



تأثیر فرآیندهای تغییر شکل پلاستیکی شدید بر خاصیت ذخیره‌سازی هیدروژن در هیدریدهای فلزی

آرش اعتماد^{۱*}، مهدی امید^۲، سروش بخشی^۳

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران
 ۲- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران
 ۳- دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

* اصفهان، ۸۱۷۵۸۵۴۶۴۱، arashetemad@yahoo.com

چکیده

افزایش تقاضای انرژی و کاهش منابع سوخت‌های فسیلی ضرورت دستیابی به انرژی‌های پاک و قابل اطمینان را ایجاد کرده است. سیستم‌های انرژی بر پایه‌ی هیدروژن، یکی از راه‌حل‌های جدید در دراز مدت به نظر می‌رسد. چالش اصلی این فناوری تهیه‌ی مقدار زیادی هیدروژن از منابع تجدید پذیر است بعضی از فلزات واسطه و آلیاژهای آن‌ها در واکنش با گاز هیدروژن یا اتم آن از یک الکترولیت، هیدریدهای فلزی را ایجاد می‌کنند. واکنش برگشت پذیر هیدرید شدن این فلزات و آلیاژهایشان، آنان را به‌عنوان مخزنی برای ذخیره‌ی هیدروژن معرفی می‌کند. نانو، باعث افزایش سرعت فرایند جذب هیدروژن و دفع هیدروژن در فلزات و آلیاژهای آن‌ها می‌شود استفاده از آسیاب گلوله‌ای کاربرد وسیعی در جداسازی دانه‌های هیدرید دارد. نانویولورهای Mg و Mg_2Ni که از آسیاب گلوله‌ای به دست آمده‌اند، سرعت بیشتری را در جذب هیدروژن نسبت به توده‌های از این ذرات در دمای نسبتاً پایین نشان داده‌اند؛ زیرا هم اثرات سطح افزایش می‌یابد و هم طول مسیر نفوذ کم می‌شود.

کلیدواژه‌ها: ذخیره‌سازی هیدروژن، آسیاب گلوله‌ای، تغییر شکل پلاستیک شدید، هیدریدهای فلزی، اتصال نورد تجمعی

Enhancing Hydrogen Storage Properties of Metal Hybrids Enhancement by Mechanical Deformations

Arash Etemad¹, Mahdi Omid², Soroush Bakhshi³

1- Name of the Department, University of Esfahan, Esfahan, Iran.

2- Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

3- Department of Metallurgy Engineering, Malekashtar University, Tehran, Iran

* P.O.B. 8175854541 Esfahan, Iran, arashetemad@yahoo.com

Received: 29 March 2019 Accepted: 2 July 2019

Abstract

Increasing demand for energy and reducing fossil fuels have created the need for clean and reliable energy. Hydrogen-based energy systems are one of the new solutions in the long run. The main challenge of this technology is the production of a large amount of hydrogen from renewable sources. Some of the intermediates and their alloys produce metal hydrides in reaction with hydrogen gas or atom from an electrolyte. The reactive hydride reaction of these metals and their alloys introduces them as a reservoir for hydrogen storage. The nanoscale causes an increase in the rate of hydrogen uptake and hydrogen removal in metals and alloys. The use of milling mills has a wide application in the separation of hydride grains. The Mg and Mg₂Ni nanocrystals obtained from milling mills have shown a faster rate of hydrogen uptake than the mass of these particles at a relatively low temperature. Because the surface effects increase and the length of the penetration path is reduced.

Keyword: Hydrogen Storage, Ball Milling, Severe Plastic Deformation, Metal Hybrids, Accumulative roll bonding



۱- مقدمه

نورد سرد نیز فرآیندی است که به خوبی شناخته شده و مکرر در صنعت استفاده می‌شود. بنابراین، به‌طور بالقوه بهترین انتخاب به‌عنوان وسیله‌ای برای سنتز و آماده کردن هیدریدهای فلزی است. با این حال، تأثیر نورد بر روی هیدریدهای فلزی به خوبی درک نشده و بررسی‌های بیشتری مورد نیاز است. ظاهراً، یافته‌های پایه ساختار و استحاله‌های شیمیایی مربوط به نورد سرد مورد نیاز است. هیدریدها را می‌توان به دو نوع دمای پایین و دمای بالا دسته بندی کرد. پیوند هیدریدهای دمای پایین کوالانسی و وزن ملکولی آن‌ها نسبتاً بالا است. پیوند دمای بالا یونی و وزن ملکولی آن‌ها کم است و ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن برای آن‌ها بالا است. برای ذخیره سازی هیدروژن هیدریدهای فلزی سیستمی ایده‌آل از نظر کمترین میزان تلفات حرارتی، راندمان و بیشترین ایمنی هستند. از طرفی به علت فشار و دمای پایین، ظرفیت ذخیره سازی بالای حجمی و امنیت بالا در تجهیزات نظامی و نقلیه مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید برای سنتز و فرآوری مواد ذخیره کننده هیدروژن نسبتاً جدید است.

در حال حاضر روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید می‌تواند مواد ذخیره کننده هیدروژن با خصوصیات جدید مانند ساختار نانوکریستالی، فاز شبه‌پایدار، چگالی بالای عیوب و بافت عمده‌ی میکروکرنش را تولید نمایند. هر کدام از این خواص می‌تواند تأثیری در رفتار ذخیره کننده‌ی هیدروژن داشته باشد، ولی معمولاً سازوکارهای چندگانه کامل، به‌طور کامل درک نشده‌اند. لذا مطالعات بیشتر بر روی مکانیزم‌های ابتدایی در رابطه با اثرات مکانیکی آسپکاری و این روش برای ذخیره هیدروژن مورد نیاز است. در این پژوهش تأثیر فرایندهای تغییر شکل پلاستیکی شدید بر خاصیت ذخیره سازی هیدروژن در هیدریدهای فلزی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- آسپکاری مکانیکی

مشخصات اصلی فرآیند آسپکاری مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته است. انواع مختلف موادی که می‌توانند توسط فرآیند آسپکاری مکانیکی سنتز شوند، بررسی شده است. همچنین اثر آسپکاری مکانیکی روی خواص ذخیره سازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۱- بررسی نفوذ و انحلال‌پذیری حالت جامد

در فرآیند آسپکاری مکانیکی، نفوذ بین خودی میان اجزاء، توسط واکنش مکانیکی مکرر شکسته شدن و جوش سرد خوردن ذرات عنصری، خودبه‌خود انجام می‌شود. با کاهش اندازه‌ی ذرات، مسافت نفوذ میان اجزاء کاهش می‌یابد. همچنین نفوذ با افزایش دانسیته‌ی عیوب و افزایش موضعی دما، تقویت می‌شود. در بسیاری از سیستم‌ها، انحلال‌پذیری حالت جامد که توسط آسپکاری مکانیکی به دست می‌آید، بیشتر از مقادیر تعادلی در دمای اتاق می‌باشد. حتی ممکن است از بیشینه مقدار تعادلی نیز بیشتر باشد. به‌علاوه، انحلال جامد فوق اشباع، می‌تواند به‌وسیله‌ی آلیاژسازی مکانیکی در سیستم‌های نامناسبی که گرمای انحلال آن‌ها مثبت بوده و هیچ‌گونه حلالیتی در شرایط تعادلی ندارند،

چهل سال پس از زحمات پیشگام بنیامین [۲۰۱] عملیات مکانوشیمیایی به‌منظور تولید مواد ترمودینامیکی نوین پایدار و نیمه پایدار و اغلب غیرقابل دست‌یافتنی به‌وسیله‌ی روش‌های سنتی ایجاد گردید. عملیات مکانوشیمیایی، برهمکنش‌های متفاوتی مانند سنتز آلیاژها در دماهای پایین و تشکیل ترکیبات نانو ساختار شده یا آمورف را امکان‌پذیر می‌سازد. در مورد هیدریدهای فلزی، پرکاربردترین روش تغییر شکل مکانیکی، آسپاب گلوله‌ای با انرژی بالا بوده است [۴ و ۳]. همچنین این تکنیک‌ها به ما کمک می‌کند تا مکانیزم‌های اصلی برای تقویت خواص جذب هیدروژن موادی که به‌شدت تغییر شکل داده‌اند را درک کنیم. در این میان روش‌هایی که خیلی مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند، روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدیداً هستند. تکنیک‌های مکانوشیمیایی آسپاب گلوله‌ای، نورد سرد و تعدادی از تکنیک‌های تغییر شکل پلاستیک شدید مانند کانال‌های همسان زاویه‌دار و چرخش با فشار بالا هستند.

آسپکاری مکانیکی یک روش قدرتمند برای سنتز آلیاژهای جدید و به دست آوردن مواد نانو ساختار می‌باشد. این روش برای کاربرد در مقیاس آزمایشگاهی نسبتاً آسان می‌باشد، اما محدوده‌ی پارامترهای آسپکاری (زمان آسپکاری، شدت آسپکاری، نسبت پودر به گلوله، اندازه‌ی گلوله‌ها، مواد ابزار آسپکاری و غیره) وسیع می‌باشد. این موضوع، مقایسه‌ی بین مطالعات مختلف را کاملاً دشوار می‌سازد. علاوه بر این، ارتباط بین مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی، مشخص نمی‌باشد. در محدوده تحقیقات، پژوهشگر باید بهینه‌سازی پارامترهای آسپکاری، خصوصاً زمان و انرژی آسیا کاری را جزء اهداف تحقیق خود در نظر بگیرد. حتی اگر این شرایط مستقیماً به ابزارهای صنعتی قابل‌اعمال نباشد، مسیری برای تحقیق خواهد داد.

کاربرد فرآیند پیچش تحت فشار بالا برای مواد هیدریدهای فلزی نسبتاً جدید می‌باشد اما همچنان روی آلیاژهای مختلف آزمایش می‌شود. این موضوع منجر به بهبود قابل توجه سینتیک هیدروژن‌ثبته و دهنده‌روژن‌ثبته و سهولت اکتیواسیون می‌شود، اما تغییر مؤثری در خواص ترمودینامیکی ماده ایجاد نمی‌کند. کرنش اعمالی به ماده در این روش بالا بوده و اطلاعات مفیدی از رفتار ماده تحت کرنش می‌تواند به دست آید. با این وجود مشکل اساسی این فرآیند اندازه کوچک نمونه است و تغییر شکل در طول شعاع نمونه توزیع نمی‌شود. از نظر ما این تکنیک به مقیاس آزمایشگاهی محدود می‌شود و مفید بودن کاربرد آن در مقیاس بزرگ‌تر مشکوک است. با این وجود، این یک ابزار مهم برای درک اساسی تغییر شکل پلاستیکی شدید می‌باشد.

اقدامات پیشگام در زمینه‌ی اثر تغییر شکل پلاستیکی شدید روی هیدریدهای فلزی با استفاده از فرآیند کانال‌های هم مقطع زاویه‌دار نیز انجام شده است. مزیت‌های این تکنیک آن است که نسبت وزن مهمی از ماده می‌تواند تحت فرآیند قرار گیرد که آنالیزهای بعدی را آسان‌تر می‌کند. همچنین با استفاده از روش‌های فرآوری مختلف، صفحات برشی متفاوتی فعال خواهند شد. انجام این مطالعات اساسی اثر بافت روی خواص جذب هیدروژن را مقدور می‌سازد.

Cold Rolling

Equal Channel Angular Pressing

Benjamin

Severe Plastic Deformation

Ball Milling



الف- میکروگراف زمینه روشن؛ ب- الگوی SADP [۱۰].

۳- پیچش تحت فشار بالا^۲

اثر این فرآیند روی رفتار ذخیره‌سازی هیدروژن بر انواع مختلف هیدریدهای فلزی بحث شده است.

۳-۱- تشریح فرآیند

بریدجمن^۱ توسط فرآیند پیچش تحت فشار بالا نشان داد که افزایش کرنش شکست می‌تواند ناشی از اعمال فشار هیدرواستاتیک در حین آزمایش پیچش باشد [۱۱]. این فرآیند بعداً توسط ولیو و لانگدن^۲ تحقیق شد [۱۲]. تاریخچه این فرآیند از سال ۱۹۳۵ تا سال ۱۹۸۸ در یک مقاله‌ی مروری توسط عدالتی و همکارانش گزارش شده است [۱۳].

پیچش تحت فشار بالا، یک تکنیک فرآوری ساده و سریع است که می‌تواند ماده با ریزساختار فوق ریز دانه تولید نماید [۱۴]. در این فرآیند، نمونه یک دیسک لایه‌ای است که بین یک پیستون و یک سندان قرار گرفته و کرنش‌های پیچشی تحت فشار هیدروستاتیک بالا به آن اعمال می‌شود. اگر لایه‌های نمونه محدود نشده باشد، ضخامت نمونه کاهش یافته که می‌تواند منجر به تماس بین سندان‌های در حال چرخش شود. یک راه حل، محدود کردن لایه‌ها می‌باشد، اما در این شرایط امکان بیرون‌زدگی ماده بین پیستون و سیلندر بیرونی وجود دارد [۱۵].

این مشکلات در یک ابزار پیچش تحت فشار بالا پیشرفته که به‌طور شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است، برطرف شده است. سندان بالایی ثابت است، درحالی‌که سندان پایینی می‌چرخد. نمونه درون حفره شبه محدود است، درحالی‌که مقداری از ماده می‌تواند به بیرون سیلان یابد. مقدار کاهش ضخامت ماده‌ای که اتفاق می‌افتد معمولاً در محدوده‌ی ۱۰-۵٪ می‌باشد که می‌تواند نادیده گرفته شود [۱۶].

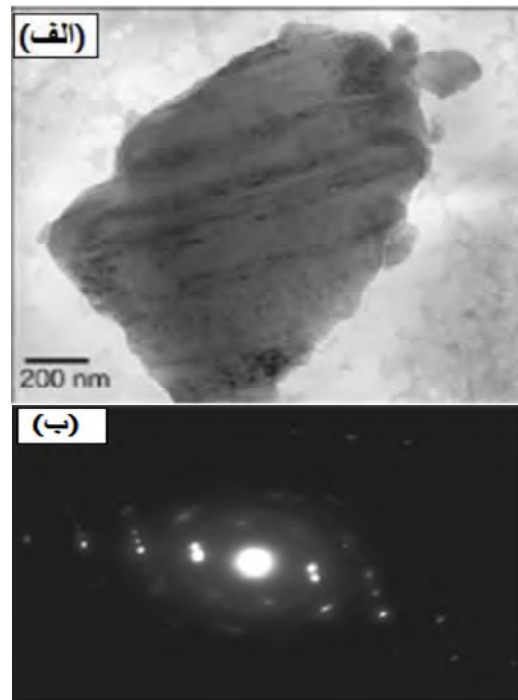
سیلان ماده به بیرون، از لمس دو سندان جلوگیری کرده و همچنین یک فشار برگشتی که سیلان آزاد ماده را به بیرون از ابزار پیچش تحت فشار بالا محدود می‌کند، ایجاد می‌نماید.

رخ دهد [۵]. افزایش انحلال‌پذیری حالت جامد، باید مطابق با قوانین هیوم-روتیری باشد؛ خصوصاً فاکتور اندازه‌ی اتمی (<۱۵٪) و شرایط ساختار کریستالی مشابه [۶]. البته افزایش انحلال‌پذیری در حالت جامد به زمان و شدت آسیاکاری و پارامترهای دیگری مانند دمای آسیاکاری [۷] و استفاده از عامل کنترل‌کننده بستگی دارد [۸].

۲-۲- اثر آسیاکاری بر خواص هیدروژن‌نیتته هیدرید های فلزی

اثر آسیاکاری روی رفتار ذخیره‌سازی هیدروژن هیدریدهای فلزی خصوصاً برای بهبود سینتیک جذب هیدروژن مهم است. اخیراً دانایی و همکارانش^۳ نشان داده‌اند که هیدرید منیزیم آسیاکاری شده، شامل دانسیته‌ی بالایی از دوقلوبی-های تغییر شکل می‌باشد که مطابق شکل ۱ الف در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه روشن نشان داده شده است و الگوی پراش ناحیه‌ی انتخاب‌شده^۴ در شکل ۱ ب نشان داده شده است [۹].

از تحلیل تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و با توجه به جذب جزئی MgH_2 ، جوانه‌زنی و رشد منیزیم فلزی به‌طور غیریکنواخت اتفاق می‌افتد. آن‌ها نتیجه گرفتند که ذرات پودر بزرگ‌تر، ترکیبی از دانه‌های منیزیم مجزا که به‌طور غیر همگن روی هیدرید باقیمانده و ذرات کوچک‌تر جوانه‌زده‌اند، کاملاً به منیزیم استحاله یافته‌اند و یا کاملاً به‌صورت هیدرید باقی‌مانده است [۱۰].



شکل ۱- تحلیل TEM یک ذره‌ی پودری آسیاکاری شده

^۱Bridgman

^۲Valiev and Langdon

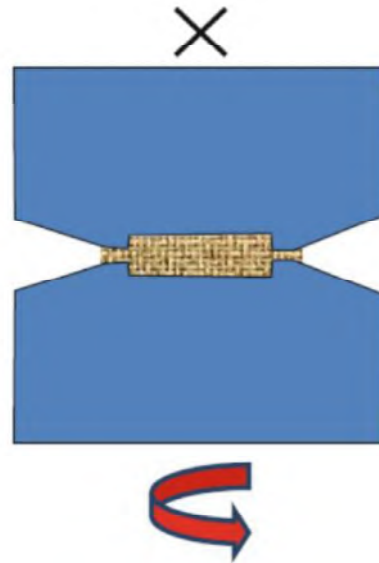
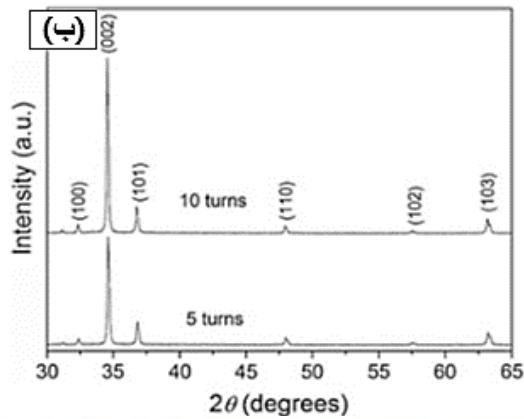
^۳Edalati et al

^۱ Hume-Rothery

^۲Danaie et al

^۳Selected Area Diffraction Pattern

^۴High Pressure Torsion

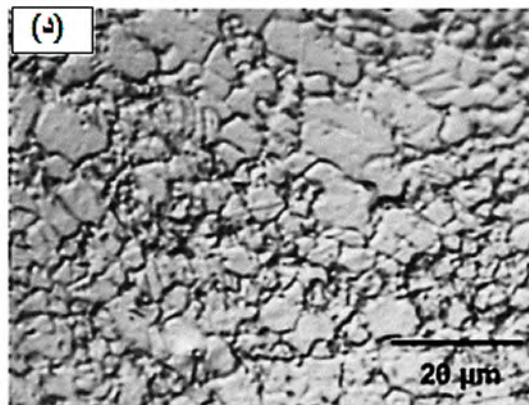
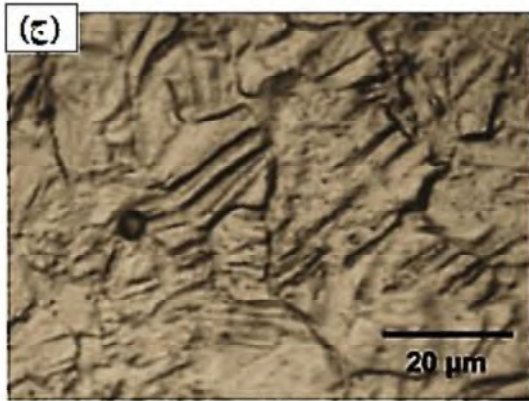


شکل ۲- شماتیک فرآیند پیچش تحت فشار بالا [۶].

۳-۲- اثرات روش پیچش تحت فشار بالا روی هیدریدهای فلزی

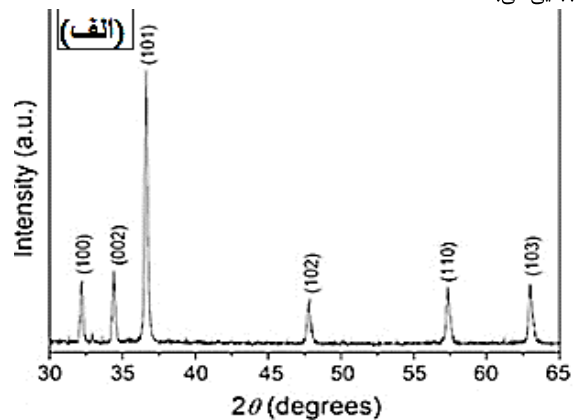
کاربرد پیچش تحت فشار بالا برای مواد ذخیره کننده هیدروژن نسبتاً جدید می باشد و اغلب تحقیقات روی آلیاژ منیزیم و پایه‌ی منیزیم انجام شده است. تحقیقات روی منیزیم خالص نشان داده است که در این فرآیند یک ماده‌ی به شدت بافت دار (۰۰۰۲) با ساختار فوق ریزدانه همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، تولید می شود [۱۷].

بافت، تغییر شکل برشی معمول فلز هگزاگونال می باشد اما محور فیبر از موقعیت ایده آل منحرف می شود [۱۸]. بر اساس تحقیق عدالتی و همکاران [۱۹] به منظور بهبود جذب هیدروژن، ریز شدن دانه مهم تر از دانسیته‌ی نابجایی می باشد.



شکل ۳- الگوی تفرق اشعه ایکس (الف) منیزیم تجاری و (ب) پس از ۵ و ۱۰ دور پیچش تحت فشار بالا. تصاویر میکروسکوپ نوری (ج) منیزیم بدون اعمال فرآیند و (د) پس از ۱۰ دور پیچش تحت فشار بالا [۸].

یک مطالعه‌ی اولیه توسط کوسادوم و همکارانش ادراک‌پذیری رفتار جذب هیدروژن در آلیاژ $MgNi_2$ پیچش تحت فشار بالا شده یعنی آلیاژی که معمولاً هیدروژن را جذب نمی کند، انجام شده بود [۲۰]. آن‌ها دریافتند که پس از فرآیند پیچش تحت فشار بالا، آلیاژ مقداری هیدروژن در مرزدانه جذب کرده است (۰/۱ درصد جرمی)، آن‌ها این پدیده را به وسیله کرنش بالای وارد به این ماده توضیح دادند.



Kusadome et al

روسز و همکارانش ترکیب فرایندهای آسیا کاری مکانیکی و پیچش تحت فشار بالا را روی پودرهای ۳۰۰-۷۰۰میکرون مطالعه کردند [۲۱]. آن‌ها دریافتند که اجرای این فرایند پس از آسیا کاری منجر به افزایش ۵۰-۳۰٪ در ظرفیت ذخیره هیدروژن می‌شود اما اندکی سینتیک ذخیره‌سازی هیدروژن کاهش می‌یابد. گروهی مشابه نیز اثر پیچش تحت فشار بالا روی آلیاژ آمورف Mg65Ni20Cu5Y10 را مطالعه کرده‌اند [۲۲]. نتایج نشان می‌دهد که اثر این فرایند به علت تشکیل کریستال‌های Mg2Ni تغییر شکل داده‌شده باعث افزایش ظرفیت هیدروژن شده بود.

اثر این فرایند روی جذب هیدروژن ماده‌ی بین فلزی Mg2Ni توسط هونگو و همکارانش گزارش شده است [۲۳]. آن‌ها همچنین اثر آنیل به مدت ۳ ساعت را در دمای ۶۷۳K قبل و بعد از فرایند مطالعه کرده‌اند. آن‌ها دریافتند که هر نمونه پیچش تحت فشار بالا و نمونه پیچش تحت فشار بالا و آنیل شده، سینتیک جذب هیدروژن سریع‌تری را نسبت به نمونه‌ی فقط آنیل شده دارد. آن‌ها این رفتار را به تشکیل عیوب شبکه‌ای صفحه‌ای و تشکیل ترک‌ها در ماده نسبت داده‌اند.

بر اساس کار اخیر لیوا و همکارانش که از فرایند پیچش تحت فشار بالا برای اتصال پودر MgH2 استفاده کردند، می‌توان درباره‌ی تشابه قطعی بین پیچش تحت فشار بالا و آسیا کاری مکانیکی نتیجه‌گیری کرد. آن‌ها یک بافت قوی (۰۰۱) در هیدرید β-MgH2 و یک دگرگونی فاز β-MgH2 به فاز γ-MgH2 که با فشار بالا با افزایش تعداد دورها و میزان تغییر شکل افزایش می‌یابد، را مشاهده کردند. اندازه متوسط کریستالیت، با تعداد دورها کاهش یافت. پس از ۱۰ دور، اندازه‌ی کریستالیت برای β-MgH2 برابر ۲۰nm و برای γ-MgH2 برابر ۱۳nm به دست آمده است [۲۴]. قبلاً، تشکیل γ - MgH2 پس از پردازش مکانیکی برای آسیاکاری مکانیکی با انرژی بالا گزارش شد [۲۵].

اهمیت مرزخانه‌ها و مناطق نقص در چیده شدن برای بهبود خواص جذب هیدروژن نیز بررسی شده است [۲۶]. نتایج نشان داده است که MgNi2 تولیدشده توسط پیچش تحت فشار بالا، به دلیل کسر حجمی بالایی از ترک‌ها، مرزخانه‌ها، و مناطق نقص در چیده شدن به‌عنوان یک مسیر برای انتقال هیدروژن از سطح به درون ماده عمل می‌کند که منجر به هیدروژن‌بسته سریع می‌شود.

هونگو و همکارانش اثر این فرایند را روی پالادیم جزئی هیدروژن‌بسته شده مطالعه کردند [۲۷ و ۲۸]. آن‌ها شواهدی مبنی بر تشکیل کمپلکس‌های هیدروژن-فضای خالی را یافتند. همچنین آنیل نابجایی و مرزهای دانه به دماهای بالاتر انتقال می‌یابد، بنابراین نانومواد را پایدارتر می‌سازد [۲۸]. هونگو و همکارانش تمیز دریافتند، هیدرید در هوا پایدارتر است، هنگامی که نمونه توسط این فرایند قبل از هیدروژناسیون فرآوری می‌شود [۲۹].

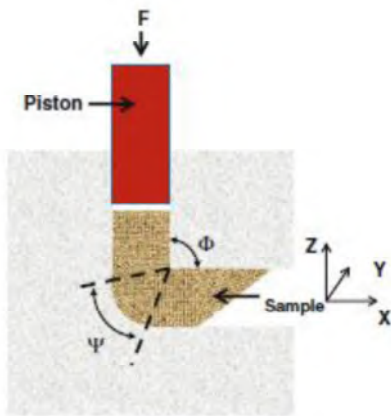
همانند سایر تکنیک‌های تغییر شکل پلاستیکی شدید، این فرایند می‌تواند به‌منظور افزایش اولین اکتیویته هیدریدهای فلزی (به‌اصطلاح اکتیویته) استفاده شود. برای مثال FeTi متداول به‌خوبی شناخته شده، باید در معرض

اتمسفر هیدروژن تحت فشار بالا (چندین مگاپاسکال) و دمای بالا (۶۷۳K) قرار گیرد، تا اولین هیدروژن‌بسته انجام شود این شرایط می‌تواند به وسیله‌ی تعویض عنصر [۳۰] یا به‌وسیله‌ی آسیاکاری مکانیکی کاهش یابد [۳۱]. عدالتی و همکارانش یک سری از آزمایش‌ها را روی اثر پیچش تحت فشار بالا بر اکتیواسیون و خواص جذب هیدروژن در TiFe انجام دادند [۳۲-۳۵]. آن‌ها دریافتند که TiFe فرآوری شده توسط این فرایند می‌تواند ۱/۷ درصد جرمی هیدروژن را به‌صورت برگشت‌پذیر جذب نماید [۳۳]. آن‌ها این فعال‌سازی آسان را با افزایش غلظت هیدروژن به‌واسطه‌ی غلظت بالای فضاهای خالی، دانسیته‌ی بالای نابجایی‌ها و کسر حجمی بالای مرز دانه‌ها توضیح می‌دهند. باین‌وجود، آن‌ها اثرات دیگری مانند تغییر ساختاری در سطح و یا تغییر شکل جزئی ندارند.

همچنین دریافتند که TiFe فرآوری شده توسط پیچش تحت فشار بالا کاملاً در معرض هوا غیر حساس می‌باشد. نمونه‌های قرار داده‌شده در هوا به مدت چند صد روز، ساده‌تر از نمونه‌های تازه آماده‌شده فعال می‌شود. آن‌ها این مقاومت در برابر هوا را به رسوب جزایر غنی از آهن، مرزخانه‌ها و ترک‌های فراوان نسبت داده‌اند. علت تشکیل جزایر غنی از آهن، افزایش نفوذ اتمی ناشی از این فرایند می‌باشد. جزایر غنی از آهن به‌عنوان کاتالیست‌هایی برای انحلال هیدروژن عمل می‌کنند. همچنین مرزهای دانه و ترک‌ها به‌عنوان یک مسیر برای انتقال هیدروژن از سطح به درون ماده عمل می‌کنند [۳۴].

۴- پرس در کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار

تأثیر فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار بر هیدریدهای فلزی در زیر مطرح خواهد شد. در فرایند پرس در کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار، شمش از داخل یک قالب دو کاناله با مقاطع یکسان که همدیگر را در زاویه‌ی $\phi \leq 90^\circ$ قطع می‌کنند، توسط یک پیستون عبور داده می‌شود (شکل ۴) [۳۵].



شکل ۴- شماتیک فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار [۳۵].

⁵ Hongo et al

⁶ Edalati et al

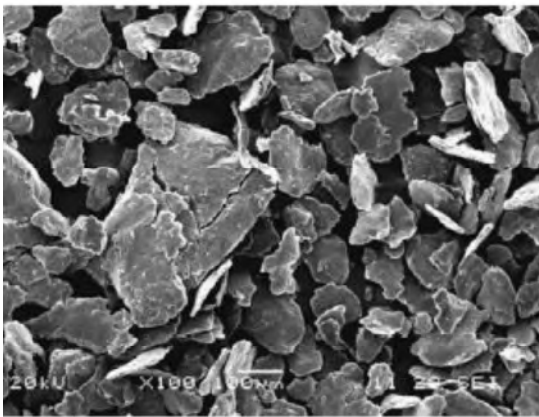
Equal Channel Angular Pressing

Revesz et al

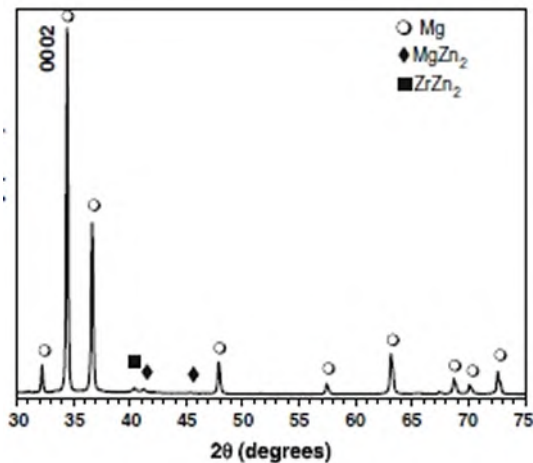
⁷Hongo et al

⁸Leiva et al

⁴ Hongo et al



شکل ۵- مورفولوژی آلیاژ ZK60 پس از شش پاس کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار [۳۸].



شکل ۶- الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس پس از شش پاس فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار [۳۸].

اولین هیدروژناسیون آلیاژ ZK60 پس از شش پاس کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار در شکل ۷ نشان داده شده است. دو نوع مورفولوژی مطالعه شده است. منحنی که با کلمه‌ی یکپارچه مشخص شده است، آلیاژ را پس از شش پاس نشان می‌دهد که به تکه‌های کوچک تقسیم شده است. مشاهده می‌کنیم که هیدروژناسیون خیلی آهسته صورت می‌پذیرد. منحنی که با کلمه‌ی پودر مشخص شده است، همان ماده‌ی یکپارچه است اما به پودر تبدیل شده است (شکل ۶). واضح است که هیدروژناسیون خیلی سریع انجام شده و به ظرفیت کامل رسیده است. این شکل نشان‌دهنده‌ی یک نکته‌ی مهم می‌باشد: تمام فرایندها باید در نظر گرفته شوند و تمام مراحل فرایند قبل از جذب هیدروژن، اندازه‌گیری می‌شوند. در اغلب موارد پس از فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار، ماده به وسیله‌ی سوهان زدن یا سایر روش‌ها به پودر تبدیل یافته است [۳۹].

در طراحی قالب اغلب مقادیر $\phi = 90^\circ$ و $\psi = 20^\circ$ در نظر گرفته می‌شود لذا مقدار افزایش کرنش در نمونه برای هر بار عبور از قالب (N)، بسیار نزدیک به ۱ می‌شود. بنابراین در این شرایط، مقدار کرنش به تعداد کل پاس‌های قالب این فرایند وابسته است. به ازای مقادیر $\phi = 90^\circ$ و $\psi = 90^\circ$ ، مشکل فنی در اجرای فرایند ایجاد خواهد شد. در این حالت، منطقه مرده در ماده وجود ندارد. بنابراین توصیه می‌شود که از چنین طراحی، حتی‌الامکان اجتناب گردد.

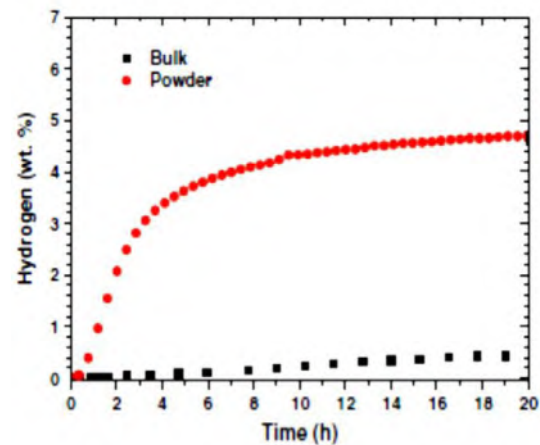
۴-۱- اثر فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار بر هیدریدهای فلزی

اغلب تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی اثر این فرایند روی هیدریدهای فلزی روی منیزیم و آلیاژهای پایه‌ی منیزیم انجام شده است. تاکنون بیشترین تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی اثر فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار روی ذخیره‌ی هیدروژن، برای آلیاژ ZK60 بوده که حاوی حدود ۶ درصد وزنی روی، کمتر از ۱ در صد وزنی زیرکونیم و باقی آن منیزیم می‌باشد [۳۵-۳۲]. اسکریپنیوک و همکارانش [۳۶] آلیاژ ZK60 فرآوری شده از فرایندهای آسیابکاری با انرژی بالا، کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار و ترکیبی از کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار و آسیابکاری با انرژی بالا را با یکدیگر مقایسه کردند. این فرایند به روش A در هشت پاس در محدوده‌ی دمایی 250°C - 300°C و یک پاس اضافی در دمای اتاق انجام شد. بعد از انجام ECAP/HEBM، نمودار هسترسزیس در خطوط هم‌دمای فشار- ترکیب به‌طور کامل ناپدید می‌شود اما مهم‌ترین اثر، بهبود سینتیک جذب هیدروژن در مقایسه‌ی با نمونه‌های اولیه‌ی ریختگی و آنیل شده بود. در تحقیق بعدی، گروهی آلیاژ ZK60 تولید شده به‌وسیله‌ی فرایند پرس در کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار در دو دمای 250°C و 300°C را بررسی کردند [۳۷]. آن‌ها دریافتند که دمای بالاتر فرایند منجر به افزایش دو برابری فشار تخلیه‌ی هیدروژن و نرخ جذب آن خواهد شد. آن‌ها این اثرات را به همگنی بالاتر نمونه در دمای 300°C نسبت به دمای 250°C نسبت داده‌اند. عامل دیگر ممکن است رسوبات ریز روی- زیرکونیم باشد [۳۷].

اثر فرایند پرس در کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار روی فعال‌سازی آلیاژ ZK60 منیزیم در کار اخیر اسلی و همکارانش به‌خوبی نشان داده شده است [۳۸]. آن‌ها فرایند پرس در کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار را در شش پاس انجام دادند، دو پاس اول در 200°C ، دو پاس بعدی در 170°C و دو پاس نهایی در 150°C انجام شد. شکل ۵ مورفولوژی پودر را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پودر غالباً از ورقه‌های نازک با بزرگ‌ترین بعد ۱۰۰ میکرون تشکیل شده است، اگرچه اندکی ذرات بزرگ‌تر هم در آن وجود دارد.

الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس در شکل ۶ نشان می‌دهد که پس از فرایند پرس در کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار نمونه بافت یکسان در راستای (۰۰۰۲) دارد. همچنین مطابق این شکل شواهدی از حضور فازهای MgZn_2 و ZrZn_2 مشاهده شد.

شکل ۷ نشان می‌دهد که اندازه‌ی ذره نقش مهمی را در سینتیک اکتیواسیون بازی می‌کند. بنابراین، مهم است تا توصیف کاملی از فرایند آزمایشگاهی قبل از نتیجه‌گیری روی اثر یک فرایند خاص ارائه گردد.



شکل ۷- اولین سینتیک هیدروژناسیون در دمای ۶۲۳ K و تحت فشار ۲۰ بار از هیدروژن آلیاژ ZK60، بعد از فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار در فرم‌های یکپارچه و پودری

فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار آلیاژ ZK60 توسط کرستین و همکارانش^۱ نیز مطالعه شده است [۴۰]. آن‌ها دریافتند که دانه‌ها تا زیر ۲۵۰ نانومتر هم ریز می‌شوند که در محدوده‌ی اندازه‌ی دانه به‌دست‌آمده در فرایند پیچش تحت‌فشار بالا است. آن‌ها نشان دادند که اکتیواسیون پس از این فرایند بهبود یافته است. آن‌ها همچنین فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار را روی آلیاژ ZK60 حاوی ۱ درصد وزنی کروم فرآوری شده از روش ذوبی بر روی کرده‌اند. اثر آن بهبود سینتیک جذب هیدروژن بود.

اثر فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار روی آلیاژهای دیگر منیزیم نیز تحقیق شده است. اسکریپنیوک و همکارانش [۴۱] برای آلیاژ بوتکتیک ریخته‌گری شده منیزیم - نیکل، دریافتند که پس از ده پاس این فرایند، (روش BC) اندازه‌ی دانه‌های Mg و Mg₂Ni زیر میکرون به دست می‌آید. لازم به ذکر است که در این تحقیق فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار در دمای بالا انجام شده است، پاس اول در دمای ۵۷۳K انجام شد و به تدریج دما در ده پاس تا ۵۰۲K کاهش یافت. ناهمگنی شیمیایی با تجمع نیکل در دانه‌های منیزیم با دانسیته‌ی نابجایی بالا، همواره بیشتر از دانه‌های با نابجایی کمتر می‌باشد. ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن حدود ۶ درصد وزنی اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌های هم‌دمای فشار- ترکیب شیمیایی نشان داد که هر دو فاز Mg و Mg₂Ni نسبت به حالت ریخته‌گری شده ناپایدار شده‌اند. همچنین آلیاژ تولیدی از روش کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار شده سینتیک جذب هیدروژن عالی را نشان داد [۴۲]. لوکن و همکارانش [۴۳] سیستم

یوتکتیک سه‌تایی Mg-Mg₂Ni-MmMg₁₂ (۷۲ در صد وزنی منیزیم، ۲۰ در صد وزنی نیکل، ۸ در صد وزنی Mm، Mm=فلز متفرقه) را مطالعه نمودند. هشت پاس فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار در دمای ۴۰۰°C (روش BC) باعث بهبود قابل توجه در نرخ جذب سطحی و عمقی هیدروژن خواهد شد. باین‌وجود آسیا کاری با انرژی بالا باعث بهبود بهتر جذب سطحی و عمقی هیدروژن شده و زمان جذب را به یک سوم آلیاژ ریخته‌گری شده کاهش می‌دهد.

فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار برای آلیاژ تجاری AZ31 منیزیم (۲/۵ درصد وزنی آلومینیم، ۰/۳۷ درصد وزنی منگنز و ۰/۹۲ درصد وزنی روی و باقی آن منیزیم) توسط جورج و همکارانش تحقیق شده است [۴۴]. آن‌ها از روش A (بدون چرخش بیلت بین پاس‌های متوالی) و دمای ۴۷۳K برای دو پاس اول و ۴۴۳K برای دو پاس بعدی استفاده کرده‌اند. در این روش آن‌ها توانستند رشد دانه را محدود کرده و آلیاژی با اندازه‌ی دانه‌ی حدود یک میکرومتر به دست آورند.

نانوکامپوزیت‌های مواد پایه منیزیم و کربن آماده شده توسط آسیا کاری مکانیکی نیز رفتار جذب هیدروژن را بهبود می‌بخشند [۴۴]. اسکریپنیوک و همکارانش [۴۵] ایده‌ی استفاده از فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار را برای دستیابی به تماس خوب بین منیزیم و نانولوله‌های کربنی داشتند. آن‌ها دریافتند که این فرایند منجر به کاهش سینتیک جذب هیدروژن در مراحل اولیه فراوری و شتاب در مراحل بعدی خواهد شد. اثر پیچیده‌ی این فرایند روی سینتیک هیدروژناسیون کامپوزیت، مرتبط با دو عامل در حال رقابت یعنی کاهش نفوذ هیدروژن در طول نانولوله‌های کربنی، به واسطه‌ی شکست و واپیچی آن‌ها و افزایش هم‌زمان سینتیک نفوذ هیدروژن در زمینه‌ی منیزیم در نظر گرفته می‌شود [۴۵].

۵- نورد سرد

۵-۱- شرح روش

در مبحث شکل‌دهی فلزات، فرایند نورد یکی از بهترین و کاربردی‌ترین روش‌های شکل دادن است و آن عبارت از تغییر شکل پلاستیک ماده از طریق عبور بین غلتک‌ها می‌باشد. زمانی که دمای فلز زیر دمای تبلور مجدد آن باشد، از اصطلاح نورد سرد استفاده می‌شود. اگر فرایند در دمایی بالاتر از دمای تبلور مجدد انجام شود، از اصطلاح نورد گرم بایستی استفاده گردد. تاکنون اکثر فرایندهای نورد هیدریدهای فلزی زیر دمای تبلور مجدد صورت گرفته و بنابراین از اصطلاح نورد سرد در ادامه این بخش استفاده خواهد شد. یکی از تفاوت‌های مهم نورد سرد با خیلی از روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید این است که مرز دانه‌ها دارای ناهمسانگردی با زاویه‌ی کم هستند، برای مثال، در کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار مرز دانه‌ها به‌طور عمده نوعی از زاویه‌ی بزرگ [۴۶] با اثرات کاهش ضخامت بالا در نوارهای تغییر شکل بالا [۴۷] دارند.

^۱Jorge et al

^۲Carbon Nano Tube

Krystian et al.

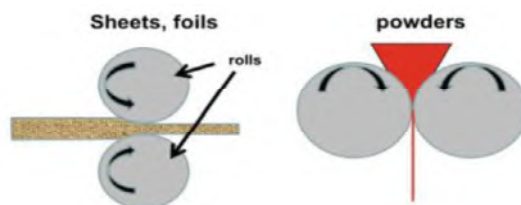
Skripnyuk et al

^۳Loken et al



معمولاً، نورد سرد روی ورق‌ها و فویل‌های فلزات انجام می‌شود. باین‌حال، هیدریدهای فلزی، معمولاً از فرم پودری می‌آیند. یک‌راه ساده برای تهیه‌ی پودر به‌وسیله‌ی نورد سرد، به‌راحتی با چرخش ۹۰ درجه دستگاه نورد انجام می‌گیرد (شکل ۸). با این راه، مواد پودری به‌راحتی می‌توانند نورد شوند.

آنالیز نورد سرد به‌وسیله‌ی فلک^۱ و همکارانش [۴۸] با یک الگوریتم قوی‌تر پیشنهاد شده توسط لی و ساتکلیف [۴۹] انجام شد. در عمل، قطعه کار نورد، می‌تواند در امتداد لبه‌ها، با شکاف در مرکز (آلیاژینگ) خم شود و شکل نامنظمی داشته باشد [۴۹]. این خصوصیات می‌تواند برای کاربردهای سازه‌ای مخرب باشد، ولی برای کاربردهای ذخیره هیدروژن، به‌خصوص هیدریدهای فلزی بعد از چند سیکل کاهش می‌باید که مهم نیست.



شکل ۸- شماتیک دستگاه نورد سرد (CR) نشان داده شده

چپ: شکل متداول راست: شکل فرایند پودری

۲-۵- تأثیرات نورد سرد بر روی هیدریدهای فلزی

۱-۲-۵- غشاهای به‌منظور تصفیه‌ی هیدروژن

معمولاً، غشاهای تصفیه‌کننده برای اطمینان از خلوص بالای هیدروژن استفاده شده در یک سلول سوختی باید استفاده شوند. همانگونه که کاهش ضخامت، نفوذپذیری هیدروژن را افزایش می‌دهد، نورد سرد یک فرآیند ذاتی برای تولید غشاهای تصفیه‌کننده می‌باشد. نیشیمورا و همکارانش آغشاهای V-15 Ni نورد سرد شده را یافتند که نشان‌دهنده‌ی کاهش از حالت پایدار نفوذپذیری هیدروژن و میزان انتشار هیدروژن آشکار با توجه به رفتار ضعیف‌تر به هیدروژن به دام انداخته شده می‌باشد [۵۰].

آلیاژهای Nb-Ti-Ni توسط گروه آگوی مورد بررسی قرار گرفتند [۵۰]. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که نورد سرد نفوذپذیری هیدروژن را کاهش می‌دهد و آنیل کردن، نفوذپذیری قالب ریختگی را بهبود می‌بخشد. یعنی نورد سرد می‌تواند برای تولید غشاهای با ضخامت کاهش‌یافته مورد استفاده قرار گیرد. به‌طور عملی، جهت عبور هیدروژن بایستی عمود بر جهت نورد انتخاب گردد [۵۱].

۲-۵-۲- آلیاژهایی برای ذخیره‌سازی هیدروژن

همانند بقیه‌ی فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید، تأثیر نورد سرد بر خواص جذب هیدروژن تنها برای تعداد کمی از سیستم‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از اولین مطالعات تأثیر نورد سرد بر هیدریدهای فلزی به‌وسیله‌ی ژانگ و همکارانش صورت پذیرفت [۵۲]. آن‌ها بر روی تأثیر تغییر شکل آلیاژ Ti-22Al-27Nb بر خواص جذب هیدروژن مطالعه نمودند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که اولین هیدروژناسیون آلیاژهای نورد سرد شده بسیار سریع‌تر از نمونه‌هایی که در فرآیند نبودند، انجام شد. با این وجود بعد از تعداد کمی سیکل‌های هیدروژناسیون، ماده به حالت اولیه‌ی خودش بازگشت.

پاستولف و همکارانش [۵۳] برای سیستم Ti-Al-Nb، مشاهده کردند که ۲۸٪ تغییر شکل (کرنش مهندسی) به‌وسیله‌ی نورد سرد منجر به افزایش ۲۵٪ ظرفیت هیدروژن در مقایسه‌ی با آلیاژ ریخته‌گری شده با همان ترکیب شده است. این تغییر شکل در سطح بالا، به این معنا می‌باشد که ماده تعداد زیادی منحنی نابجایی‌های متقاطع شامل پیکربندی پیچیده دارد. این ویژگی‌ها نقشی در افزایش هیدروژن بازی می‌کند ولی با توجه به سطح بالاتر کرنش، ظرفیت آن کاهش می‌یابد که ممکن است، توضیحی پیچیده‌تر با استفاده از تغییر شکل بر روی رفتار جذب هیدروژن داشته باشد [۵۳]. کوپلاد و همکارانش [۵۴] تأثیر نورد سرد طولانی شده و همچنین آسیاکاری پراثرتری را در مورد آلیاژ پایه تیتانیوم با ساختار مکعبی مرکزدار بررسی کردند. مطالعات آن‌ها نشان داد، ترکیب TiV0.6 Mn 0.4، باعث کاهش اندازه کریستالیت و پارامتر شبکه شده ولی بر ساختار کریستالی اثری نداشته است. متأسفانه، هیچ نمونه‌ای، جذب هیدروژن را حتی بعد از ۱۰ سیکل با فشار هیدروژن (۱۰ MPa) و خلأ در دمای ۴۲۳ K نشان نداد. دلیل این کاهش ظرفیت معنادار هیدروژن هنوز مشخص نمی‌باشد ولی از آنجایی که عملیات آسیاکاری در اتم‌سفر گاز آرگون انجام شد، آلودگی اکسیژن بعید است که اتفاق افتاده باشد. امیرا و همکارانش خواص نورد سرد و آسیاکاری آلیاژ پایه تیتانیوم با ساختار مکعبی مرکزدار $TiCr_x$ ($x = 2, 1.8, \text{ and } 1.5$) را مورد بررسی قرار دادند [۵۵]. آن‌ها تبدیل $TiCr_x$ از مخلوطی از فازهای بین‌فلزی $C14$ و $C15$ به یک فاز نیمه پایدار مکعبی مرکزدار بعد از ۵ ساعت آسیاکاری تحت اتمسفر آرگون را دریافتند. همچنین مشاهده کردند نورد سرد منجر به تشکیل فاز نیمه پایدار مکعبی مرکزدار نمی‌گردد و تنها باعث کاهش اندازه دانه‌های $TiCr_x$ به کمتر از ۲۰ نانومتر گردید. با کمال تعجب، با وجود اختلاف موجود در ساختارهای کریستالی، منحنی‌های جذب هیدروژن نورد سرد و آسیاکاری نمونه‌ها در دمای ۳۲۳ K کاملاً مشابه بود.

^۶ Patselovet al.

^۷ et al.

^۸ et al.

^۹ et al.

Fleck et al.

Le and Sutcliffe

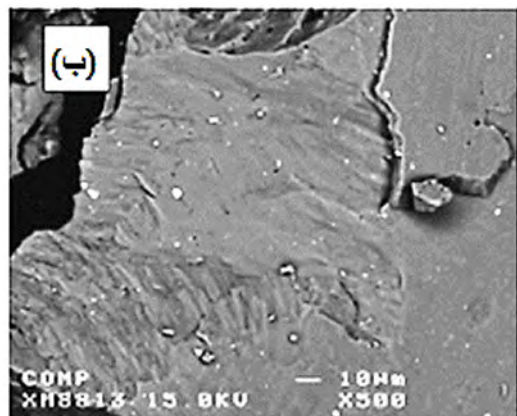
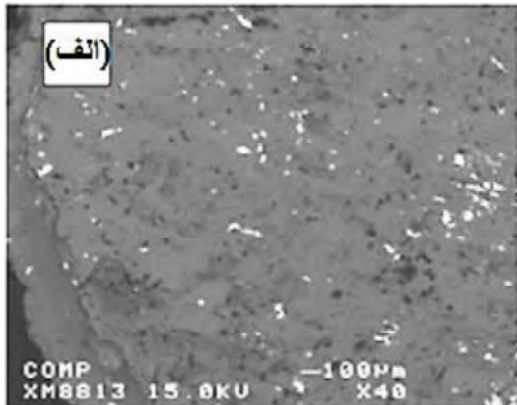
^۳ et al.

^۴ Aoki's group

^۵ et al.



منیزیم پخش شده ولی اندازه ذرات پالادیوم تقریباً از مقدار موجود در ترکیب ورقه‌ای مقایسه شده در آسیاب گلوله‌ای همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده، بزرگ‌تر می‌باشد. با این وجود همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، اولین هیدروژناسیون نمونه‌ی ورقه‌ای شده بسیار سریع‌تر از نمونه آسیابکاری شده است. علاوه بر این، زمانی که نمونه نورد سرد شده در معرض ۵ سیکل جذب هیدروژن قرار گرفت، سپس خارج و در هوا برای یک ماه ذخیره شده و فعال‌سازی تا الان سریع‌تر از نمونه‌ی آسیابکاری شده است. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های نورد سرد شده مقاومت بهتری به آلودگی هوا دارند. احتمالاً دلیل آن به خاطر مساحت سطح ویژه‌ی خیلی کوچکی است که مواد نورد سرد شده در مقایسه با مواد آسیابکاری شده دارند.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با الکترون‌های برگشتی Pd ۲/۵٪ - Mg (الف) بعد از ۲۰ پاس نورد و (ب) بعد از ۲ ساعت آسیابکاری. نقاط سفید ذرات پالادیوم هستند [۶۰].

به خاطر این ظرفیت بالای ذخیره‌سازی هیدروژن، منیزیم و آلیاژهای آن به شدت به‌عنوان مواد ذخیره‌کننده هیدروژن مورد بررسی قرار گرفتند. با این حال، نورد سرد منیزیم مشکل ساز است زیرا، تعداد محدود صفحات لغز شی در ساختار کریستالی هگزائگونال منیزیم، می‌تواند کارسختی بالایی دهد [۵۶و۵۵]. بنابراین، به محض اینکه ورق منیزیم نورد می‌گردد، می‌تواند به سرعت به تکه‌های کوچک شکسته شده و نوردهای بعدی را مشکل‌تر می‌سازد. با این وجود، در کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن، یکپارچگی مکانیکی خیلی مهم نمی‌باشد. در واقع، بعد از چندین عمل تبدیل به هیدروژن، اغلب هیدریدهای فلزی به پودر تبدیل می‌شوند که دلیل آن کاهش قابل توجه حجم در حین عمل هیدروژناسیون می‌باشد. نتیجه این‌که، برای کاربرد ذخیره‌سازی هیدروژن، نورد سرد منیزیم به وسیله‌ی تغییر شکل سرد ضعیف نیست.

اولین تلاش برای سنتز آلیاژ منیزیم برای ذخیره هیدروژن به‌وسیله‌ی نورد سرد توسط بودا و همکارانش صورت گرفت [۵۷]. آن‌ها تلاش کردند تا Mg_2Ni را توسط نورد سرد به دست آورند. برای استوکیومتری $2000+200$ ، تک فاز Mg_2Ni به دست آمد و نمونه به‌طور کامل به Mg_2NiH_4 هیدروژناسیون گردید. تشکیل Mg_2Ni توسط نفوذ بین منیزیم و نیکل در طول عملیات حرارتی انجام شد [۵۷]. نورد سرد Mg-Ni برای کاربردهای الکتروشیمیایی توسط پدناوت و همکارانش [۵۸] بررسی شد. آن‌ها بر روی ساختار سیر تکاملی الکتروشیمیایی نمونه‌های $2000-200$ نورد سرد شده به‌عنوان تابعی از تعداد پاس‌های نورد و همچنین عملیات حرارتی مطالعه کردند. مشخص شد که آلیاژ نانو کریستال Mg_2Ni می‌تواند به‌وسیله‌ی فرآیند سه مرحله‌ای مناسب شامل نورد، عملیات حرارتی و نورد مجدد به دست آید. بهترین نتیجه به‌وسیله‌ی اولین نوردی که ۹۰ پاس انجام شد و پس‌از آن عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت و با نورد مجدد با ۲۰ پاس به دست آمد و ماده‌ی فرآوری شده با ظرفیت تخلیه اولیه‌ی 20.5 mAh g^{-1} نشان داد که بسیار شبیه آلیاژ Mg_2Ni سیابکاری شده می‌باشد [۵۸]. سوگانوما و همکارانش [۵۹] برای ورق‌های منیزیم و آلومینیم نورد سرد شده و پس از آن آنیل در دمای ۶۷۳k تشکیل ترکیب تک فاز $Mg_{17}Al_{12}$ گزارش کردند. همان‌طور که انتظار می‌رفت، نامتناسب بودن Mg_2Al_3 و MgH_2 روی هیدروژناسیون رخ داد ولی ترکیب تک فاز $Mg_{17}Al_{12}$ بعد از هیدروژن زدایی احیا شد.

سیستم‌های Mg/Ti و Mg/Cu و Mg/Pd توسط تاکای تاکاچی و همکارانش بررسی شد [۶۰]. در مورد سیستم Mg/Cu آن‌ها دریافتند که ورقه‌های Mg/Cu ساختار زیرمیکرونی با نابجایی‌ها و انرژی‌های نقص چیده شدن را نشان می‌دهند که منجر می‌شود کامپوزیت به‌طور برگشت پذیر هیدروژن را جذب نماید [۶۰]. برای سیستم Mg/Ti ، افزودن لایه‌های نیکل کمک به فعال‌سازی مواد می‌کند [۶۰]. سیستم Mg/Pd همچنین به‌وسیله‌ی دوفور و هوت مطالعه شد [۶۱] و سنتز ترکیبات $Mg-Pd$ به‌وسیله نورد سرد و آسیاب گلوله‌ای مقایسه شد. آن‌ها دریافتند که برای سیستم $Mg + 2.5 \text{ wt\% Pd}$ ، هر دو فرآیند، موادی تولید می‌کند که پالادیوم به‌طور مساوی در

Takeichi et al.

Dufour and Hout

Ueda et al.

Pednault et al.

Suganuma et al.

درصد وزنی هیدروژن، عمل تبدیل به هیدروژن صورت گرفته است. فاز سفید رو شن، فولاد زنگ نزن، خاکستری روشن منیزیم و خاکستری تیره منیزیم هیدرید می‌باشد. ماهیت ناهمگن جوانه‌زنی مشخص است. جوانه‌زنی بیشتر اطراف ذره فولاد زنگ نزن رخ می‌دهد. در بزرگنمایی‌های بالاتر، سایر مکان‌های جوانه‌زنی که با ترک‌های کوچکی همراه است دیده می‌شوند و از این نتایج مشخص شد که در نورد سرد سیستم‌های $Mg-X$ نقش عمده‌ی فاز ثانویه در فراهم نمودن مکان‌های جوانه‌زنی غیر همگن برای MgH_2 است [۶۲].

معمولاً اندازه دانه، نقش مهمی را در خواص جذب هیدروژن هیدرید های فلزی بازی می‌کند، اندازه دانه‌ی کوچک‌تر سینتیک سریع‌تری می‌دهد [۶۲]. آمیرا و هوت [۶۳] آلیاژهای منیزیم متفاوت که به وسیله‌ی ریخته‌گری معمولی و ریخته‌گری تحت فشار سنتز شدند را بررسی کردند.



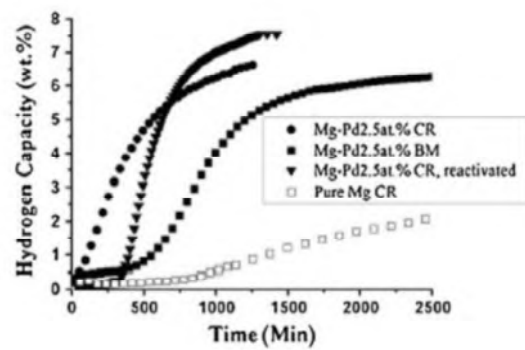
شکل ۱۲- نمونه‌ی ۵% SS Mg با اکتیواسیون بالای ۱ wt% H کونچ شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به وسیله‌ی سیگنال الکترون‌های برگشتی برای تصویربرداری استفاده شده است [۳۵].

آلیاژهای منیزیم سنتز شده به روش ریخته‌گری تحت فشار دارای اندازه دانه‌ی کوچک‌تری بودند. تمام آلیاژهایی که نورد سرد شدند، برای فعال‌سازی در اولویت هستند. آن‌ها دریافتند که اغلب آلیاژها خواص ذخیره سازی هیدروژنی بهتری نسبت به منیزیم خالص دارند. از طرفی مدل‌های ریختگی با وجود اینکه دارای اندازه دانه بزرگ‌تری می‌باشند، دارای سینتیک بهتری نسبت به قطعات ریخته‌گری تحت فشار هستند. این پدیده ممکن است با فازهای ثانویه در مرز دانه‌ها و نیز جهت ترجیح داده شده توصیف شود. لیواو همکارانش [۶۴] آلیاژ $Mg_{97}Ni_3$ را به وسیله‌ی ذوب ریسی سنتز کردند و پس از آن نوارها را در معرض نورد سرد قرار دادند. آن‌ها متوجه شدند که نورد سرد باعث ریزدانه شدن می‌شود و چگالی عیوب را افزایش می‌دهد، در نتیجه بافت مستحکمی (۰۰۲) را در کنار آن قرار می‌دهد و فاز $Mg_{2}Ni$ رسوب می‌کند. عمل هیدروژناسیون نمونه‌های نورد سرد شده بدون هیچ دوره نهفتگی هم‌سورت گرفت. عیب بافت در اولین هیدروژناسیون و سینتیک جذب سطحی توسط جرق و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت [۶۵]. با اعمال فرایند کانال‌های

*Melt Spinning

†Incubation

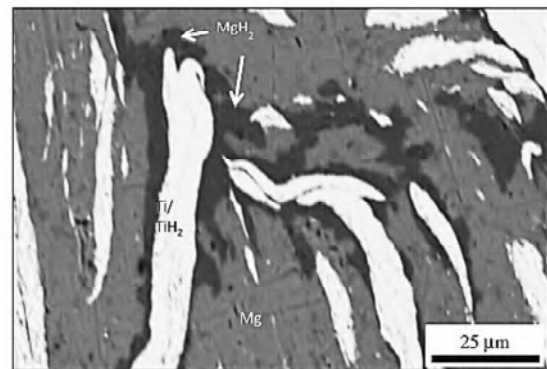
‡Jorge et al.



شکل ۱۰- منحنی فعال‌سازی آسیاکاری Pd ۲/۵ % Mg، نورد سرد شده $Mg-2.5\% Pd$ و منیزیم خالص نورد سرد شده. دمای فعال‌سازی $k=623$ ، فشار $1/3 MPa$ [۶۰].

به منظور تشخیص اثرات مکانیکی و شیمیایی نورد سرد، در مواد مختلف کنار هم، دانایی و همکارانش [۶۲] نتیجه‌گیری کردند که ترکیب منیزیم با یک عنصر به فرم هیدریدی ($Mg-Ti$) و با ماده‌ی غیر هیدریدی ویژگی‌های فعال‌سازی بهتری را نسبت به منیزیم خالص دارند. به منظور درک مکانیزم فعال‌سازی، نمونه‌ها کونچ شدند تا نقطه‌ی جوانه‌زنی فاز هیدریدی معین شود. شکل ۱۱ نشان می‌دهد که برای سیستم ($Mg-Ti$) محل ترجیحی جوانه‌زنی برای MgH_2 در کنار ذرات Ti/TiH_2 می‌باشد.

از آنجایی که TiH_2 ، هیدرید با ثبات‌تری نسبت به MgH_2 می‌باشد، ممکن است این جزایر دارای هیدروژن اولیه باشد و لذا به هیدروژناسیون منیزیم واقع در کنار این جزایر کمک می‌کند.



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی $Ti 2\% at. Mg-20$ ، مرتبه نورد سرد شده و در ظرفیت هیدروژن $16 wt\%$ کونچ شده است [۳۵].

شکل ۱۲ مطابق تصویر الکترون‌های برگشتی فولاد زنگ نزن $Steel Mg 5\% stainless$ (برحسب حجم) ۱۵ مرتبه نورد سرد شده و تا اندازه‌ی ۱

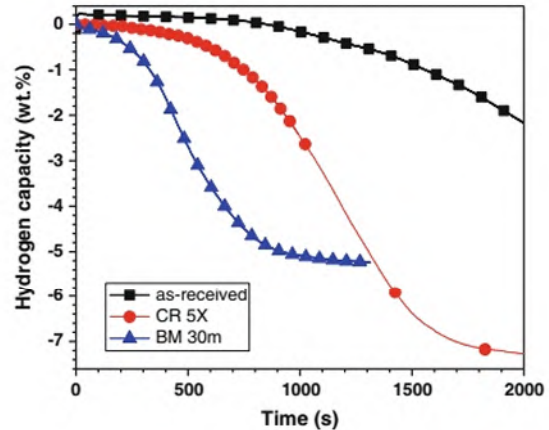
Danaie et al.

backscattered electrons

Amira and Huot

همسان زاویه دار قبل از نورد سرد روی منیزیم، آن‌ها را قادر می‌سازد تا به بافت ممتاز (۰۰۲) ارتقا یابند و نشان داد که زمان هیدروژناسیون کاهش می‌یابد. علاوه بر این، اولین هیدروژناسیون باعث متصل شدن حضور بافت (۱۰۱) با یک زمان نهفتگی می‌شود. آن‌ها این اثر زیان‌آور را به پایداری اکسید منیزیم در این جهت مربوط دانسته‌اند.

آسیاب گلوله‌ای می‌تواند بر آلیاژ هیدرید های فلزی یا حالت هیدریدی کامل اعمال شود. در واقع، آسیابکاری هیدرید ها، معمولاً ساده‌تر از آسیابکاری آلیاژها است. زیرا، حالت معمولی هیدرید ها، شکننده‌تر از آلیاژ است و بنابراین دستیابی به ساختار نانوکریستال ساده‌تر است. این اثر توسط لیوا و همکارانش [۶۶] نشان داده شده است.



شکل ۱۳- سینتیک جذب در دمای ۶۲۳ k تحت ۰/۰۶ MPa برای هیدروژن هیدریدهای منیزیم در حالت اولیه، نورد سرد برای ۵ مرتبه و آسیاب گلوله‌ای انجام شده در گاز آرگون برای ۳۰ دقیقه.

درواقع، نورد سرد می‌تواند خیلی مؤثرتر از آسیاب گلوله‌ای برای افزایش سینتیک ذخیره‌سازی هیدروژن باشد. شکل ۱۳ سینتیک جذب در دما ۶۲۳ k تحت ۰/۰۶ MPa برای هیدروژن هیدریدهای منیزیم در حالت اولیه، آسیاب گلوله‌ای انجام شده در گاز آرگون برای ۳۰ دقیقه و نورد سرد برای ۵ زمان را نشان می‌دهد. برای نمونه اولیه جذب به آرامی صورت می‌گیرد، در حالی که برای نمونه آسیابکاری و به‌ویژه نمونه نورد سرد شده به دلیل ظرفیت بالا سینتیک جذب سطحی افزایش می‌یابد. باید تأکید کرد که در این پژوهش نورد سرد در هوا و عملیات آسیاب کاری تحت گاز آرگون انجام شده است. علاوه بر این، فرآیند از MgH_2 اولیه (خام) تا محصول نهایی تنها چند دقیقه از نورد سرد زمان برده است، در حالی که آسیابکاری گلوله‌ای، حدود ۱ ساعت همراه با بارگذاری و خارج کردن ظرف مخصوص از محفظه‌ی آرگون زمان برده است. بنابراین، هزینه‌ی فرآیند نورد سرد می‌تواند حداقل به مقداری کمتر از آسیاب گلوله‌ای باشد. این باعث می‌شود که نورد سرد یک فرآیند جذاب‌تری برای تولید سطوح صنعتی باشد.

همان‌گونه که بررسی شد نورد سرد برای افزایش سینتیک جذب سطحی MgH_2 کارآمد است و هزینه‌ی کمتری نسبت به آسیاب گلوله‌ای دارد.

مرحله بعد بررسی توانایی اضافه کردن کاتالیست در مواد در هر دو فرایند بود [۶۶]. اکسیدها [۶۷] یا کامپوزیتی با $LaNi_5$ [۶۷] دوده در معرض هوا قرار گرفته نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌گیری عمومی این بررسی‌ها به این صورت است که نورد سرد تقریباً مؤثرتر از آسیابکاری گلوله‌ای در اضافه کردن هیدرید منیزیم با یک کاتالیست است، ولی نورد سرد ترجیحاً باید تحت اتمسفر کنترل‌شده به‌منظور کاهش اکسیداسیون و بنابراین اتلاف ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن باشد. در پژوهشی دیگر فلورانیو و همکارانش [۶۸] نشان دادند که مدت‌زمان کوتاه آسیابکاری (۲۰ دقیقه) باعث بهبود سینتیک MgH_2 نورد سرد شده است. با این حال، از آنجایی که بهبود این عمل نسبتاً کم می‌باشد، گزارش شده که آیا این فرآیند برای کاربردهای تجاری مناسب است.

ترکیبی از آسیابکاری گلوله‌ای، کانال‌های هم مقطع زاویه‌دار و نورد سرد توسط روسزو و همکارانش بررسی شده است [۶۹]. ابتدا آن‌ها مخلوطی از منیزیم و نیکل را در یک دستگاه آسیابکاری به نام SPEX با انرژی بالا آسیابکاری نمودند و پودر معمولی به‌دست‌آمده به صورت یک گلوله فشرده شد. گلوله بعد از آن به‌وسیله‌ی کانال‌های هم مقطع زاویه‌دار طبق مسیر A (بخش ۳-۵ را ملاحظه نمایید) تا حدود ۱۰ مرتبه نورد سرد شد. آن‌ها دریافتند که هر دو روش کانال‌های هم مقطع زاویه‌دار یا نورد سرد باعث کاهش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن پودر آسیابکاری شده می‌شود ولی، در حالت نورد سرد سینتیک سریع‌تر بود.

۶- نتیجه‌گیری

اولین بازرسی‌ها در مقاله‌های مروری نشان داده افزایش خواص جذب هیدروژن می‌تواند اساساً به‌وسیله‌ی تمامی روش‌های پوشش داده‌شده، اما با پیشرفت در سطوح متفاوت به دست آید. میزان درک تأثیر روش‌های SPD بر خواص ذخیره هیدروژن در هیدرید های فلزی هنوز هم نسبتاً پایین می‌باشد. با این حال، اولین نتایج امیدوارکننده می‌باشد و شباهت با آسیابکاری مکانیکی را در اثر به دست آوردن ساختار نانو کریستالی نشان می‌دهد و باعث افزایش خواص ذخیره‌ی هیدروژن می‌شوند. اگرچه برخی از روش‌های SPD مانند نورد سرد و فورج ساده‌تر از بقیه‌ی روش‌ها می‌توانند در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرند، اما نتایج در سطح صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد، لذا باید بررسی اساسی در همه‌ی روش‌های SPD ادامه یابد، زیرا دانش به‌دست‌آمده با استفاده از یک روش می‌تواند به درک روش‌های دیگر کمک کند. بنابراین، برخی از پارامترها در یک روش مطالعه شده است، در صورتی که در بقیه‌ی روش‌ها مطالعه زیادی نشده است. نتایج نشان داده است که هیدریدهای فلزی آسیابکاری شده، شامل دانسیته‌ی بالایی از دوقلوبی‌های تغییر شکل هستند. همچنین نتایج فرآیند پیچش تحت فشار بالا نشان داده است که برای بهبود قابلیت جذب هیدروژن، ریز دانه بودن مهم‌تر از دانسیته‌ی نابجایی است. همچنین برای این روش قابلیت جذب هیدروژن در مرز دانه وجود دارد که این پدیده را به کرنش بالای وارد بر ماده نسبت داده‌اند. اثر فرایند کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار بر هیدریدهای فلزی، بهبود سینتیک جذب هیدروژن و محدود کردن رشد دانه را

Reveszet al.

Leivaet al.

Florianoe et al.



ترجمه و اقتباس از این کتاب می‌باشد و حق تألیف به صورت کتاب برای نویسندگان این مقاله محفوظ می‌باشد.

نشان داده است. برای نورد سرد نتایج بیان کرده است که ترکیب فلز با یک عنصر به فرم هیدریدی و با ماده‌ی غیر هیدریدی ویژگی‌های فعال‌سازی بهتری را نسبت به فلز خالص دارند. به طور کلی بیان شده است که برای افزایش سینتیک ذخیره‌سازی هیدروژن فرایند نورد سرد می‌تواند خیلی مؤثرتر از آسیاب گلوله‌ای به ویژه برای کاربردهای تجاری باشد.

تذکر: این مقاله خلاصه‌ای از ترجمه کتاب *Enhancing Hydrogen Storage Properties of Metal Hybrides: Enhancement by Mechanical Deformations* می‌باشد و تمام تصاویر و مطالب دقیقاً

منابع

۱۸. Klassen, T., Herr, U., Averback, R.S.: Ball milling of systems with positive heat of mixing: Effect of temperature in Ag-Cu. *Acta Mater.* 45(7), 2921–2930 (1997)
۱۹. Edalati, K., Horita, Z.: A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988. *Mater. Sci. Eng. A* 652, 325–352 (2016).
۲۰. Ebrahimi-Purkani, A., Kashani-Bozorg, S.F.: Nanocrystalline Mg₂Ni-based powders produced by high-energy ball milling and subsequent annealing. *J. Alloy. Compd.* 456(1–2), 211–215 (2008).
۲۱. Vermeulen, P.; Thiel, E.F.M.J.v., Notten, P.H.L.: Ternary MgTiX-alloys: a promising route toward low-temperature, high-capacity, hydrogen-storage material thin films. *Chem. Eur. J.* 13 (35), 9892–9898 (2007)
۲۲. Rousselot, S., Bichat, M.P., Guay, D., Roué, L.: Structure and electrochemical behaviour of metastable Mg₅₀Ti₅₀ alloy prepared by ball milling. *J. Power Sources* 175(1), 621–624 (2008).
۲۳. Varin, R.A., Zbroniec, L., Polanski, M., Bystrzycki, J.: A review of recent advances on the effects of microstructural refinement and nano-catalytic additives on the hydrogen storage properties of metal and complex hydrides. *Energies* 4(1), 1–25 (2011)
۲۴. Leiva, D.R., Jorge, A.M., Ishikawa, T.T., Huot, J., Fruchart, D., Miraglia, S., Kiminami, C.S., Botta, W.J.: Nanoscale grain refinement and H-Sorption properties of MgH₂ processed by high-pressure torsion and other mechanical routes. *Adv. Eng. Mater.* 12(8), 786–792 (2010)
۲۵. Huot, J., Ravnsbæk, D.B., Zhang, J., Cuevas, F., Latroche, M., Jensen, T.R.: Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials. *Prog. Mater. Sci.* 58(1), 30–75 (2013).
۲۶. Faisal, M., Gupta, A., Shervani, S., Balani, K., Subramaniam, A.: Enhanced hydrogen storage in accumulative roll bonded Mg-based hybrid. *Int. J. Hydrogen Energy* 40(35), 11498–11505 (2015). doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.095
۲۷. Hongo, T., Edalati, K., Iwaoka, H., Arita, M., Matsuda, J., Akiba, E., Horita, Z.: High-pressure torsion of palladium: hydrogen-induced softening and plasticity in ultrafine grains and hydrogen-induced hardening and embrittlement in coarse grains. *Mater. Sci. Eng. A* 618, 1–8 (2014). doi:10.1016/j.msea.2014.08.074
۲۸. Bridgman, P.W.: Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure. *Phys. Rev.* 48(10), 825–847 (1935)
۲۹. Zhilyaev, A.P., Langdon, T.G.: Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications. *Prog. Mater. Sci.* 53(6), 893–979 (2008)
۱. Benjamin, J.S., Volin, T.E.: The mechanism of mechanical alloying. *Metall. Trans.* 5, 1929 (1974)
۲. Huot, J., Liang, G., Schulz, R.: Mechanically alloyed metal hydride systems. *Appl. Phys. A* 72, 187–195 (2001)
۳. Suryanarayana, C.: Recent developments in mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18(3), 203–211 (2008)
۴. Valiev, R.Z., Zehetbauer, M.J., Estrin, Y., Höppel, H.W., Ivanisenko, Y., Hahn, H., Wilde, G., Roven, H.J., Sauvage, X., Langdon, T.G.: The innovation potential of bulk nanostructured materials. *Adv. Eng. Mater.* 9(7), 527–533 (2007)
۵. Gaffet, E., Harmelin, M., Faudot, F.: Far-from-equilibrium phase transition induced by mechanical alloying in the Cu-Fe system. *J. Alloy. Compd.* 194(1), 23–30 (1993).
۶. Mine, Y., Tsumagari, T., Horita, Z.: Hydrogen trapping on lattice defects produced by high-pressure torsion in Fe-0.01 mass% C alloy. *Scripta Mater.* 63(5), 552–555 (2010).
۷. Tjong, S.C., Chen, H.: Nanocrystalline materials and coatings. *Mater. Sci. Eng., R* 45(1–2), 1–88 (2004).
۸. Suryanarayana, C.: Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 46(1–2), 1–184 (2001)
۹. Danaie, M., Tao, S.X., Kalisvaart, P., Mitlin, D.: Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) powder. *Acta Mater.* 58(8), 3162–3172 (2010)
۱۰. Young, R.A.: The rietveld method. In: Young, R.A. (ed.) *IUCr Monographs on Crystallography-5*, p. 298. Oxford University Press, Oxford (1993)
۱۱. Bridgman, P.W.: On torsion combined with compression. *J. Appl. Phys.* 15(6), 273–283 (1943)
۱۲. Valiev, R.Z., Islamgaliev, R.K., Alexandrov, I.V.: Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Prog. Mater. Sci.* 45, 103–189 (2000)
۱۳. Edalati, K., Emami, H., Matsuda, J., Akiba, E., Horita, Z.: Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Mater.* 88, 190–195 (2015).
۱۴. Dreele, R.B.V.: Rietveld refinement. In: Dinnebier, R.E., Billinge, S.J.L. (eds.) *Powder Diffraction: Theory and Practice*, p. 582. RSC Publishing, Cambridge (2008)
۱۵. Cranswick, L.M.D.: Computer software for powder diffraction. In: Dinnebier, R.E., Billinge, S.J.L. (eds.) *Powder Diffraction: Theory and Practice*, p. 582. RSC Publishing, Cambridge (2008)
۱۶. Cheary, R.W., Coelho, A.A., Cline, J.P.: Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 109(1), 1–25 (2004)
۱۷. Gayle, F.W., Biancanello, F.S.: Stacking faults and crystallite size in mechanically alloyed Cu-Co. *Nanostruct. Mater.* 6(1–4), 429–432 (1995).



- Structure-properties relationship. *J. Alloy. Compd.* 446–447, 114–120 (2007)
۴۴. Jorge Jr, A.M., Prokofiev, E., Ferreira de Lima, G., Rauch, E., Veron, M., Botta, W.J., Kawasaki, M., Langdon, T.G.: An investigation of hydrogen storage in a magnesium-based alloy processed by equal-channel angular pressing. *Int. J. Hydrogen Energy* 38(20), 8306–8312 (2013).
۴۵. Skripnyuk, V.M., Rabkin, E., Bendersky, L.A., Magrez, A., Carreño-Morelli, E., Estrin, Y.: Hydrogen storage properties of as-synthesized and severely deformed magnesium—multiwall carbon nanotubes composite. *Int. J. Hydrogen Energy* 35(11), 5471–5478 (2010)
۴۶. Bonisch, M., Zehetbauer, M.J., Krystian, M., Setman, D., Krexner, G.: Stabilization of lattice defects in HPT-deformed palladium hydride. In: Wang, J.T., Figueiredo, R.B., Langdon, T.G. (eds.) *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation: Nanospd5, Pts 1 and 2*, vol. 667–669. *Materials Science Forum*, pp. 427–432. (2011)
۴۷. Hongo, T., Edalati, K., Iwaoka, H., Arita, M., Matsuda, J., Akiba, E., Horita, Z.: High-pressure torsion of palladium: hydrogen-induced softening and plasticity in ultrafine grains and hydrogen-induced hardening and embrittlement in coarse grains. *Mater. Sci. Eng. A* 618, 1–8 (2014).
۴۸. Fleck, N.A., Johnson, K.L., Mear, M.E., Zhang, L.C.: Cold-rolling of foil. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B-J. Eng. Manufact.* 206(2), 119–131 (1992).
۴۹. Lee, S.H., Saito, Y., Tsuji, N., Utsunomiya, H., Sakai, T.: Role of shear strain in ultragrain refinement by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Scr. Mater.* 46(4), 281–285 (2002).
۵۰. Nishimura, C., Komaki, M., Hwang, S., Amano, M.: V-Ni alloy membranes for hydrogen purification. *J. Alloy. Compd.* 330, 902–906 (2002).
۵۱. Chung, H.S., Lee, J.-Y.: Hydriding and dehydriding reaction rate of FeTi intermetallic compound. *Int. J. Hydrogen Energy* 10(7–8), 537–542 (1985).
۵۲. Zhang, H., Huang, G., Wang, L., Roven, H.J., Pan, F.: Enhanced mechanical properties of AZ31 magnesium alloy sheets processed by three-directional rolling. *J. Alloy. Compd.* 575, 408–413 (2013)
۵۳. Trudeau, M.L., Dignard-Bailey, L., Schulz, R., Tessier, P., Zaluski, L., Ryan, D.H., Strom-Olsen, J.O.: The oxidation of nanocrystalline FeTi hydrogen storage compounds. *Nanostruct. Mater.* 1, 457–464 (1992)
۵۴. Couillaud, S., Enoki, H., Amira, S., Bobet, J.L., Akiba, E., Huot, J.: Effect of ball milling and cold rolling on hydrogen storage properties of nanocrystalline TiV1.6Mn0.4 alloy. *J. Alloy. Compd.* 484(1–2), 154–158 (2009).
۵۵. Valiev, R., Langdon, T.G.: Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Prog. Mater. Sci.* 51, 881–981 (2006)
۵۶. Langdon, T.G.: The characteristic of grain refinement in materials processed by severe plastic deformation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 13(1), 6–14 (2006)
۵۷. Ueda, T.T., Tsukahara, M., Kamiya, Y., Kikuchi, S.: Preparation and hydrogen storage properties of Mg-Ni-Mg₂Ni laminate composites. *J. Alloy. Compd.* 386, 253–257 (2005)
۵۸. Pedneault, S., Roué, L., Huot, J.: Synthesis of metal hydrides by cold rolling. *Mater. Sci. Forum* 570, 33–38 (2008)
۵۹. Suganuma, K., Miyamura, H., Kikuchi, S., Takeichi, N., Tanaka, K., Tanaka, H., Kuriyama, N., Ueda, T.T., Hohenwarter, A., Bachmaier, A., Gludovatz, B., Scheriau, S., Pippan, R.: Technical parameters affecting grain refinement by high pressure torsion. *Int. J. Mater. Res.* 100(12), 1653–1661 (2009).
۶۰. Sergueeva, A.V., Song, C., Valiev, R.Z., Mukherjee, A.K.: Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing. *Mater. Sci. Eng. A* 339(1–2), 159–165 (2003).
۶۱. Edalati, K., Matsuda, J., Yanagida, A., Akiba, E., Horita, Z.: Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: similarities and differences. *Int. J. Hydrogen Energy* 39(28), 15589–15594 (2014). doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.124
۶۲. Bonarski, B.J., Schafner, E., Mingler, B., Skrotzki, W., Mikulowski, B., Zehetbauer, M.J.: Texture evolution of Mg during high-pressure torsion. *J. Mater. Sci.* 43(23–24), 7513–7518 (2008).
۶۳. Kusadome, Y., Ikeda, K., Nakamori, Y., Orimo, S., Horita, Z.: Hydrogen storage capability of MgNi₂ processed by high pressure torsion. *Scr. Mater.* 57(8), 751–753 (2007)
۶۴. Révész, Á., Kánya, Z., Verebelyi, T., Szabó, P.J., Zhilyaev, A.P., Spassov, T.: The effect of high-pressure torsion on the microstructure and hydrogen absorption kinetics of ball-milled Mg₇₀Ni₃₀. *J. Alloy. Compd.* 504(1), 83–88 (2010)
۶۵. Skripnyuk, V., Rabkin, E., Estrin, Y., Lapovok, R.: The effect of ball milling and equal channel angular pressing on hydrogen absorption/desorption properties of Mg-4.95 wt% Zn-0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. *Acta Mater.* 52(2), 405–414 (2004)
۶۶. Révész, Á., Kis-Tóth, Á., Varga, L.K., Schafner, E., Bakonyi, I., Spassov, T.: Hydrogen storage of melt-spun amorphous Mg₆₅Ni₂₀Cu₅Y₁₀ alloy deformed by high-pressure torsion. *Int. J. Hydrogen Energy* 37(7), 5769–5776 (2012).
۶۷. Hongo, T., Edalati, K., Arita, M., Matsuda, J., Akiba, E., Horita, Z.: Significance of grain boundaries and stacking faults on hydrogen storage properties of Mg₂Ni intermetallics processed by high-pressure torsion. *Acta Mater.* 92, 46–54 (2015)
۶۸. Huot, J., Swainson, I., Schulz, R.: Phase transformation in magnesium hydride induced by ball milling. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 31(1), 135–144 (2006)
۶۹. Krystian, M., Setman, D., Mingler, B., Krexner, G., Zehetbauer, M.J.: Formation of superabundant vacancies in nano-Pd-H generated by high-pressure torsion. *Scr. Mater.* 62(1), 49–52 (2010).
۷۰. Skripnyuk, V., Buchman, E., Rabkin, E., Estrin, Y., Popov, M., Jorgensen, S.: The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg–Ni alloy. *J. Alloy. Compd.* 436, 99–106 (2007)
۷۱. Lima, G.F., Jorge, A.M., Leiva, D.R., Kiminami, C.S., Bolfarini, C., Botta, W.J.: Severe plastic deformation of Mg-Fe powders to produce bulk hydrides—art. no. 012015. In: Schultz, L., Eckert, J., Battezzati, L., Stoica, M. (eds.) *13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials*, vol. 144. *Journal of Physics Conference Series*, pp. 12015–12015. Iop Publishing Ltd, Bristol (2009)
۷۲. Løken, S., Solberg, J.K., Maehlen, J.P., Denys, R.V., Lototsky, M.V., Tarasov, B.P., Yartys, V.A.: Nanostructured Mg–Mn–Ni hydrogen storage alloy:



- Tsukahara, M.: Hydrogen storage properties of Mg-Al alloy prepared by superlamination technique. *Adv. Mater. Res.* 26–28, 857–860 (2007)
٦٠. Takeichi, N., Tanaka, K., Tanaka, H., Ueda, T.T., Kamiya, Y., Tsukahara, M., Miyamura, H., Kikuchi, S.: The hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure. *J. Alloy. Compd.* 446–447, 543–548 (2007)
٦١. Dufour, J., Huot, J.: Study of Mg6Pd alloy synthesized by cold rolling. *J. Alloy. Compd.* 446–447, 147–151 (2007)
٦٢. Danaie, M., Mauer, C., Mitlin, D., Huot, J.: Hydrogen storage in bulk Mg-Ti and Mg-stainless steel multilayer composites synthesized via accumulative roll-bonding (ARB). *Int. J. Hydrogen Energy* 36(4), 3022–3036 (2011).
٦٣. Amira, S., Huot, J.: Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys. *J. Alloy. Compd.* 520, 287–294 (2012).
٦٤. Langdon, T.G.: The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing. *Mater. Sci. Eng. A* 462(1–2), 3–11 (2007).
٦٥. Jorge Jr, A.M., Ferreira de Lima, G., Martins Triques, M.R., Botta, W.J., Kiminami, C.S., Nogueira, R.P., Yavari, A.R., Langdon, T.G.: Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling. *Int. J. Hydrogen Energy* 39(8), 3810–3821 (2014).
٦٦. Leiva, D.R., Jorge, A.M., Ishikawa, T.T., Huot, J., Fruchart, D., Miraglia, S., Kiminami, C.S., Botta, W.J.: Nanoscale grain refinement and H-Sorption properties of MgH₂ processed by high-pressure torsion and other mechanical routes. *Adv. Eng. Mater.* 12(8), 786–792 (2010)
٦٧. Krystian, M., Zehetbauer, M.J., Kropik, H., Mingler, B., Krexner, G.: Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by equal channel angular pressing. *J. Alloy. Compd.* 509(Supplement 1), S449–S455 (2011).
٦٨. Floriano, R., Leiva, D.R., Deledda, S., Hauback, B.C., Botta, W.J.: Cold rolling of MgH₂ powders containing different additives. *Int. J. Hydrogen Energy* 38(36), 16193–16198 (2013).
٦٩. Révész, Á., Gajdics, M., Varga, L.K., Krállics, G., Péter, L., Spassov, T.: Hydrogen storage of nanocrystalline Mg–Ni alloy processed by equal-channel angular pressing and cold rolling. *Int. J. Hydrogen Energy* 39(18), 9911–9917 (2014).

