

铸态 Ti-Zr-Ni 准晶的贮氢特性

黄火根¹, 银 陈¹, 吴 江², 张鹏程³

- (1. 表面物理与化学国家重点实验室, 绵阳 621907;
2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024;
3. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘 要: 研究铸态 Ti-Zr-Ni 准晶体的贮氢特性。 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 合金在吸铸条件下形成了近单一的二十面体准晶相(IQC 相), 其吸氢坪台压力在 170 °C 时约 20 kPa, 160 °C 时只有 0.6 kPa, 吸氢量为 0.8%(质量分数); 而 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 合金在同样条件下则形成了 IQC、 MgZn_2 结构的 C14 Laves 相与体心立方结构的 β -(Ti, Zr) 固溶相, 它可实现室温贮氢, 150 °C 时贮氢量达到 4%, 且具有较好的吸氢动力学。结果表明, 合金成分与制备方法对 Ti-Zr-Ni 准晶的贮氢特性有较大影响。

关键词: Ti-Zr-Ni 合金; 准晶; 贮氢; 吸铸

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Hydrogen storage of as-cast Ti-Zr-Ni quasicrystals

HUANG Huo-gen¹, YIN Chen¹, WU Jiang², ZHANG Peng-cheng³

- (1. National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
3. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Hydrogen storage characteristics of quasicrystalline alloys $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ and $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ prepared by suction-casting method were investigated primarily. $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ alloy, in which a nearly pure icosahedral quasicrystal (IQC) phase can form, has a low H-absorbing capacity of 0.8% (mass fraction) and different plateau pressures at different temperatures, 20 kPa at 170 °C and 0.6 kPa at 160 °C, respectively. However, a minor mixture of C14 Laves (MgZn_2 -type) and β -(Ti, Zr) solution (bcc structure) phases is coexisted with the IQC in $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ alloy that can load H at room temperature with a maximum storage of 4% at 150 °C and displayed good H-absorption dynamic behaviors, suggesting a promising future as new H-absorbing material. The results show that the alloy composition and preparation of Ti-Zr-Ni IQC have a significant effect on its H storage.

Key words: Ti-Zr-Ni alloy; quasicrystal; hydrogen storage; suction-casting

准晶是一种具有非晶体学旋转对称性的准周期长程平移有序相^[1], 其特殊结构决定了它的一系列独特性能及其潜在的实用性^[2]。早期准晶的合金组元与氢亲和力较小, 因而当时人们没有认识到准晶的可贮氢性。直到首例 Ti-Zr-Ni 准晶^[3]被报道, 人们才开始关注准晶的贮氢性能。因为 Ti-Zr-Ni 准晶是一个典型的

稳定二十面体准晶系, 其结构中含有大量有利于氢原子占位的四面体间隙, 且 Ti/Zr 组元与氢都具有很强的化学亲和力。VIANO 等^[4]研究了 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 甩带准晶的吸氢特性, 发现在 260 °C 和 40×10^6 Pa 条件下其吸氢能力达到氢金属比 H/M=1.6。随后 STROUD 等^[5]进一步研究得知, 用电解法装载, $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 甩带准

晶的吸氢能力 H/M 升至 1.9。而最近 KELTON 等^[6]报道称, $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 准晶的贮氢能力甚至达到 $H/M=3$, 相当于质量分数为 4%。可见, Ti/Zr 基准晶的贮氢能力优于 $LaNi_5$ 与 $TiFe(1\% \sim 2\%, \text{质量分数})$ 等贮氢合金。不仅如此, 它们还能够实现循环吸放氢^[7]。因此, Ti/Zr 基准晶有望成为新一代贮氢合金材料^[8-9]。不过, Ti-Zr-Ni 准晶的贮氢研究工作目前国内开展较少, 而国外报道主要是针对甩带急冷法与机械合金化法制备的 Ti-Zr-Ni 准晶。本文作者采用吸铸法制备 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ ^[10-12] 与 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 两种不同合金成分的准晶样品, 研究了它们的贮氢特性。

1 实验

按摩尔分数配置 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 与 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 合金, 其中 Ti、Zr 和 Ni 3 种合金组元均使用高纯料, 纯度分别为 99.99%, 99.9% 与 99.9%(质量分数)。采用钨极非自耗真空电弧炉熔炼母合金, 该炉工作电压 12 V, 工作电流 200 A, 真空度 10^{-3} Pa, 保护气体为氩气。为了使得母合金中的氧含量最小化, 每次熔炼母合金前, 先熔炼一遍预先放置的高纯钛金属。为了得到成分均匀的纽扣状母合金, 合金炼制 3 次。前两次炼制后母合金都冷却至室温, 最后一次炼制后直接采用自制分体式水冷铜模吸铸设备制备出 d 3 mm 的圆柱状铸锭样品。样品吸氢前后的相结构采用日本岛津公司的 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪和丹东射线仪器有限公司 Y-2000 型 X 射线衍射仪测定, X 射线源选用 Cu 靶 K_{α} 射线, 扫描步长分别为 0.02° 与 0.03° 。用安装在 Sirion 200 热场发射扫描电镜的 Noran System SIX 能谱仪(EDS)分析样品的成分。采用美国 AEC 公司生产的 PCI 测试设备测定准晶样品的贮氢特性。

2 实验结果

2.1 相结构测定

准晶的制备通常需要快冷, 如早期采用的甩带制备方法冷却速率达到 $10^6 \sim 10^9$ K/s^[13]。Ti-Zr-Ni 合金具有很强的准晶形成能力, 因而不需要太高的冷却速率, 采用铸造法即可制备。图 1 所示为真空吸铸设备的结构简图。熔炼好的母合金放在母锭窝中, 熔化后在上下的压差下被吸入吸铸孔内, 形成棒状样品。由于样品的底部靠近冷却水管, 冷速较大, 因而准晶形成能

力较强; 而样品顶部远离冷却水管, 冷速较小, 因而准晶形成能力较弱。 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 与 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 吸铸准晶样品的 XRD 谱如图 2 所示。利用 Cahn 法^[14]标定, 可知两个准晶样品都主要形成了二十面体准晶相 (IQC), 其中前者的顶端还存在少量六方结构的 α -Ti/Zr 固溶相, 而后者还有体心立方结构 β -Ti/Zr 固溶相和 $MgZn_2$ 结构的 C14 Laves 相生成。通过对比可以看出,

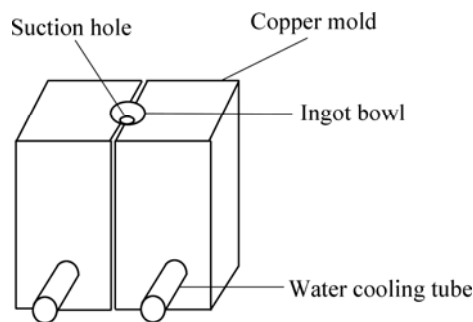


图1 真空吸铸设备的结构简图

Fig.1 Sketch of detachable water-cooled copper mold suction-casting apparatus

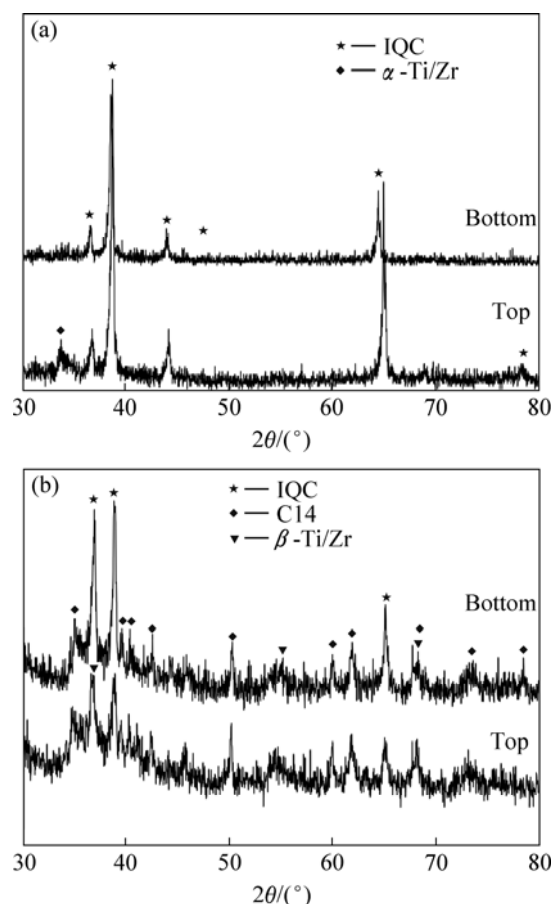


图2 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 与 $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 吸铸样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of suction-cast samples: (a) $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$; (b) $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (IQC indexed by Cahn scheme^[14])

在同样的铸态条件下, $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 合金的准晶形成能力强于 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 。

2.2 成分测定

KIM 等^[7]研究发现, 薄带准晶暴露在空气中很容易形成 15 nm 厚的表面氧化层, 这致密氧化层的存在会阻碍氢气分子在样品表面的解离与向内扩散, 从而大大延长准晶在贮氢过程中的孕育时间, 提高载氢温度和压力。为了去除这一氧化层的影响, 通常采用离子溅射方法将其剥离, 并在外面加镀一层 Pd 膜进行保护。因为准晶薄带的厚度大都是 μm 级, 所以表面的氧化层对其贮氢性能存在较大影响。本实验的准晶样品是块体材料, 它们在进行贮氢实验前需要碾碎, 从而得到大量的新鲜表面, 这些表面暴露在空气中的时间较短, 再氧化应该较小, 故其成分应该接近初始样品的体相。图 3 所示为初始 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 样品的 EDS 谱。在该图中没有 O 元素的特征峰, 而只有 Ti、Zr 和 Ni 元素的特征峰, 可见该样品体相氧化程度很小。

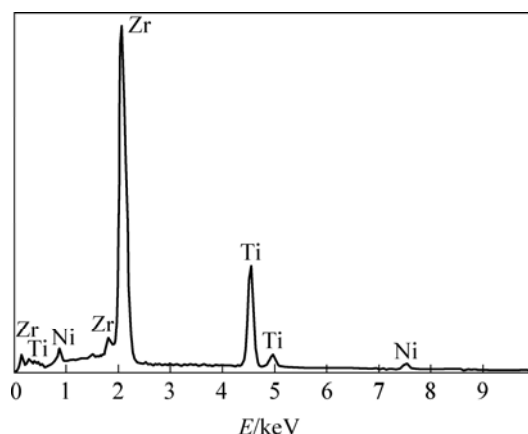


图 3 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 吸铸准晶棒的 EDS 谱

Fig.3 Energy dispersive spectroscopy of as-cast $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ quasicrystalline rod

2.3 贮氢特性测定

将棒状 Ti-Zr-Ni 准晶样品粉碎后放入 PCI 测试系统的高真空不锈钢样品室中进行测试。图 4 所示为 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶在 160 °C 与 170 °C 两个温度下的 $P-C-T$ 曲线。它们具有较平的坪台压区与较低的坪台压力, 其中 160 °C 时坪台压为 0.6 kPa 左右, 而 170 °C 时的坪台压约 20 kPa。研究表明^[15], 采用甩带法与机械合金化法制备的 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 准晶, 其坪台压分别低于 0.5 kPa(350 °C)与 1 kPa(250 °C)。显然, 本实验数据偏高。不过, $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶的吸氢量不到 0.8%, 与

$\text{Ti}_{40}\text{Hf}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶类似相^[15]的贮氢量接近, 却比 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 甩带准晶(约 2.5%)低了很多。图 5 所示为 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶第 3 次吸氢时氢浓度随时间的变化。在 250 °C 下样品的吸氢能力没有多大变化, 其贮氢量仍在 0.8% 左右。然而经过几次循环吸放氢后, 样品吸氢速率较快, 1 000 s 的时间内即可达到最大吸氢量, 该值与初始饱和吸氢量相差较小, 这反映出 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶吸氢后每次放氢比较充分, 说明它具有较好的吸放氢循环能力。图 6 所示为 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 吸铸样品在不同温度下氢浓度随时间的变化。样品在 30 °C 的低温下第 1 次吸氢时经过约 400 s 的孕育期后开始吸氢, 并在 100 s 左右的时间内很快达到吸氢饱和, 最大吸氢量略高于 1.5%。之后对样品升温至 300 °C 进行放氢, 并紧接着在 60 °C 与 150 °C 温度下进行第 2 次和第 3 次吸氢。两次吸氢都没有出现明显

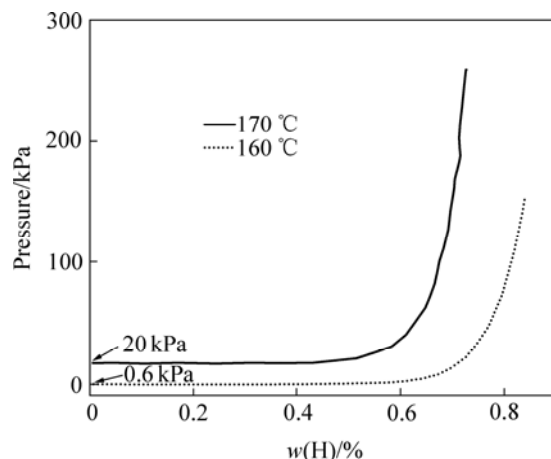


图 4 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 吸铸准晶合金的 $P-C-T$ 曲线

Fig.4 $P-C-T$ curves of as-cast $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ quasicrystalline alloy

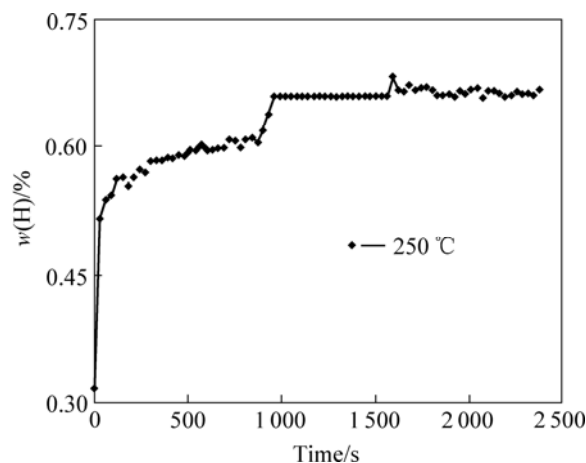


图 5 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶合金在 250 °C 下的吸氢动力学曲线

Fig.5 H absorbing dynamics curve of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ quasicrystalline alloy at 250 °C

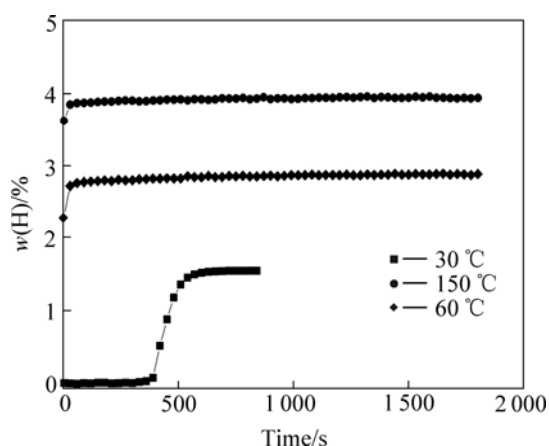


图 6 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 吸铸准晶合金的吸氢动力学曲线

Fig.6 H absorbing dynamics curves of as-cast $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ quasicrystalline alloy

的孕育期, 吸氢速率很快, 且贮氢量逐渐升高, 从 2.8% 升至 4%, 其贮氢水平高于文献报道的结果(2.5%), 达到前面提到的 $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$ 准晶的贮氢能力。经过几次吸氢后 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 与 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 准晶样品都发生了粉化现象。对它们进行粉末 XRD 测试, 结果表明合金中准晶相与晶体相完全发生了结构转变, 都形成了氢化物相(Ti, Zr)-H, 如图 7 所示。

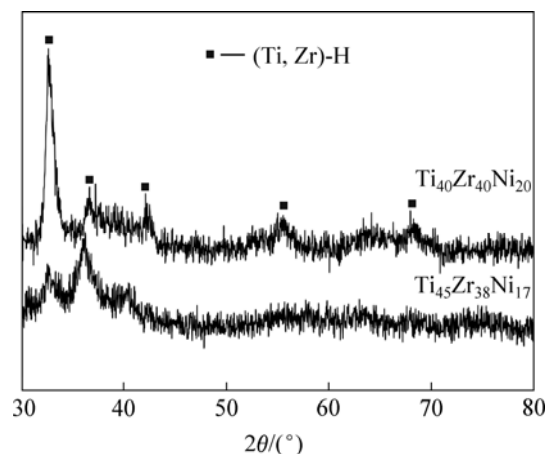


图 7 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 与 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 准晶合金几次吸氢后的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ and $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ quasicrystalline alloys after several H absorption and desorption cycles

3 讨论

显然, 合金成分的不同对准晶的贮氢能力影响较

大。同样的制备条件下, $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶样品在气相中的贮氢量不到 0.8%, 而与之相近的 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 合金能够贮存约 4% 的氢。而且, 前者生成的是近单一的 IQC 相(图 2(a)), 而后者除了 IQC 相外, 还析出了一定比例的 C14 相和少量的 β 相(图 2(b))。尽管已有研究表明 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 合金形成 C14 相时也能贮存一定量的氢, 但贮氢量低于 2.5%^[7]。分析认为, 导致 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 与 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 准晶合金吸氢能力相差如此之大的原因可能有两方面: 其一, 两个合金准晶相中能够容纳氢原子的有效间隙的比例不一样, 因为二者准晶相的峰位比较接近(图 2), 其准晶格常数相差应该不大, 因而它们的准晶单胞中所包含的四面体间隙数目也基本相同, 那么它们的储氢量主要与有效四面体间隙的比例有关; 其二, 二者固态界面的数目不同, 从图 2 可以看出, 相对于 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$, $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 合金的衍射峰较宽, 说明它的晶粒尺寸较小, 晶界较多, 且它是多相合金, 其相界也较多, 这些界面的存在能够为氢的储存提供有利位置^[16]。另外, 界面还能对氢原子的扩散提供快速通道^[16], 从而在一定程度上说明了 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 合金快速吸氢(图 6)的缘故。此外, 相对于甩带法和球磨法制备的 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 准晶相, 本研究的铸态 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 准晶合金具有更高的吸氢量, 也可能是增加了相界所致。

在表面氧化层没有处理前, $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 甩带准晶进行贮氢需要 230 °C 的高温以及 2.7×10^6 Pa 的高压^[4]。同样, 采用粉末冶金制备的 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 准晶样品, 其表面存在氧化层时贮氢也需要 200 °C 的高温和长达 200 h 的孕育时间^[7]。采用吸铸法制备准晶样品, 它们在进行贮氢实验前才被碾碎成毫米级的小颗粒, 这些颗粒的新鲜表面暴露在空气中的时间较短。在没有经过任何表面处理的条件下, 它们不仅能够实现室温贮氢(1×10^6 Pa), 而且孕育时间也很短, 这说明样品碾碎后短时间内其表面的氧化程度很小, 可以忽略, 同时也可以看出易氧化的材料在吸氢前应尽可能缩短在空气中的暴露时间。

合金在吸氢后结构还发生了转变, 说明准晶结构与 C14 相吸氢后其晶胞膨胀的同时容易发生畸变, 最终向氢化物相转变。

此外, 结合图 2 与图 7 可以看出, $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 准晶合金吸氢前后都存在一定的择优取向, 而 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 合金则不存在这种情况。据文献[17-18]报道, 氢在 Pd 金属表面的吸附与 Pd 的晶体学取向具有较大的关联, 这意味着两个准晶合金储氢量的较大差异, 也可能与它们的取向不同有关, 这一点有待于进一步研究。

4 结论

1) $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$ 铸态准晶合金贮氢具有较平的坪台区, 160 °C 时其坪台压力仅为 0.6 kPa, 170 °C 时增至 20 kPa 左右, 其贮氢量低于 0.8%。

2) $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 铸态准晶合金在室温时可贮氢, 其贮氢量随温度的升高而增加, 在 150 °C 温度下达到 4%。

3) 经过几次吸放氢后两合金都发生了结构转变, 形成了氢化相。

4) 相对同一成分的甩带和粉末冶金准晶, $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ 铸态准晶用作工程中的贮氢材料的潜力更大。

REFERENCES

- [1] SHECHTMAN D, BLECH I, GRATIAS D, CAHN J W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry[J]. *Physics Review Letters*, 1984, 53(20): 1951–1953.
- [2] DUBOIS J M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 294/296: 4–9.
- [3] SIBIRTSEV S A, CHEBOTNIKOV V N, MOLOKANOV V V, KOVNERISTYI Y K. Quasicrystals in the Ti-Zr-Ni system[J]. *JETP Letters*, 1988, 47: 744–746.
- [4] VIANO A M, STROUD R M, GIBBONS P C, MCDOWELL A F, CONRADI M S, KELTON K F. Hydrogenation of titanium-based quasicrystals[J]. *Physical Review B*, 1995, 51(17): 12026–12029.
- [5] STROUD R M, VIANO A M, GIBBONS P C, KELTON K F, MISTURE S T. Stable Ti-based quasicrystal offers prospect for improved hydrogen storage[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(20): 2998–3000.
- [6] KELTON K F, HARTZELL R G, HENNIG R G, HUETT V T, TAKASAKI A. Hydrogen storage in Ti-Zr and Ti-Hf-based quasicrystals[J]. *Philosophical Magazine*, 2006, 86(6/8): 957–964.
- [7] KIM J Y, GIBBONS P C, KELTON K F. Hydrogenation of Pd-coated samples of the Ti-Zr-based icosahedral phase and related crystalline phases[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 266: 311–317.
- [8] GIBBONS P C, HENNIG R G, HUETT V T, KELTON K F. Ti-Zr-Ni and Ti-Hf-Ni quasicrystals and approximants as hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 334/335: 461–465.
- [9] KELTON K F. Ti/Zr/Hf-based quasicrystals[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375/377: 31–37.
- [10] 羌建兵, 黄火根, 王英敏, 姜楠, 董闯. Ti-Zr-Ni 系三元准晶的成分特征研究[J]. *金属学报*, 2004, 40(7): 677–682.
QIANG Jian-bing, HUANG Huo-gen, WANG Yin-min, JIANG Nan, DONG Chuang. Compositional characteristic of ternary quasicrystals in Ti-Zr-Ni system[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(7): 677–682.
- [11] QIANG J B, WANG Y M, WANG D H, KRAMER M, THIEL P, DONG C. Quasicrystals in the Ti-Zr-Ni alloy system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 334/335: 223–227.
- [12] 羌建兵, 于志伟, 黄火根, 姜楠, 董闯. Ti-Zr-Ni 单相准晶合金的室温力学性能研究[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1909–1914.
QIANG Jian-bing, YU Zhi-wei, HUANG Huo-gen, JIANG Nan, DONG Chuang. Mechanical properties of the single-phase Ti-Zr-Ni quasicrystalline alloy at room-temperature[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1909–1914.
- [13] 陈光, 傅恒志. 非平衡凝固新型金属材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 2.
CHEN Guang, FU Heng-zhi. New metallic materials prepared by nonequilibrium solidification[M]. Beijing: Science Press, 2004: 2.
- [14] CAHN J W, SCHECHTMAN D, GRATIAS D. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals[J]. *Journal of Materials Research*, 1986, 1(1): 13–26.
- [15] TAKASAKI A, KELTON K F. Hydrogen storage in Ti-based quasicrystal powders produced by mechanical alloying[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31: 183–190.
- [16] 蒋利军, 李谦, 林勤, 詹锋, 周国治, 雷霆权. 制备方法对 $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{17}\text{Ni}_{0.5}$ 储氢材料性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(8): 881–884.
JIANG Li-jun, LI Qian, LIN Qin, ZHAN Feng, ZHOU Guo-zhi, LEI Ting-quan. Influence of preparing methods on Hydriding properties of $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{17}\text{Ni}_{0.5}$ [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(8): 881–884.
- [17] OKUYAMA H, SIGA W, TAKAGI M, NISHIJIMA M, ARUGA T. Path and mechanism of hydrogen absorption at Pd(100)[J]. *Surface Science*, 1998, 401: 344–363.
- [18] GONZALEZ E A, JASEN P V, CASTELLANI N J, JUAN A. The absorption of hydrogen on face centered tetragonal FePd surfaces[J]. *Solid State Communications*, 2004, 131: 81–85.

(编辑 陈爱华)