشکیل ترکیبات بین نشین، اکسیدها و اکسی نتریدها دارند. در شکل ۶-۱ نمودار تعادلی کربن-تیتانیم، و اکسیژن-تیتانیم ارائه شده است. این عناصر در ترکیب شیمیایی آلیاژهای جاذب هیدروژن Ti حضور دارند.

همانگونه که در تصاویر ارائه شده است، ترکیبات بین نشین متنوعی در سیستم‌های آلیاژی مذکور تشکیل می‌گردد که بی تردید به عنوان آلودگی و بر هم زننده ترکیب شیمیایی آلیاژها محسوب می‌شوند.

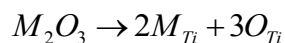
بنابراین یکی از مهمترین آلودگی‌های موجود در آلیاژهای Ti عنصر کربن می‌باشد که می‌بایست در فرایندهای ذوب و ریخته‌گری از ورود آن به مذاب جلوگیری کرد.



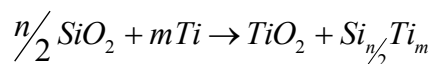
شکل-۱: نمودار فازی دوتایی الف) Ti-C (ب) Ti-O [۴]

بسیاری از مواد دیرگذار اکسیدی پایدار نظیر زیرکونیا، کلسیا و آلومینا در تماس با تیتاتیوم مذاب واکنش داده و یک لایه از اکسید تیتانیم و یا ترکیبات بین فلزی تیتانیم وجود می‌آید. واکنش میان تیتانیم و اکسیدها در دو گروه عمده دسته بندی می‌شوند:

۱- انحلال ساده: اکسید در مذاب تیتانیوم حل می‌شود. فلز حل شده در تیتانیم حین انجماد به صورت یک فاز مجزا منجمد می‌شود.



۲- تشکیل لایه اکسیدی و ترکیبات بین فلزی حاوی تیتانیم در واکنش با دیر گدازهای اکسیدی با پایداری کمتر در برابر تیتانیم



مواد دیرگداز اکسیدی سه تایی و بیشتر همچنین موجب تغییر ترکیب شیمیایی آلیاژ خواهند شد. [۵] این پدیده‌ها حین استفاده از بوته نامناسب رخ خواهد داد. البته به سبب کم بودن مقدار گرمای نهان گداز تیتانیم، و سرعت بالای انجماد

در برخورد مذاب با دیواره قالب مورد استفاده برای ریخته-گری، واکنشهای یاد شده در بالا معمولاً در تماس با دیواره قالب به تعادل نمی‌رسند و لایه واکنشی بوجود آمده از واکنشهای بیشتر جلوگیری می‌نماید. لیکن در این حالت نیز سطح نمونه نهایی دارای آلودگی است که برای فرآیندهای بعدی باید زدوده شود.

تحقیقات وسیع وبر^{۱۱} و همکارانش بر روی واکنش های میان مواد قالب و مذاب تیتانیوم نشان داد که زیرکونیای دارای نقص اکسیژن می‌تواند به عنوان یک ماده دیر گداز مناسب برای تهیه بوته ذوب تیتانیوم باشد. است وود^{۱۱} و کریهد^{۱۲} نیز در مطالعات خود بر روی مواد دیر گداز مختلف و فلزات با نقطه ذوب بالا به این نتیجه رسیدند که به احتمال زیاد به جز زیرکونیا، سایر دیرگدازها و فلزات با تیتانیوم واکنش می‌دهند. گارفینکل^{۱۳} و دیویس^{۱۴} نیز در مطالعات خود به این نتیجه دست یافتند که CeS یک ماده بسیار پایدار در برابر

^{۱۱} Weber

^{۱۱} Eastwood

^{۱۲} Craighead

^{۱۳} Granfinkle

^{۱۴} Davis

تیتانیوم مذاب است؛ ولی موجب آلودگی مذاب با گوگرد می‌شود. تحقیقات متعددی نیز از دیدگاه ترمودینامیکی بر روی دیرگدازهای دو تایی و سه تایی صورت گرفته است که نتایج آنها حاکی از این امر است که انرژی آزاد تشکیل کاربیدها، اکسیدها و نیتريد های تیتانیوم در بسیاری از موارد کمتر از سایر مواد است. این مساله نشان دهنده پایداری بیشتر ترکیبات تیتانیوم دار در مقایسه با سایر دیرگدازها است. در نتیجه می‌توان گفت که تقریباً هیچ ماده‌ای بطور کامل نسبت به تیتانیوم مذاب خنثی نیست و تنها گروهی از مواد واکنشهای کمتری را با مذاب تیتانیوم دارند.[۵]

با توجه به مطالب ارائه شده در بالا می‌توان راهکار استفاده از یک ماده دیرگداز ارزان قیمت به عنوان پشت بند برای قالب و استفاده از یک پوشش مقاوم در برابر مذاب تیتانیوم را ارائه نمود. با ایجاد سرعت بالای انجماد، میزان واکنش پوشش قالب با مذاب تیتانیوم کاهش چشمگیری می‌یابد. لیکن این ایده در مورد مواد مورد استفاده در بوتله عملی نیست. چرا که مذاب مدت زمان زیادی در تماس با مواد بوتله قرار دارد و نمی‌توان از پوشش برای حفاظت تماس مذاب با قالب بهره برد.

در جدول ۵-۱ به برخی از مواد مناسب برای تهیه بوته و قالب ذوب تیتانیوم اشاره شده است. این مواد فعالیت کمتری را در تماس با تیتانیوم مذاب از خود نشان می‌دهند.

جدول ۵-۱: مواد کمتر واکنش دهنده با مذاب تیتانیوم [۵]

| | |
|----------------------|---|
| اکسیدها | $Y_2O_3, ThO, Gd_2O_3, CeO_2, La_2O_3, ZrO_2, Nd_2O_3$ $ZrO_2 + 5-10 \text{ wt\% CaO or } Y_2O_3$ $MgO, MgO.Al_2O_3.ZrO_2, Al_2Zr_2O_9$ $Al_2O_3 + 10 \text{ wt\% } Y_2O_3, BaZrO_3, MgZrO_3$ $CaZrO_3$ |
| فلوراید‌ها | CaF_2 |
| کاربیدها و نیتريد‌ها | $ZrC, NbC, B \xi C, BN, \text{Pyrolytic graphite}$ |
| فلزات | Mo, Ta, W |
| مواد پشتیبان | $Molochite, \text{Fused Silica}, SiC, \text{graphite}$ |

با استفاده از روابط ترمودینامیکی برای تشکیل اکسید تیتانیوم در حالت مذاب، فشار جزئی اکسیژن لازم برای جلوگیری از اکسیداسیون مذاب در دمای ۱۷۰۰ درجه سانتیگراد در حدود 10^{-6} Pa یا 10^{-7} mbar است. برای دستیابی به این فشار پایین اکسیژن در اتمسفر کوره به خلای در

حدود $10^{-7} \times 5$ میلی‌بار نیاز است. لیکن در عمل معمولاً چنین فشاری اعمال نمی‌شود و فشار کوره در حدود 10^{-4} میلی‌حفظ می‌گردد. برای کاستن از این خلا در محفظه کوره می‌توان گاز آرگون با خلوص بالا تا فشار ۸۰۰ میلی‌بار استفاده کرد و ذوب آلیاژ را تحت اتمسفر گاز خنثی آرگون انجام داد. معمولاً کوره سه مرتبه تا فشار 10^{-4} میلی‌بار تخلیه شده و سپس با آرگون با خلوص بالا شستشو می‌شود و در نهایت تحت گاز آرگون با فشار ۸۰۰ میلی‌بار ذوب صورت می‌گیرد. [۶] به سبب کاربرد بیشتر روش VAR برای تولید آلیاژهای تیتانیوم، در ابتدا به بررسی این روش برای ذوب تیتانیوم و آلیاژهای آن پرداخته شده است.

۵-۴- ذوب و آلیاژسازی به روش VAR

روش ذوب توسط قوس الکتریکی (Arc melting) از اوایل قرن بیستم بطور گسترده ای برای ذوب فلزاتی نظیر آلومینیوم و آلیاژهای فلزات فعال نظیر تیتانیوم، زیرکونیم و فولادهای آلیاژی در محیط خلا (VAR) بکار می‌رود. کوره های VAR به عنوان کوره‌های ذوب، کوره‌های نگهدارنده، کوره‌های تصفیه و کوره‌های ذوب مجدد (Remelting) برای

همگن سازی ترکیب شیمیایی شمشها و از بین بردن جدایشها استفاده می‌شوند. با توجه به نوع الکتروود مورد استفاده در فرآیند تولید قوس، دو روش ذوب برای فرآیند کاری کوره VAR در نظر گرفته می‌شود:

۱- ذوب با الکتروود های غیر مصرفی (معمولاً الکتروود های کربنی و تنگستنی)

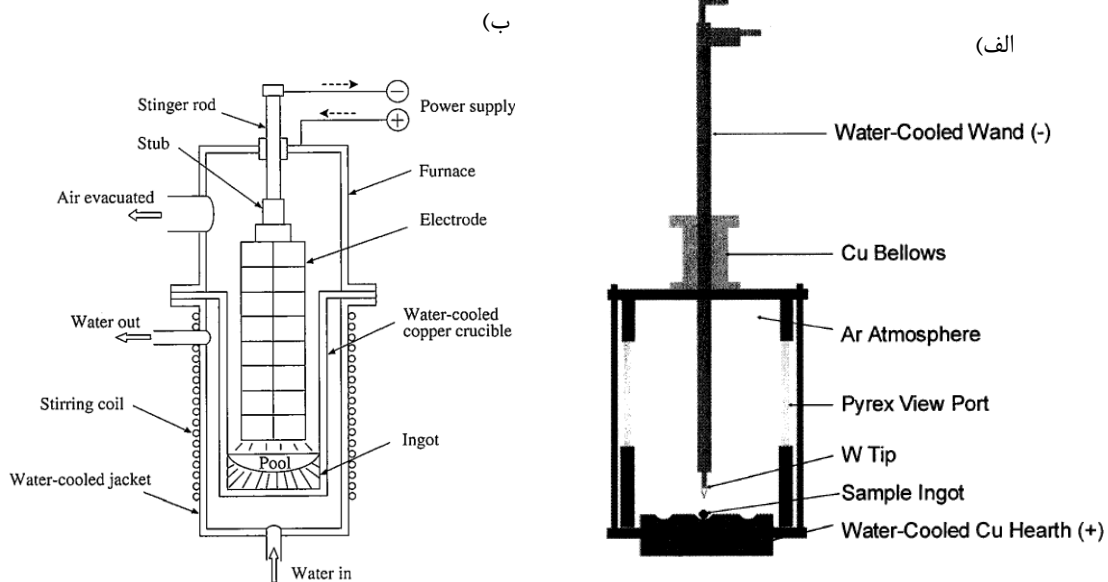
۲- ذوب با الکتروود های مصرفی (تهیه شده از مواد شارژ).
ذوب تیتانیوم در کوره VAR توسط حرارت ایجاد شده ناشی از قوس الکتریکی میان یک الکتروود مصرف شونده و گاهی با استفاده از یک الکتروود تنگستنی غیر مصرفی به عنوان آند و دیواره پایینی یک محفظه (که معمولاً یک قالب مسی با دیواره آبگرد می‌باشد) به عنوان کاتد صورت می‌گیرد. مذاب بوجود آمده ناشی از ذوب پیوسته الکتروود مصرفی و یا مواد شارژ موجود در محفظه مسی آبگرد (کاتد) توسط حرارت قوس الکتریکی، در قالب مسی تبدیل به شمش جدید می‌گردد. به منظور جلوگیری از ذوب محفظه مس کاتد، سیستم آبگرد باید به نحو مطلوبی عمل نماید. در غیر این صورت در تماس قوس با کاتد مسی، ذوب موضعی بوجود می‌آید. [۱]

به سبب گرادیان حرارتی زیاد میان قسمت بالایی شمش (منطقه قوس) و کف و دیواره‌های آبگرد قالب، انجماد جهت دار در سراسر شمش بوجود می‌آید. لیکن در مقایسه با روشهای معمول انجماد جهت دار، عیوبی نظیر نقاط سفید، و یا جدایشهای حلقوی (همانند حلقه‌های مقطع برش درخت) در شمش پدید می‌آید. جدایشهای حلقوی ناشی از انحرافات در سرعت ذوب شمش و عدم کنترل مناسب نرخ ذوب حاصل می‌شود. لیکن با کنترل کامپیوتری نرخ حرارت ورودی این عیب تا حدودی مرتفع می‌شود. وجود لکه‌های سفید در شمشهای بدست آمده از روش VAR به دلایل زیر احتمال وقوع می‌یابند:

- ۱ - باقیمانده دندریتهای ذوب نشده الکتروود مصرفی
- ۲ - قسمتهایی از تاج الکتروود که در مذاب فرو می‌رود و در نتیجه ذوب نشده باقی می‌ماند.
- ۳ - پوسته‌هایی از شمش که به منطقه انجمادی وارد می‌شوند.

این عیوب با کنترل مواردی نظیر استفاده از بالاترین نرخ ذوب ممکن، استفاده از طول قوس کوتاه به منظور کاهش اندازه تاج بوجود آمده در راس الکتروود مصرفی و

استفاده از پارامترهای مناسب برای مذبح قدرت کوره مرتفع خواهد شد. در شکل ۶-۲ شماتیکی از یک کوره VAR با الکتروود مصرفی و کوره ای با الکتروود غیر مصرفی تنگستنی ارائه شده است. [۱]



شکل-۲: شماتیکی از کوره VAR (الف) با الکتروود تنگستنی (ب) با

الکتروود مصرفی [۶ و ۳]

ذوب به روش VAR به عنوان یک روش نسبتاً ارزان و ساده با تجهیزات کمتر نسبت به سایر روشهای ذوب برای آلیاژهای تیتانیوم شناخته می‌شود و بدین سبب به عنوان اولین گزینه برای ذوب و تهیه آلیاژهای تیتانیم در دنیا محسوب می‌گردد. لیکن در این روش به سبب نرخ بالای گرمایش و گرادیان های شدید حرارتی، تفاوت در ریز ساختار انجمادی نمونه نهایی وجود دارد که باعث تاثیر بر روی خواص مرتبط با ریز ساختار می‌گردد. [۳]

۵-۴-۱- آماده سازی مواد اولیه و افزودن مواد شارژ در روش

VAR

در مقیاس صنعتی برای ذوب آلیاژ به این روش، مواد اولیه از قبیل تیتانیوم اسفنجی، قراضه‌های تیتانیومی، مواد افزودنی و آمیژان‌ها به مقدار مورد نیاز توزین شده و در ادامه به وسیله پرس به صورت قطعات فشرده کوچک (Briquette) در می‌آید. قطعات فشرده توسط جوش به هم

متصل شده و به صورت یک الکتروود مصرفی تبدیل می‌گردد و در کوره VAR ذوب می‌شود. به منظور یکنواختی ترکیب شیمیایی، شمش بدست آمده دو یا سه بار مجدداً در کوره VAR ذوب می‌گردد. کنترل همگنی قطعات فشرده پیش از ذوب و همچنین کنترل عمق حوضچه مذاب باعث کاهش میزان جدایشهای میکروسکوپی و ماکروسکوپی می‌شود. در روش استفاده از الکتروود تنگستی، پس از زدودن آلودگیها از روی شمش تیتانیوم و سایر افزودنی‌ها، مواد شارژ درون محفظه‌ای (یک حفره) که در دیواره مسی کوره طراحی شده است قرار داده می‌شود و به سبب قوس الکتریکی بوجود آمده میان آند و کاتد، ذوب مواد شارژ صورت می‌گیرد. نمونه برای همگنی بیشتر ترکیب، برگردانده شده و چند مرتبه ذوب مجدد می‌گردد.

به منظور جلوگیری از ورود آلودگی‌های احتمالی توسط مواد شارژ، تا حد امکان باید از مواد با خلوص بالاتر استفاده شود. آلودگی‌های همراه مواد شارژ عمدتاً شامل اکسیژن، کربن و برخی عناصر واسطه است. معمولاً تیتانیوم با خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد و کرم و وانادیم با خلوص بیش از ۹۹/۹ درصد مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۶]

برای تولید آلیاژ Ti-Cr-V می‌توان از فرووانادیم نیز استفاده کرد. فرووانادیم از وانادیم خالص ارزانتر است.

در روشهای آزمایشگاهی میزان دقت نهایی محصول بستگی به وزن مواد شارژ دارد. اگر این میزان خیلی کم انتخاب گردد، دقت توزین نمونه کاهش می‌یابد و در نتیجه شمش نهایی از ترکیب مورد نظر دور خواهد بود. اگر وزن مواد شارژ زیاد انتخاب گردد، آنگاه به سبب اختلاط نامطلوب در فرآیند VAR همگنی ترکیب در تمام نمونه حاصل نخواهد شد. بدین منظور معمولاً سعی می‌شود تا ابتدا نمونه‌هایی با وزن چند گرم (گزارش‌ها حدود ۱ گرم را مناسب دانسته‌اند) از مواد شارژ توزین شده و ذوب می‌گردد. در صورت نیاز به مقادیر بیشتر از آلیاژ، واحدهای چند گرمی ذوب شده به مقدار مورد نیاز مجدداً ذوب می‌شوند تا شمش به وزن مورد نظر حاصل گردد. در صورتی که نیاز به نمونه‌هایی با وزن کمتر از شمشهای کوچک باشد، مقادیر مورد نظر از شمش جدا می‌شود. بدین ترتیب همگنی مناسبی در نمونه با دقت مناسب بدست می‌آید. [۶]

۵-۴-۲- میزان خلا مورد استفاده

مطابق موارد ارائه در بخش ۱-۱ میزان خلا مورد استفاده برای ذوب در روش VAR ، 10^{-4} میلی بار در نظر گرفته می-شود. به منظور حصول اطمینان از خروج کامل اکسیژن و نیتروژن به میزان کافی از محفظه خلا، سه مرتبه گاز آرگون با خلوص بسیار بالا (برای مثال ۹۹/۹۹۹) به محفظه وارد و از آن تخلیه می-شود (برای حذف ناخالصیهای موجود در آرگون نظیر اکسیژن، دیواکسید کربن و بخار آب، ادوات و تجهیزات جانبی وجود دارد). در انتها برای عملیات ذوب، کوره تا فشار حدود ۸۰۰ میلی بار از آرگون با خلوص بالا پر می-شود. حضور گاز آرگون خالص با فشار اشاره شده سبب کاهش میزان تبخیر عناصر آلیاژی در فشار کم کاری کوره می-شود. [۶]

در روشهای آزمایشگاهی برای اطمینان بیشتر از عدم وجود اکسیژن در محفظه خلا پیش از شروع عملیات ذوب آلیاژ ، مخلوطی از Ti/Zr در یک قسمت از جداره مسی کوره قرار داده شده و با استفاده از قوس ذوب می-گردد. علت استفاده از این مخلوط در محیط خلا عبارت است از:

۱ - جمع کردن اکسیژن باقی مانده در محفظه به سبب واکنش با مخلوط مذاب Ti/Zr

۲ - حصول اطمینان از عدم نشتی سیستم آب بندی محفظه خلا.

در اثر وجود اکسیژن در محیط یک لایه اکسیدی زرد رنگ و یا آبی رنگ بر روی مخلوط یاد شده پس از ذوب تشکیل می‌شود که نشان دهنده نشتی در سیستم آب بندی است. [۶]

۵-۴-۳- اثر تعداد ذوب مجدد بر خواص هیدروژنی

پیشینه حرارتی یک آلیاژ جاذب هیدروژن بر روی خواص هیدروژنی آن تاثیر گذار است. از آنجا که اختلاط مناسبی در آلیاژسازی به روش VAR بوجود نمی‌آید، شمشهای تهیه شده از مواد اولیه، باید به گونه‌ای همگن سازی شوند. یکی از روشها قرار دادن نمونه در دماهای بالا و انجام عملیات آنیل انحلالی است. این فرآیند تنها قادر به حذف جدایشهای میکروسکوپی می‌باشد. در روش دیگر برای افزایش بازدهی همگن سازی و همچنین حذف جدایشهای ماکروسکوپی موجود در شمش، نمونه چندین بار مجدداً ذوب می‌شوند. این فرآیند معمولاً ۳ تا ۵ مرتبه انجام می‌شود و هر بار

نمونه نسبت به حالت قبلی چرخانده می‌شود تا در وضعیت جدیدی برای ذوب شدن قرار گیرد. این عمل باعث می‌شود تا حدود زیادی ترکیب شمش یکنواخت گردد و خواص به صورت همگن بوجود آید. هرچند گزارشی از بررسی اثر تعداد ذوب مجدد بر خواص هیدروژنی وجود ندارد لیکن در مراجع به ذوب مجدد شمش بین ۳ تا ۵ مرتبه تاکید شده است. حین ذوب مجدد آلیاژ نیز توجه به وجود خلا در سیستم بسیار حائز اهمیت است. در صورت عدم رعایت این مساله، افزایش میزان ذوب مجدد سبب افزایش میزان آلودگی ها به خصوص فیلم‌های اکسیدی در ماده می‌گردد. حضور این فیلم‌های اکسیدی در شرایطی می‌تواند سبب جلوگیری از جذب هیدروژن در سطح ماده شود.

ه-۴-۴- آخال‌های موجود در شمش تهیه شده به روش VAR

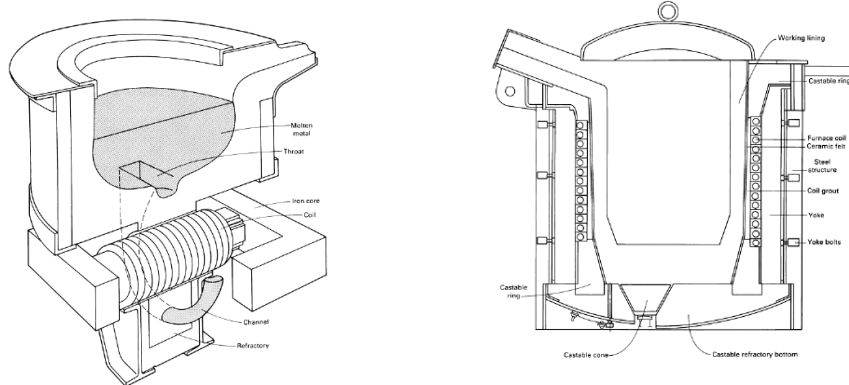
دو نوع آخال عمده در ذوب به روش VAR در آلیاژهای تیتانیوم بوجود می‌آید. یک دسته آخال‌های با دانسیته بالا نظیر آخال‌های حاوی تنگستن که دارای نقطه ذوب بالای ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد و دسته دیگر آخال‌های با

دانسیتته پایین نظیر آخالهای نیتریدی و اکسیدی تیتانیوم. تنگستن معمولاً از ابزارهای تراش الماسه مورد استفاده برای ماشینکاری و یا از طریق آلودگی‌های موجود بر روی مواد شارژ و الکتروود تنگستنی در روش الکتروود غیر مصرفی وارد مذاب می‌گردد. نیتروژن نیز به سبب نشتی احتمالی سیستم خلا وارد سیستم می‌گردد. حضور آخالهای ترد در ریزساختار آلیاژهای کارپذیر سبب شکست خواهد شد. حضور لایه های اکسیدی نیز سبب کاهش در میزان جذب هیدروژن از سطح می‌گردد. البته این لایه های اکسیدی عموماً در مرحله خردایش نمونه تشکیل می‌شوند. برای از بین بردن این فیلم‌های اکسیدی و فعال سازی سطح به منظور جذب هیدروژن، نمونه پودر شده تحت حرارت و فشار بالای هیدروژن قرار داده می‌شود. [۳]

۵-۵- ذوب و آلیاژسازی به روش VIM

کوره های القایی در تولید آلیاژ های آهنی و غیر آهنی از اهمیت ویژه ای برخوردارند. علت این اهمیت توانایی کنترل متالورژیکی فرآیند ذوب و همچنین کم بودن آلودگی مذاب در فرآیند ذوب است. در گذشته کوره های القایی با

فرکانس های پایین ۶۰ Hz کار می کردند و در نتیجه بازدهی و توان مناسبی نداشتند. اما با پیشرفت علم الکترونیک کوره های القایی که با فرکانسهای متوسط (۵۰۰۰ تا ۷۰) کار می کنند توان بالایی را به همراه بازدهی مناسب بوجود آورده اند. استفاده از فرکانسهای متوسط دارای این مزیت است که توان کوره بدون افزایش در ابعاد آن بالا می رود. از سویی از اتلاف حرارت زیادی که به علت افزایش ابعاد کوره هدر می رود، جلوگیری می شود؛ و در نهایت به اختلاط مناسبی در مذاب به علت تلاطم موجود خواهیم رسید. دو نوع کوره القایی بدون هسته و با هسته وجود دارد که در شکل ۳-۶ نمایش داده شده است. [۱]

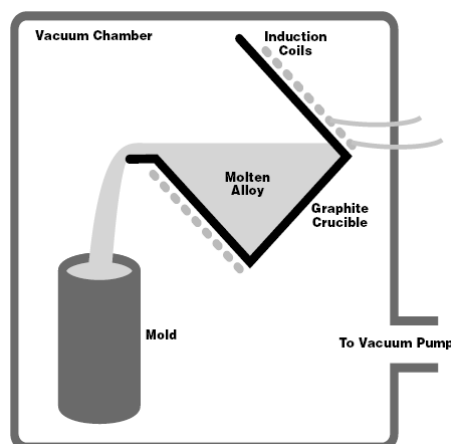


شکل-۳: کوره القایی بدون هسته (سمت راست) و

شکل-۶: کوره القایی با هسته (سمت چپ)

در نوع بدون هسته، کوره برای شروع کار نیاز به مقداری شارژ دارد و در واقع بدون وجود شارژ در کوره، گرمایی بوجود نمی‌آید. یکی از موارد حائز اهمیت در مورد کوره-های القایی، وجود اختلاط در مذاب به سبب وجود میدانهای القایی مغناطیسی است. این پدیده سبب همگنی ترکیب شیمیایی آلیاژ می‌شود (معمولاً به سبب اختلاف در دمای ذوب و دانسیته عناصر آلیاژی گاهی تمایل به جدایش می‌یابند). برای تهیه آلیاژهایی که در آنها فلزات فعالی نظیر تیتانیوم نقش دارند اتمسفر کوره‌های القایی قابل کنترل بوده و توانایی استفاده از این کوره در یک محیط خلا نیز وجود دارد. با استفاده از این کوره‌ها در محیط خلا، متد ذوب القایی تحت خلا (VIM) بوجود می‌آید. بدین منظور کوره و قالب مورد استفاده برای ریخته‌گری در یک محفظه با فشار مشخصی از خلا و یا فشار معینی از یک گاز خنثی قرار می‌گیرد. در این کوره با اعمال خلا مناسب عناصر گازی مضر برای آلیاژ سازی نظیر اکسیژن از محیط خارج می‌شوند. همچنین به سبب وجود خلا با فشار کم، گازهای محلول در مذاب نیز از آن خارج می‌گردد و در نهایت شمش حاصله دارای کمترین میزان گاز خواهد بود.

شماتیکی از چگونگی کارکرد این کوره در شکل ۶-۴ ارائه شده است.



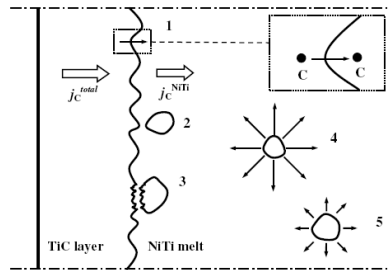
شکل ۶-۴: شماتیک روش ذوب القایی تحت خلا [۱]

برای تهیه مذاب در کوره‌های القایی تحت خلا، مواد شارژ درون یک بوتله قرار داده می‌شوند و بوتله در میان یک کویل مسی آبگرد کوره قرار داده می‌شود. منشا آلودگی‌های احتمالی در این روش عبارت است از:

- اتمسفر کوره (در صورت اعمال خلا نا مناسب)
- بوتله (در صورت عدم انتخاب بوتله مناسب)
- آلودگی‌ها و ناخالصی‌های همراه شارژ

۵-۵-۱- بوتله ذوب در روش VIM

یک عامل بسیار مهم در ذوب و تهیه آلیاژهای تیتانیوم در روش VIM، جنس بوتله مورد استفاده برای فرآیند است. معمولاً در روش ذوب القایی برای ذوب آلیاژهای رایج، از بوتله های گرافیتی، آلومینایی و یا سایر مواد سرامیکی استفاده می‌گردد. لیکن با توجه به تمایل شدید تیتانیوم برای واکنش با کربن و اکسیدهای سرامیکی، استفاده از این بوتله های برای ذوب آلیاژهای تیتانیوم دشوار است. با توجه به موارد ارائه شده در بخش ۵-۱ می‌توان از مواد مناسب اشاره شده در جدول ۵-۱ به منظور تهیه بوتله و قالب بهره برد. لیکن اجتناب از آلودگی ناشی از بوتله چندان ساده نخواهد بود. برای مثال در یک تحقیق اثر تماس مذاب تیتانیوم با بوتله گرافیتی مورد بررسی قرار گرفته است. در اثر تماس مذاب با دیواره بوتله کاربید تیتانیوم، TIC، تشکیل می‌شود. این پدیده حتی در مورد ذوب آلیاژهای نیکل-تیتانیوم حاوی ۰.۵٪ وزنی تیتانیوم نیز رخ می‌دهد. در این مورد کاربید تیتانیوم تشکیل شده از دیواره بوتله گرافیتی به درون مذاب راه می‌یابد (شکل ۵-۵).



شکل-۵: شکل شماتیک واکنش مذاب با بوته و ورود TiC به درون مذاب]

در این صورت استفاده از بوته گرافیتی برای تهیه آلیاژ حاوی عناصر کاربید زایی همچون تیتانیوم، وانادیم و کرم چندان مناسب نیست. لیکن با توجه به سرعت بالای انتقال حرارت توسط گرافیت، از آن می‌توان برای تهیه قالب ریخته‌گری بهره برد. در این صورت به سبب انجماد سریع بوجود آمده در دیواره قالب، تنها لایه نازکی از کاربیدها تشکیل می‌گردد و باقی مذاب از واکنش با قالب در مدت زمان کوتاه انجماد مصون می‌ماند.

با توجه به این موارد هرچند روش VIM روش بسیار مناسب و با بازدهی بالا برای دستیابی به آلیاژی با ترکیب

همگن است، ولی به سبب آلودگی‌های اجتناب ناپذیر برای فلزات فعال نظیر آلیاژهای Ti حاوی V و Cr در تماس با بوتۀ ذوب، چندان مطلوب نیست. با توجه به موارد ارائه شده در منابع مطالعاتی استفاده از روش ذوب القایی تحت خلا به صورت شناور^{۱۵} برای کاربرد های آزمایشگاهی در مقیاس کوچک (در حد چند گرم مذاب) مقدور و روش مناسبی است که در آن تماس مذاب و بوتۀ به حداقل می‌رسد و آلودگی کاهش می‌یابد. در ادامه به ارائه این روش پرداخته می‌شود.

۵-۲-۵-۵- ذوب القایی شناور

مواد دیا مغناطیس هنگام قرار گرفتن در میدانهای مغناطیسی خاصیت دفع میدان از خود نشان می‌دهند. هنگامی که این نیروهای مغناطیسی وارده در جهت خلاف نیروی جاذبه عمل نمایند و تعادل میان نیروها بوجود آید، جسم دیامغناطیس به صورت شناور^{۱۶} باقی خواهد ماند. در این وضعیت این امکان فراهم می‌شود که یک نمونه بدون قرار گرفتن در یک ظرف مشخص (برای

^{۱۵} Levitation vacuum induction melting

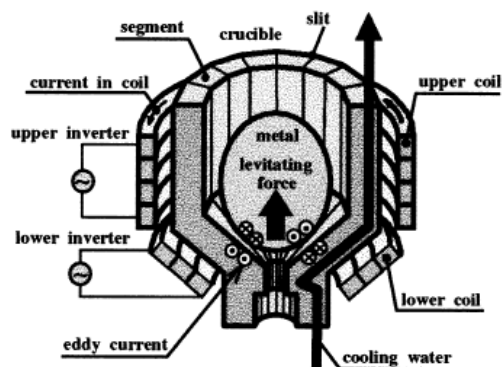
^{۱۶} Levitated

مثال یک بوته ذوب) ذوب گردد. کوره دارای دو کوئل مسی است که یکی در قسمت پایینی قرار گرفته و با فرکانس های کم کار می‌کند. وظیفه این سیم پیچ، ایجاد میدان مغناطیسی برای شناور سازی مذاب است. کوئل مسی دیگر به منظور ذوب آلیاژ استفاده می‌شود و با فرکانس بالا کار می‌کند. بدین سبب با اعمال یک میدان القایی مناسب می‌توان نمونه ای را همانند آنچه در ذوب القایی رخ می‌دهد، ذوب نمود. گزارش شده است که به سبب محدودیت نیروهای وارده از سوی میدان مغناطیسی برای غلبه بر جاذبه، نمونه در این روش دارای محدودیت وزنی است. اما امروزه کوره‌هایی با ظرفیت بیشتر (7000cm^3) برای این فرآیند طراحی شده است. در روشهای آزمایشگاهی معمولاً نمونه‌هایی با وزن ۵۰ گرم گزارش شده است. [۷ و ۸]

به علت عدم تماس نمونه مذاب با بوته، از ورود ناخالصی‌های احتمالی ناشی از واکنش مواد شارژ با بوته وجود ندارد. از دیگر مزایای این روش برای کاربردهای آزمایشگاهی، امکان جلوگیری از جوانه زنی غیر همگن از دیواره های قالب و بنابراین امکان تولید تحت تبرید های بالا است.

یک روش بسیار مطلوب که برای ذوب آلیاژهای تیتانیوم و سایر عناصر فعال گزارش شده است، روش ذوب القایی در حالت شناور

در بوتۀ سرد^{۱۷} (CCLM) است. در روش ذوب القایی شناور با بوتۀ سرد، بوتۀ از جنس مس خالص بدون اکسیژن و معمولاً به صورت چند تکه و آبگرد ساخته می‌شود. در واقع بوتۀ مسی آبگرد نقش قالب نهایی برای تهیه شمش را نیز ایفا می‌کند. از مولدهای با فرکانس بالا برای عملیات ذوب بهره برده می‌شود. تصویر شماتیکی از فرآیند ذوب القایی شناور در بوتۀ سرد در شکل ۶-۶ ارائه شده است. [۸]

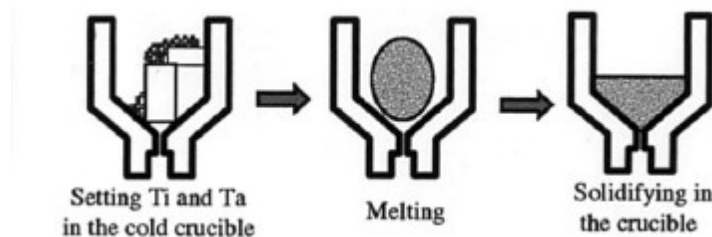


شکل ۶-۵: شمایی از فرآیند ذوب با روش CCLM [۸]

مواد شارژ به صورت شمش و یا پودر به درون بوتۀ شارژ شده و به سبب گرمای ایجاد شده ناشی از القای الکترومغناطیسی

^{۱۷} Cold Crucible Levitation Melting

ذوب صورت می‌گیرد. وجود نیروهای مغناطیسی نیز سبب اختلاط شدید نمونه مذاب شده و در نتیجه همگنی ترکیب شیمیایی محتمل تر است. همچنین به علت اختلاط مذاب حین انجماد، ساختار حاصل از روش Levitation در مقایسه با ریزساختار نمونه حاصل از روش VAR دندریتی نیست. شکل شماتیکی از مراحل متوالی شارژ، ذوب و انجماد در روش Levitation در شکل ۵-۷ ارائه شده است.



شکل ۵-۷: شمایی از مراحل متوالی شارژ مواد، ذوب و انجماد نهایی

آلیاژ در روش CCLM [۸]

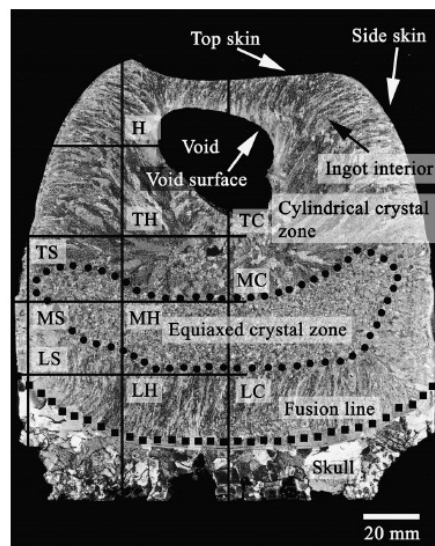
در مجموع موارد زیر را می‌توان از مهمترین مزایای استفاده از روش CCLM بیان نمود:

۱- ذوب و تهیه آلیاژها بدون ناخالصی و آلودگی به سبب عدم تماس مذاب و بوتله حین ذوب

۲ خوب آلیاژهای با دمای بالا

۳ دست یابی به همگنی ترکیب شیمیایی به سبب وجود اختلاط در میدان مغناطیسی.

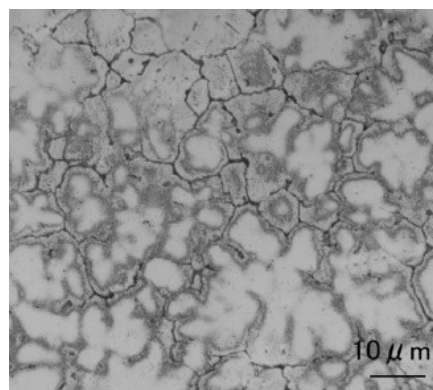
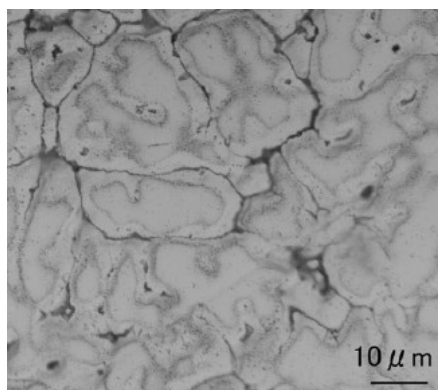
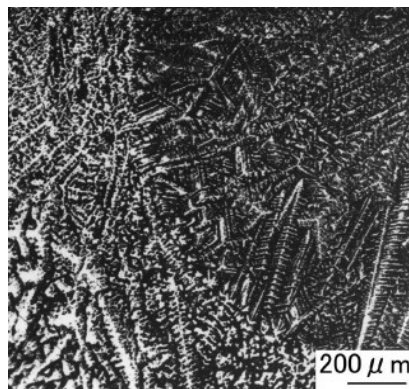
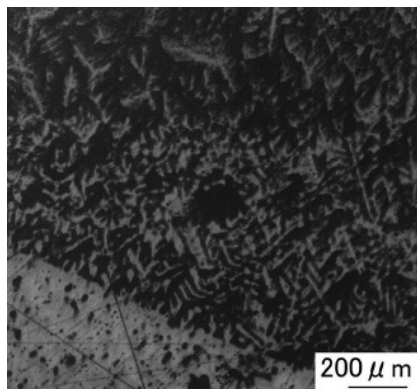
البته به منظور اطمینان از همگنی بیشتر ترکیب شیمیایی، معمولاً نمونه پس از انجماد تا ۲ مرتبه ذوب مجدد می‌گردد. این امر بالاخص در مورد آلیاژهای دارای عناصر با اختلاف دانسیته زیاد و با نقطه ذوب متفاوت، ضروری است. نمونه ای از ساختار انجمادی نمونه تهیه شده به روش Levitation در شکل ۸-۵ ارائه شده است. قسمت زیرین نمونه (Skull) در اثر سریع سرد شدن نمونه در برخورد با قسمت پایینی بوتله مسی بوجود آمده است. دو ناحیه با ساختار ستونی و ناحیه ای با ساختار هم محور نیز دیده می‌شود. [۹]



شکل-۸ : ساختار انجمادی نمونه تهیه شده به روش CCLM [۹]

۵-۶- اثر روش ذوب بر خواص هیدروژنی

پیشتر نیز اشاره شد که ریز ساختار آلیاژهای تهیه شده به روش ذوب القایی دارای ساختار هم محور و همگنی بیشتر در ترکیب شیمیایی هستند. در شکل ۵-۹ نمونه ای از ریزساختار نمونه های تهیه شده به روش VIM و VAR در قسمت سطح نمونه و مرکز نمونه ارائه شده است. دیده می شود که نمونه تهیه شده در روش VAR (بدون ذوب مجدد) دارای تفاوت فاحشی در قسمت سطح نمونه و مرکز نمونه است. لیکن نمونه تهیه شده به روش VIM دارای یکنواختی بیشتر در ریز ساختار انجمادی است. [۱۰]



شکل-۹ : تفاوت ریزساختار در سطح و مرکز نمونه . تصاویر بالا) روش

(VAR . تصاویر پایین)

روش VIM [۱۰]

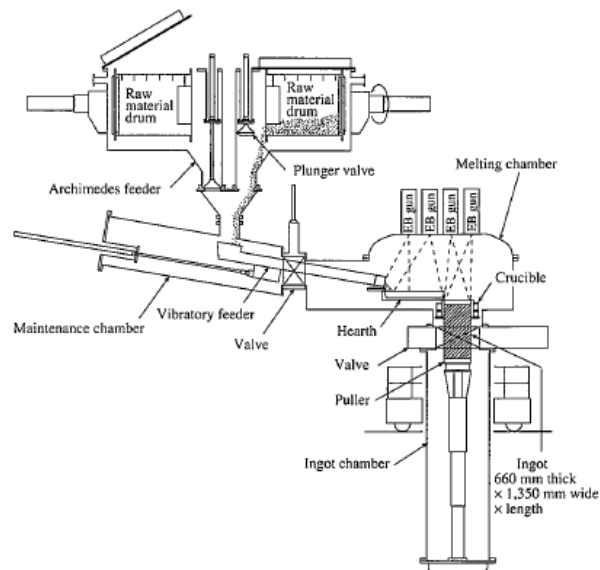
چندینی تفاوت‌هایی در نمونه ها سبب تفاوت در نمودار جذب
هیدروژن می‌گردد .

ه-۷- ذوب به روش EBCHR

روش ذوب توسط پرتو الکترونی در محفظه سرد (EBCHR) به منظور ذوب و تصفیه آلیاژهای تیتانیوم، نایوبیوم، مولیبدن و امثال آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند امروزه به صورت تجاری برای تهیه آلیاژهای تیتانیوم و سوپر آلیاژها استفاده می‌شود. تولید حرارت لازم برای ذوب توسط انرژی پرتو الکترونی صورت می‌گیرد. به سبب نیاز به کنترل مشخصه پرتو الکترونی خلا با فشار بسیار کم نیاز است. این مساله به عنوان یک نقطه ضعف برای این روش مطرح است. به منظور انجام عملیات ذوب، مواد شارژ درون یک محفظه مسی آبگرد (Cold Hearth) قرار داده می‌شود و پرتو الکترونی به روی آن تابانیده می‌شود. در محل تماس مذاب با محفظه مسی آبگرد، یک لایه نازک منجمد شده (Skull) بوجود می‌آید و مذاب روی آن به درون یک قالب مناسب هدایت می‌گردد. نسبت به روش VAR این روش دارای مزایای زیر است:

- ۱ تهیه الکتروود برای ذوب از مواد شارژ وجود ندارد.
- ۲ خروج آخالهای با دانسیته بالا و دانسیته پایین مطلوب تر است.
- ۳ قابلیت تولید شمش به شکل چهارگوش وجود دارد.

البته به سبب وجود فشار بسیار کم خلا، تبخیر عناصر آلیاژی نسبت به روشهای دیگر ذوب وجود دارد. شمایی از این فرآیند در شکل ۵-۱۱ ارائه شده است. [۳]

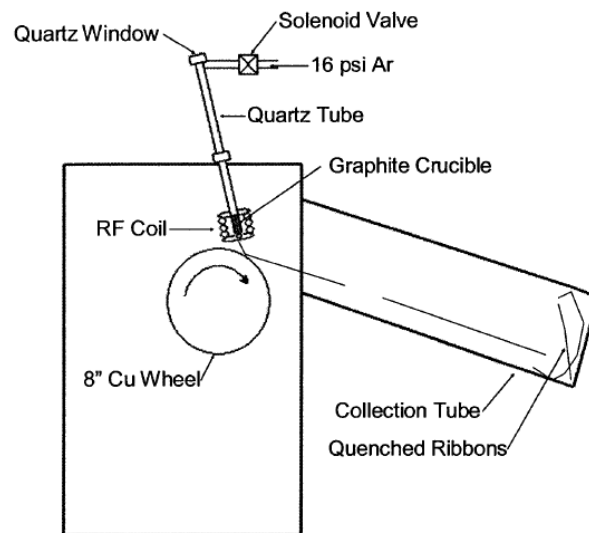


شکل-۵-۱۱ : شمایی از فرآیند EBCHR [۳]

۶-۸- روش انجماد سریع

برای ایجاد انجماد سریع در نمونه ذوب شده از آلیاژ تیتانیوم می‌توان از روش melt Spinning بهره برد شمایی از این فرآیند در شکل ۵-۱۲ ارائه شده است. مواد شارژ پس از ذوب شدن در میان کویل القایی، با فشار مشخص دستگاه به روی یک چرخ مسی آبگرد در حال چرخش تزریق می‌گردد. در اثر انجماد سریع بوجود آمده نوارهایی از آلیاژ با ضخامت چند ده

میکرون تولید می‌گردد که عمدتاً دارای ساختار آمورف می‌باشد. با توجه به سطح زیاد در تماس با اتمسفر دستگاه، رعایت موارد اشاره شده برای ایجاد محیط خلا ضروری است. [۶]



شکل ۵-۱۲: شمایی از روش melt spinning برای تولید نوارهایی از آلیاژ Ti

[۶]

۵-۹- نتیجه گیری

۱- استفاده از روش ذوب و آلیاژ سازی در حالت مذاب و سپس خردایش محصول تا ابعاد نهایی مورد نظر نسبت به سایر روشهای تولید ترکیبات و آلیاژهای جاذب هیدروژن اهمیت بیشتری دارد. این اهمیت به سبب همگنی بهتر ترکیب شیمیایی و حجم تولیدی بالاتر است.

۲- به منظور ذوب و آلیاژ سازی ترکیبات جاذب هیدروژنی پایه Ti استفاده از روشهای ذوب تحت اتمسفر کنترل شده مورد نیاز است. عمده این روشها شامل ذوب القایی تحت خلا (VIM)، ذوب مجدد با قوس الکتریکی تحت خلا (VAR)، ذوب با پرتو الکترونی (EBM) است.

۳- استفاده از روشهای VAR و EBM به سبب حجم بیشتر تولیدی نسبت به سایر روشها، قابل توجه است. روش EBM نسبت به روش VAR هزینه بالاتری داشته و معمولاً در تولیدات انبوه از روش VAR با هزینه کمتر استفاده می-شود.

۴- به سبب فعالیت بالای تیتانیوم و آهن و ایجاد کاربید در تماس با بوتله های گرافیتی، تهیه آلیاژ در این بوتله ها مطلوب نیست. معمولاً استفاده از بوتله های مسی آبگرد در تولید آلیاژهای تیتانیومی مطلوب ترین وضعیت است.

۵- استفاده از روش VIM در حالت مذاب شناور (Levitation) برای تولید آلیاژی همگن و دارای آلودگی های کم در اندازه های آزمایشگاهی مطلوب است. به سبب عدم تماس مذاب با بوته آلودگی در این روش ناچیز است. عیب این روش محدودیت حجم تولید است که برای فائق آمدن بر این امر معمولاً نمونه هایی از ترکیبات با حجم کم تولید و سپس نمونه ها در کنارهم در کوره VAR ذوب مجدد می شوند.

۶- استفاده از چند مرتبه ذوب مجدد توسط فرآیند VAR برای دستیابی به همگنی بیشتر ترکیب ضروری است.

۷- در تولید ترکیبات جاذب هیدروژن پایه Ti معمولاً از تیتانیم با خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد استفاده می شود. همچنین حضور آهن بر خواص و جذب هیدروژن اثر مطلوبی دارد.

۸- خلأ مورد نیاز در فرآیند ذوب آلیاژهای تیتانیومی جاذب هیدروژن در حدود 10^{-4} میلی بار است. همچنین می توان از گاز آرگون با خلوص بیش از ۹۹/۹۹۹ درصد به عنوان گاز پرکننده استفاده نمود.

تاثیر عملیات حرارتی بر خواص هیدروژنی آلیاژهای پایه Ti

۶-۱- هدف فرآیند عملیات حرارتی در آلیاژهای مورد

استفاده در ذخیره سازی هیدروژن

به طور کلی فرآیند عملیات حرارتی به منظور بهبود خواص (شامل خواص مکانیکی، فیزیکی و ...)، تغییر ساختار نامطلوب ریختگی (کاهش جدایش عناصر آلیاژی، از بین بردن ساختار دندریتی و ...)، حذف فازهای نامطلوب و ایجاد فازهایی با ساختار مطلوب روی آلیاژها انجام می‌شود. در فرآیند عملیات حرارتی قطعات با نرخ گرم شدن مشخص در کوره ای با اتمسفر کنترل شده تا دمای مشخصی گرم شده و پس از نگهداری به مدت زمان کافی در دمای موردنظر سپس تا دمای محیط در محیط سردکننده مشخصی سرد می‌شوند. نرخ گرم کردن، اتمسفر کوره، دمای حرارت دادن، زمان نگهداری و نوع محیط سرد کننده به خواص نهایی موردنیاز و نوع آلیاژ وابسته است.

هدف اصلی از عملیات حرارتی در آلیاژهای مورد استفاده در ذخیره سازی هیدروژن بهبود قابلیت جذب و واجذب این آلیاژها می‌باشد. اکثر پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه مویید این مسئله هستند که فرآیند عملیات حرارتی باعث ایجاد ناحیه‌ای با شیب کم و در حالت بهینه با شیب تخت و افزایش وسعت این ناحیه در نمودار PCT شده و در نتیجه آن باعث بهبود قابلیت جذب و واجذب و افزایش نرخ جذب و واجذب این آلیاژها می‌شود. مکانیزم‌های زیر را به عنوان دلیل برای توجیه این پدیده ذکر کرده‌اند [۱-۱۳]:

۶-۱-۱- همگن شدن ساختار

در حین عملیات حرارتی آنیل جدایش عناصر آلیاژی که در قطعات ریختگی وجود دارد، می‌تواند کاهش یافته و در حالت بهینه از بین رود و ساختار همگن به صورتی که غلظت عناصر آلیاژی در سراسر ریزساختار یکسان باشد، بوجود آید. دلیل همگن شدن ریزساختار در دمای بالا فعال شدن نفوذ اتم‌ها در دمای بالا و وجود گرادیان‌های غلظتی در ریزساختار قطعات می‌باشد. پارامترهای موثر در همگن سازی ساختار دما و زمان حرارت دادن می‌باشد. با افزایش دما و زمان نگهداری در دمای

عملیات حرارتی نرخ نفوذ اتم‌ها افزایش یافته و در نتیجه ساختار همگن‌تری حاصل می‌شود، لازم به ذکر است تاثیر افزایش دما در همگن سازی بیشتر از تاثیر افزایش زمان می‌باشد.

۶-۱-۲- کاهش و یا حذف فازها و رسوبات با قابلیت جذب و

واجذب هیدروژن کم

معمولا بیشترین ذخیره سازی هیدروژن در فازهای محلول جامد با ریزساختار BCC انجام می‌شود، لذا با افزایش این فازها در ریزساختار قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن افزایش می‌یابد. معمولا وجود فازهای لایه و سایر رسوبات موجود در زمینه قابلیت جذب و واجذب هیدروژن را کاهش می‌دهد. فرآیند عملیات حرارتی باعث انحلال فازهای لایه و رسوبات و در حالت بهینه حذف این فازها می‌شود. در این فرآیند باید دقت شود، زمان و دمای نگهداری برای انحلال رسوبات کافی باشد و در ضمن سرعت سرد کردن به گونه‌ای انتخاب شود، تا از رسوب مجدد این فازهای مضر در حین سرد کردن جلوگیری شود.

۶-۱-۳- رشد دانه و افزایش اندازه دانه

در حین عملیات حرارتی اندازه دانه فازهای موجود در ریزساختار افزایش یافته و در نتیجه ناحیه مرزدانه‌ای کاهش

می‌یابد، لذا این مسئله باعث افزایش قابلیت ذخیره هیدروژن کل و موثر شده و ناحیه‌ای با شیب تخت در نمودار PCT ایجاد می‌کند.

۶-۱-۴- افزایش پارامتر شبکه

معمولا در حین حرارت دادن شبکه منبسط شده و پارامتر شبکه فاز زمينه و فازهای ثانویه افزایش می‌یابد، و می‌توان این وضعیت را با استفاده از سریع سرد کردن تا دمای محیط حفظ کرد. افزایش پارامتر شبکه باعث افزایش مکان‌های بین‌نشین در ساختار شده و در نتیجه آن میزان انحلال هیدروژن در آلیاژ افزایش یافته و میزان جذب هیدروژن بالا می‌رود.

۶

۶-۲- بررسی پارامترهای عملیات حرارتی در آلیاژهای

مورد استفاده در ذخیره‌سازی هیدروژن

فرآیند عملیات حرارتی مورد استفاده در این آلیاژها معمولا با عنوان عملیات حرارتی آنیل شناخته می‌شود و دلیل این مسئله مربوط به عملیات آنیل انحلالی می‌باشد که در حین حرارت دادن انجام می‌شود. پارامترهای مختلفی در عملیات حرارتی وجود دارند، که با کنترل آنها می‌توان خواص نهایی

قطعات عملیات حرارتی شده را کنترل کرد، که مهم‌ترین آنها عبارتند از [۱-۱۳]:

۶-۲-۱-دما

دمای عملیات حرارتی (آنیل) تاثیرگذارترین پارامتر در عملیات حرارتی می‌باشد. محدوده دمایی عملیات حرارتی برای آلیاژهای پایه تیتانیم مورد استفاده در ذخیره‌سازی هیدروژن ۱۱۷۳-۱۶۷۳ درجه کلوین می‌باشد. افزایش دمای عملیات حرارتی باعث افزایش همگنی ساختار و انحلال فازهای ثانویه و لایه و رشد بیشتر دانه‌ها می‌شود [۱-۱۳].

۶-۲-۲-زمان

در پژوهش‌های مختلف از زمان‌های نگهداری مختلفی معمولاً از یک تا ده دقیقه (در برخی از پژوهش‌ها از زمان نگهداری تا چند ساعت نیز استفاده شده است) در دمای عملیات حرارتی استفاده شده است. زمان نگهداری بیشترین وابستگی را به نوع آلیاژ، پایداری فازهای ثانویه و لایه موجود در ساختار، میزان ناهمگنی ساختار دارد. برخی فرآیندها مانند floating zone melting که سبب همگنی ساختار می‌شوند، باعث کاهش زمان عملیات حرارتی و حتی حذف آن می‌شوند. افزایش زمان عملیات حرارتی

باعث افزایش همگنی ساختار و انحلال فازهای ثانویه و لایه و رشد بیشتر دانه‌ها می‌شود، ولی تاثیر افزایش دما بر موارد ذکر شده بسیار بیشتر از افزایش زمان است [۱-۱۳].

۶-۲-۳- اتمسفر

آلیاژهای تیتانیم حساسیت بالایی به اکسید شدن به خصوص در دمای بالا دارند، و تشکیل پوسته‌های اکسیدی روی قطعات، باعث ورود ناخالصی‌های اکسیدی در پودرها شده و در نتیجه قابلیت جذب و واجذب اکسیژن افت شدیدی می‌کند. لذا فرآیند عملیات حرارتی این آلیاژها باید تحت اتمسفر کنترل شده انجام شود. لذا عملیات حرارتی این آلیاژها تحت خلاءهای نسبتاً بالا (بیش از 10^{-6} Torr) و یا در محیط‌های حاوی آرگون با خلوص بالا (با خلوص بیش از ۹۹/۹۹۹۹) انجام می‌شود [۱-۱۳].

۶-۲-۴- محیط خنک کننده

برای این آلیاژها معمولاً از آب، آب و یخ و محیط کوره به عنوان محیط خنک کننده استفاده می‌کنند. در آلیاژهایی که ساختار تعادلی دمای بالای آنها با ساختار تعادلی آنها در

دمای محیط متفاوت است، یعنی در حین سرد کردن تعادلی آنها پس از عملیات آنیل انحلالی تا دمای محیط استحاله فازی در آنها رخ می‌دهد و باعث ایجاد فازهای نامطلوب می‌شود، جهت حفظ ریزساختار دمای بالا نیاز به استفاده از محیط‌های سردکننده قوی مانند آب و یا آب و یخ می‌باشد. در آلیاژهایی که ساختار تعادلی دمای بالای آنها با ساختار تعادلی آنها در دمای محیط یکسان است، یعنی در حین سرد کردن تعادلی آنها پس از عملیات آنیل انحلالی تا دمای محیط استحاله فازی رخ نمی‌دهد، از محیط‌های سردکننده ضعیف مانند سرد کردن در داخل کوره تا دمای محیط استفاده می‌شود، با توجه به اینکه اتمسفر کوره کنترل شده است، لذا در این حالت از تشکیل اکسیدهای سطحی جلوگیری می‌شود ولی در حالت کوئنچ در آب در سطح نمونه اکسیدهای سطحی تشکیل شده و باعث ورود ناخالصی داخل آلیاژ می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت در مواقعی که امکان استفاده از کوره به عنوان محیط سرد کننده وجود دارد بهتر است از محیط‌های سردکننده قوی (ولی اکسید کننده) مانند آب استفاده نشود [۱-۱۳].

۸-۲-۵- شیب گرم کردن

این آلیاژها معمولا با شیب دمایی ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه گرم می‌شوند [۱-۱۳]

۶-۲-۶- روش ذوب و ریخته‌گری

اگر روش و ذوب و ریخته‌گری آلیاژ به گونه‌ای انتخاب و پارامترهای آن طوری کنترل شود که حتی‌الامکان جدایش عناصر آلیاژی کاهش یافته و ناهمگنی ساختار کمتر شود، می‌توان زمان و دمای عملیات حرارتی را کاهش داد و در حالت بهینه در برخی از آلیاژها عملیات حرارتی را حذف نمود. در ضمن در صورتی که بتوان نرخ سرد شدن قطعات و در نتیجه ساختار ریخته‌گری قطعات را کنترل نمود، می‌توان نیاز به عملیات حرارتی را کاهش داد.

لازم به ذکر است که در این نمونه‌ها که به روش ذوب و سپس آسیا کردن (ball milling) تولید می‌شوند، فرآیند عملیات حرارتی (آنیل) قبل از آسیا کردن و روی بالک آلیاژ انجام می‌شود، تا میزان اکسیداسیون سطحی آنها حین کوئنچ کاهش یابد.

منابع و مراجع

١. David Longohr: A Study Of Hydrogen Storage Through Adsorption In Nanostructure Carbons, University of Paris, October ٢٠٠٤.
٢. Mitlitsky F, Weisberg AH, Myers B. Vehicular hydrogen storage using lightweight tanks. Proceedings of the ٢٠٠٠ US DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-٥٧٠-٢٨٨٩٠, ٢٠٠١.
٣. Haaland A. High-pressure conformable hydrogen storage for fuel cell vehicle. Proceedings of the ٢٠٠٠ USDOE Hydrogen.
٤. Sung-Wook Cho, Gunchoo Shim, Good-Sun Choi, Choong-Nyeon Park, Jeong-Hyun Yoo, Jeon Choi, Journal of Alloys and Compounds ٤٣٠ (٢٠٠٧) ١٣٦-١٤١
٥. Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim and Bilal Dogan, International Journal of Hydrogen Energy, (٢٠٠٦) "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review"
٦. J. J. Reily and R. H. Wiswall, Inorganic Chemistry, ١٣(١) (١٩٧٤) ٢١٨-٢٢٢ "Formation and Properties of Iron Titanium Hydride".
٧. David Longohr: A Study Of Hydrogen Storage Through Adsorption In Nanostructure Carbons, University of Paris, October ٢٠٠٤.
٨. Mitlitsky F, Weisberg AH, Myers B. Vehicular hydrogen storage using lightweight tanks. Proceedings of the ٢٠٠٠ US DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-٥٧٠-٢٨٨٩٠, ٢٠٠١.

٩. Haaland A. High-pressure conformable hydrogen storage for fuel cell vehicle. Proceedings of the ٢٠٠٠ USDOE Hydrogen.
١٠. Sung-Wook Cho, Gunchoo Shim, Good-Sun Choi, Choong-Nyeon Park, Jeong-Hyun Yoo, Jeon Choi, Journal of Alloys and Compounds ٤٣٠ (٢٠٠٧) ١٣٦-١٤١
١١. Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim and Bilal Dogan, International Journal of Hydrogen Energy, (٢٠٠٦) "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review"
١٢. J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Inorganic Chemistry, ١٣(١) (١٩٧٤) ٢١٨-٢٢٢ "Formation and Properties of Iron Titanium Hydride".
١٣. S. Hynek, W. Fuller and J. Bentley : Hydrogen Storage by Carbon Sorption, in International Journal of Hydrogen Energy, Vol. ٢٢, No. ٦, pp. ٦٠١-٦١٠, ١٩٩٦;
١٤. David Longohr: A Study Of Hydrogen Storage Through Adsorption In Nanostructure Carbons, University of Paris, October ٢٠٠٤.
١٥. ابويي وحيد، روشهاي نوين شناخت و آنالز مواد، انتشارات فدک، ١٣٨٥
١٦. A.C. Dillon, M.J. Heben et al. : Carbon Nanotube Materials for hydrogen storage, in the Proceedings of the ٢٠٠١ DOE Hydrogen program review;
١٧. A.C. Dillon, M.J. Heben et al. : Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, in Nature, Vol. ٣٨٦, pp. ٣٧٧-٣٧٩, ١٩٩٧;

၂၈. N. Mommer, M. Hirscher, F. Cuevas and H. Kronmüller : Influence of the microstructure on the desorption kinetics of single- and multiphase LaNiFe alloys, in Journal of Alloys and Compounds, Vol. ၂၆၆, pp. ၂၀၀-၂၀၅, ၂၀၀၈;
၂၉. C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni and L. Schlapbach : Electrochemical Storage of hydrogen in Nanotube Materials, in Electrochemical and Solid State Letters, Vol ၂, Iss. ၂, pp.၂၀-၂၂, ၂၀၀၀;
၃၀. H.S. Youn, H. Ryu et al. : Purity enhancement and electrochemical hydrogen storage property of carbon nanofibers at low temperature, in International Journal of Hydrogen Energy, Vol. ၂၇, pp. ၅၃၇-၅၄၀, ၂၀၀၂;
၃၁. N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan et al. : Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage, in Electrochimica Acta, Vol. ၄၀, pp. ၄၀၂၂-၄၀၂၀, ၂၀၀၀;
၃၂. S.M. Lee, K.S. Park et al. : Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes, in Synthetic Metals, Vol. ၂၂၃, pp. ၂၀၅-၂၂၆, ၂၀၀၀;
၃၃. Huang Taizhong, WuZhu, Xia Baojia, Huang Tiesheng, Materials Chemistry and Physics ၅၃ (၂၀၀၀) ၀၄၄-၀၄၇
၃၄. F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing : Adsorption by powders and porous solids, Academic Press ၂၀၀၀;
၃၅. X. B. Yu, Z. Wu, N. X. Xu, Journal of Alloys and Compounds ၃၇၀ (၂၀၀၄) ၂၂၂-၂၂၃

- 26.1. Sung-Wook Cho, Chang-Suck Han, Choong-Nyeon Park, Etsuo Akiba, “Hydrogen storage characteristics of Ti–Zr–Cr–V alloys”, *Journal of Alloys and Compounds* 289 (1999) 244–250.
- 27.2. X.P. Liua, F. Cuevas, L.J. Jianga, M. Latrocheb, Z.N. Li, S.M.Wanga, “Improvement of the hydrogen storage properties of Ti–Cr–V–Fe BCC alloy by Ce addition”, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 43–47.
- 28.3. Jeong-Hyun Yoo, Gunchoo Shim, Sung-Wook Cho, Choong-Nyeon Park, “Effects of desorption temperature and substitution of Fe for Cr on the hydrogen storage properties of Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} alloy”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2977–2981.
- 29.4. Yigang Yan, Yungui Chen, Chaoling Wu, Mingda Tao, Hao Liang, “A low-cost BCC alloy prepared from a FeV₈₀ alloy with a high hydrogen storage capacity”, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 99–102.
- 30.5. H. Arashima, F. Takahashi, T. Ebisawa, H. Itoh, T. Kabutomori, “Correlation between hydrogen absorption properties and homogeneity of Ti–Cr–V alloys”, *Journal of Alloys and Compounds* 306–307 (2003) 40–48.
- 31.6. Sung-Wook Cho, Gunchoo Shim, Good-Sun Choi, Choong-Nyeon Park, Jeong-Hyun Yoo, Jeon Choi, “Hydrogen absorption–desorption properties of Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} alloy” *Journal of Alloys and Compounds* 430 (2007) 136–141.

- 32.7. Xinhua Wang, Rugan Chen, Changpin Chen, Qidong Wang, “Hydrogen storage properties of $Ti_xFe + y$ wt.% La and its use in metal hydride hydrogen compressor”, Journal of Alloys and Compounds 420 (2006) 291–295.
- 32.8. H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, K. Ohnishi, “Improvement of cyclic durability of BCC structured Ti–Cr–V alloys”, Journal of Alloys and Compounds 404–406 (2005) 417–420.
- 32.9. T. Tamura, Y. Tominaga, K. Matsumoto, T. Fuda, T. Kuriwa, A. Kamegawa, H. Takamura, “Protium absorption properties of Ti–V–Cr–Mn alloys with a b.c.c. structure”, Journal of Alloys and Compounds 330–332 (2002) 522–525.
- 32.10. H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, “The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti–Cr–V alloys”, Journal of Alloys and Compounds 330–332 (2002) 287–291.
- 32.11. Yunfeng Zhu, Hongge Pan, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Qidong Wang, “A study on improving the cycling stability of hydrogen storage electrode alloy by means of annealing treatment: I. Effects on the structures”, Journal of Alloys and Compounds 347 (2002) 279–284.
- 32.12. Yunfeng Zhu, Hongge Pan, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Qidong Wang, “A study on improving the cycling stability of $(Ti_{1-x}Zr_x)(V_{1-y}Mn_yCr_{1-z}Ni_z)_2$ hydrogen storage electrode alloy by

- means of annealing treatment II. Effects on the electrochemical properties”, Journal of Alloys and Compounds 388 (2003) 301–308.
- 39.13. Satoshi Semboshi, Naoya Masahashi, Toyohiko J. Konno, Masaki Sakurai, Shuji Hanada, “Composition dependence of hydrogen absorbing properties in melt quenched and annealed TiMn₂ based alloys”, Journal of Alloys and Compounds 379 (2004) 290–297.
- 40.14. Q.A. Zhang, Y.Q. Lei, X.G. Yang, Y.L. Du, Q.D. Wang, “Effects of annealing treatment on phase structures, hydrogen absorption–desorption characteristics and electrochemical properties of a V₇Ti₁₀Ni₁₂Hf₁₀Mn₁₀Cr alloy”, Journal of Alloys and Compounds 300 (2000) 120–129.
- 41.15. Yunfeng Zhu, Hongge Pan, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Qidong Wang, “Influence of annealing treatment on Laves phase compound containing a V-based BCC solid solution phase—Part I: Crystal structures”, International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 389–394.
- 42.16. M. Abe, T. Kuji, “Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing”, Journal of Alloys and Compounds 446–447 (2007) 200–203.
- 43.17. M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura, H. Takamura, A. Kamegawa, “Ti–V–Cr b.c.c. alloys with high protium content”, Journal of Alloys and Compounds 330–332 (2002) 511–516.