

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0897-05

合金化对 ZrMn₂ 基 Laves 相贮氢合金相组成的影响^①

张文魁¹, 马淳安¹, 黄 辉¹, 杨晓光², 雷永泉², 王启东²

(1. 浙江工业大学 应用化学系, 杭州 310014; 2. 浙江大学 材料与化工学院, 杭州 310027)

[摘 要] 研究了 Ni、V、Cr、Co、Fe、Cu 和 Ti 等合金化元素取代 ZrMn₂ 基 Laves 相贮氢合金的 B 侧或 A 侧对合金相组成的影响。结果表明, 采用不同的元素对 A 侧或 B 侧进行部分取代, 将引起 ZrMn₂ 基合金相组成的变化。采用 Ni 取代 Mn 后, ZrMn₂ 合金的主相结构转变为 C15 型 Laves 相, 表明 Ni 为 C15 相稳定元素。对 Zr-Mn-Ni 三元合金, V 为 C14 相稳定元素, 而 Co、Fe、Cu 则为 C15 相稳定元素。取代量较少时, Cr 为 C15 相稳定元素, 取代量增加时, C15 相稳定作用减弱。Ti 元素为 C14 相稳定元素, Ti 对 Zr 的部分取代将导致合金主相结构转变为 C14 型 Laves 相。合金化元素对 ZrMn₂ 合金的相组成的影响与元素的电子浓度和原子尺寸不同有关。

[关键词] Laves 相; 贮氢合金; 相组成; ZrMn₂ 基

[中图分类号] TG 139.7

[文献标识码] A

Laves 相合金是一种典型的拓扑密堆相(Topologically Closed Phase, TCP 相), 主要晶体结构有 C15(MgCu₂)、C14(MgZn₂) 和 C36(MgNi₂) 三种类型^[1]。1966 年, Pebler 等^[2~4] 在研究二元 Laves 相合金 ZrM₂(M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo 等) 时发现了 Laves 相合金的吸氢特性, 其中 ZrV₂、ZrCr₂ 和 ZrMn₂ 等二元合金能吸收大量的氢气, 吸氢后分别形成 ZrV₂H_{5.3}、ZrCr₂H_{4.1} 和 ZrMn₂H_{3.9} 等氢化物。

合金化是改变合金晶体结构和相组成, 提高合金综合电化学性能的一类重要方法。对 Zr 系 Laves 相贮氢合金多元合金化的研究表明^[5~7], 通过对 Zr 系 Laves 相贮氢合金的 A 侧或 B 侧进行合金化改性, 可改变合金的晶体结构和相组成, 产生协同效应, 从而进一步影响合金的电化学性能。以 ZrV₂、ZrCr₂ 和 ZrMn₂ 为基, 通过添加电催化活性元素 Ni, 并以 V、Mn、Cr、Fe、Co、Cu、Al、Ti、Nd 和 Hf 等元素进行多元合金化, 开发出 Zr-V-Ni、Zr-Cr-Ni 和 Zr-Mn-Ni 三大系列的 Laves 相贮氢电极材料, 具有很高的放电容量(最高超过 400 mAh/g), 而且综合性能优越, 是替代稀土系合金的第二代镍氢电池电极材料^[8~10], 具有良好的应用前景。

系统研究合金化元素对贮氢合金晶体结构和相组成的影响, 对开发和提高贮氢电极合金的性能具有重要的作用。本文作者以 ZrMn₂ 合金为基础, 通过合金化的方法在合金的 A 侧和 B 侧分别添加 Ti、Ni、V、Co、Cr、Cu 和 Fe 等元素, 研究了合金化元素对 ZrMn₂ 基 Laves 相贮氢合金相组成的影响。

1 实验

将贮氢合金元素按照化学式进行配比, 然后在氩气保护的真空电弧炉中熔炼制成贮氢合金。为保证合金成分均匀, 合金在熔炼过程中翻身重熔 3 次。熔炼好的合金样品采用机械方式粉碎至 0.050 mm 的粉末, 然后用 XRD 方法确定合金的相组成。XRD 分析在 Rigaku D/max-III B 衍射仪上进行, 采用 CuK_α 辐射, 连续扫描方式采样, 扫描速度为 4(°)/min, 2θ 范围为 20°~90°。研究的合金系列如下:

1) B 侧元素取代合金系列包括: Zr(Mn_{1-x}Ni_x)₂ (x = 0.40~0.75); Zr(Mn_{0.45-x}V_xNi_{0.55})₂ (x = 0.05~0.40); Zr(Mn_{0.25}V_{0.20-x}M_xNi_{0.55})₂ (M = Co, Cr, Fe, Cu, Mo; x = 0.025~0.20) 和 Zr(Mn_{0.25-x}V_{0.20-x}M_xNi_{0.55})₂ (M = Co; x = 0.025~0.15)。

2) A 侧元素取代合金系列包括: Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.25}V_{0.15}Co_{0.05}Ni_{0.55})₂ (x = 0.10~0.80); Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Mn_xV_yNi_{1-x-y})₂ (x = 0.1~0.3; y = 0.2~0.3)。

2 结果与讨论

2.1 B 侧元素取代的影响

2.1.1 Zr-Mn-Ni 三元合金

ZrMn₂ 合金具有 C14 型 Laves 相结构^[11], 这一

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59601006)

[收稿日期] 2001-12-20; [修订日期] 2002-05-08

[作者简介] 张文魁(1969-), 男, 副教授, 博士。

结论早被许多研究者的研究结果证实。但在合金中采用 Ni 部分取代 B 侧的 Mn 元素后, 合金的结构将发生显著的变化, 即从 C14 相转变为 C15 相结构。我们对 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0.40 \sim 0.75$) 合金系的研究表明^[12]: 当取代量在 0.40~0.75 范围内时, 合金的主相结构为 C15 型 Laves 相, 同时合金中还存在少量的 C14 相和 Zr-Ni 非 Laves 相, 包括 ZrNi 相, Zr₇Ni₁₀ 和 Zr₉Ni₁₁ 相等。而且取代量在 0.40~0.55 范围内时, 合金中 C14 相的含量随着 Ni 取代 Mn 量的增加而减少, 当 Ni 取代量超过 0.55 后, 合金中仅有少量的 C14 相, 且基本不再随 Ni 的增加而变化。因此, 对 ZrMn₂ 合金而言, Ni 元素是 C15 相稳定元

素。 $Zr(Mn_{1-x}Ni_x)_2$ ($x = 0.40 \sim 0.75$) 合金中 Ni 元素含量对合金 Laves 相的影响如表 1 所示。

2. 1. 2 Zr-Mr-V-Ni 合金

在 $Zr(Mn_{0.45}Ni_{0.55})_2$ 的基础上, 本文作者研究了 V 部分取代 Mn 元素对合金相组成的影响。研究结果表明^[13], $Zr(Mn_{0.45-x}V_xNi_{0.55})_2$ ($x = 0.05 \sim 0.40$) 合金由 Laves 主相和 Zr-Ni 非 Laves 相 (Zr₉Ni₁₁ 和 ZrNi) 组成。当取代量为 0.05~0.15 时, 合金中的主相为 C15 型 Laves 相, 合金由 C15、C14、Zr₉Ni₁₁ 相组成, 主相为 C15 型 Laves 相; 当取代量为 0.20~0.40 时, 合金由 C15、C14、Zr₉Ni₁₁ 及 ZrNi 相组成, 主相为 C15 和 C14 的混合相。随着合金中 V 取代

表 1 B 侧元素取代 ZrMn₂ 基 Laves 相贮氢合金的相组成

Table 1 Phase composition of ZrMn₂ based Laves phase hydrogen storage alloys with various elements substitution in B side

Alloy	Composition	Type of major phase	Other phase
Zr-Mr-Ni	Zr(Mn _{0.25} Ni _{0.75}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.35} Ni _{0.65}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.40} Ni _{0.60}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.45} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.50} Ni _{0.50}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.55} Ni _{0.45}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.60} Ni _{0.40}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
Zr-Mr-V-Ni	Zr(Mn _{0.35} V _{0.10} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.30} V _{0.15} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.20} Ni _{0.55}) ₂	C15+ C14	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.20} V _{0.25} Ni _{0.55}) ₂	C15+ C14	Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.15} V _{0.30} Ni _{0.55}) ₂	C15+ C14	Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.10} V _{0.35} Ni _{0.55}) ₂	C15+ C14	Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.05} V _{0.40} Ni _{0.55}) ₂	C15+ C14	Zr-Ni
Zr-Mr-V-Co-Ni	Zr(Mn _{0.25} V _{0.175} Co _{0.025} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.10} Co _{0.10} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.05} Co _{0.15} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
Zr-Mr-V-Co-Ni	Zr(Mn _{0.225} V _{0.2} Co _{0.025} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.20} V _{0.2} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.15} V _{0.2} Co _{0.10} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.10} V _{0.2} Co _{0.15} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
Zr-Mr-V-Cr-Ni	Zr(Mn _{0.25} V _{0.175} Cr _{0.025} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.15} Cr _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.10} Cr _{0.10} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.05} Cr _{0.15} Ni _{0.55}) ₂	C15+ C14	Zr-Ni
Zr-Mr-V-Cu-Ni	Zr(Mn _{0.25} V _{0.175} Cu _{0.025} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.15} Cu _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.10} Cu _{0.10} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.05} Cu _{0.15} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
Zr-Mr-V-Fe-Ni	Zr(Mn _{0.25} V _{0.175} Fe _{0.025} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.15} Fe _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.10} Fe _{0.10} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni
	Zr(Mn _{0.25} V _{0.05} Fe _{0.15} Ni _{0.55}) ₂	C15	C14, Zr-Ni

Zr-Ni phase includes ZrNi, Zr₇Ni₁₀ and Zr₉Ni.

量的增加, C15 型 Laves 相的含量逐渐降低。当取代量为 0.20~0.40 时, C15 相含量则维持在一定范围内波动, V 含量为零的合金 C15 相含量最高。而 C14 相的含量则随合金中 V 含量的增加而上升, 当取代量为 0.05~0.15 时, C14 相的含量较低, 当取代量为 0.20~0.40 时, 合金中 C14 相的含量与 C15 相基本接近。这表明 V 在 Zr-Mn-V-Ni 合金中为 C14 相稳定元素。 Zr-Mn-V-Ni 合金的相组成如表 1 所示。

2.1.3 Zr-Mn-V-M-Ni 合金系 ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}$)

为了进一步研究其它取代元素对 ZrMn_2 基 Laves 相贮氢合金相组成的影响规律, 本文作者在 $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.25}\text{V}_{0.20}\text{Ni}_{0.55})_2$ 合金的基础上, 研究了 Co、Cr、Fe 和 Cu 等元素分别取代 B 侧 Mn 或 V 元素对合金相组成的影响。 $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.25}\text{V}_{0.20}\text{Ni}_{0.55})_2$ 合金为 C15 和 C14 混合相结构, 其中 C15 相含量约 50%, C14 相含量约为 30% 左右。当采用 Co 元素部分取代 B 侧的 V 时, 取代量在 0.025~0.200 范围内, 合金的主相为 C15 型 Laves 相, C14 相基本消失。而采用 Co 部分取代 Mn 元素时, 合金的主相结构转变为 C15 型 Laves 相, C14 相在合金中的含量明显减少。当取代量大于 0.05 时, 合金中 C14 相基本消失。这表明 Co 元素无论部分取代 V 或 Mn, 均使合金的主相结构转变为 C15 相。因此, 对 ZrMn_2 基 Laves 相合金, Co 元素是 C15 相稳定元素。

对 $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.25}\text{V}_{0.20-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{0.55})_2$ ($x = 0.05, 0.15$) 合金来说, 当 Cr 部分取代 $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.25}\text{V}_{0.20}\text{Ni}_{0.55})_2$ 合金中的 V 元素, 且取代量为 0.025~0.10 时, 合金中仅出现少量的 C14 相, 含量明显比母合金中少, 合金的主相结构为 C15 型 Laves 相。而当取代量超过 0.10 后, 合金中 C14 相含量明显增加, 合金的主相仍保持 C15 和 C14 混合相结构。这表明当取代量较少时, Cr 元素为 C15 相稳定元素, 而当取代量较多时, Cr 元素对 C15 相的稳定作用减弱。

当采用 Cu 和 Fe 元素部分取代 $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.25}\text{V}_{0.20}\text{Ni}_{0.55})_2$ 合金中的 V 元素时, 合金的主相均呈 C15 型 Laves 相结构, 而合金中的 C14 相基本消失。这表明 Cu 和 Fe 元素的加入可在一定程度上抑制 C14 相的形成。B 侧取代元素对 ZrMn_2 基 Laves 相贮氢合金相组成的影响结果汇总列于表 1 中。

2.2 A 侧元素取代的影响

AB_2 型 Laves 相合金的 A 侧取代元素相对较少, 仅限于性质与 Zr 相近的 Ti, Hf 等元素。本文

作者研究了常见的 Ti 元素取代 Zr 对合金相组成的影响。前面的研究结果表明, Zr-Mn-V-Co-Ni 合金的主相结构均为 C15 型 Laves 相, 而在合金 A 侧以 Ti 部分取代 Zr 元素后, 随着取代量的增加, 合金中 C15 型 Laves 相含量显著减少, 而 C14 型 Laves 相的含量则明显增加, 如图 1 所示。当取代量为 0.10~0.20 时, 合金的主相转变为 C15 和 C14 的混合相结构。而当取代量为 0.30~0.80 时, 合金的主相结构均转变为 C14 型 Laves 相, 合金中仅出现少量的 C15 型 Laves 相。因此, Ti 属于 C14 相稳定元素, 且稳定化作用较强。

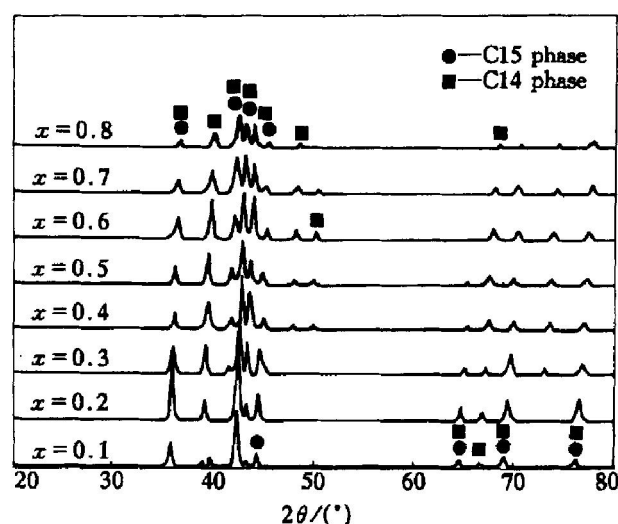


图 1 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{Mn}_{0.25}\text{V}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.55})_2$ ($x = 0.10 \sim 0.80$) 合金的 XRD 衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{Mn}_{0.25}\text{V}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.55})_2$ ($x = 0.10 \sim 0.80$) alloys

对 Zr-Ti-Mn-V-Ni 合金系的研究结果同样表明了 Ti 元素属于 C14 相稳定元素。当合金中 Ti 的取代量较少时 (如 $x = 0.1$), 合金的主相为 C15 和 C14 混合相结构, 而当取代量较大时 (如 $x = 0.5$), 则合金的主相为 C14 型 Laves 相, 合金中的 C15 相基本消失, 如表 2 所示。

2.3 讨论

Laves 相是一种典型的拓扑密堆相 (Topologically Closed Phase, TCP 相), 影响 Laves 相形成的主要因素是原子尺寸因素^[14]。作为一种拓扑密堆相, Laves 相借助大小原子的配合而实现密堆结构, 理论原子半径比为 $r_A/r_B = 1.225$, 实际上约在 1.05~1.68 范围内。在决定 Laves 相结构的类型和稳定性时, 电子浓度也是重要因素。Elliott 等^[15]的研究结果表明, Laves 相合金的主相结构类型与 AB_2 单胞中外层电子总数存在密切的关系。本文作者通

表 2 A 侧 Ti 元素取代 ZrMn₂ 基 Laves 相贮氢合金的相组成

Table 2 Phase composition of ZrMn₂ based Laves phase hydrogen storage alloys with Ti substitution in A side

Alloy	Composition	Type of major phase	Other phase
(Zr, Ti)-MnV-Co-Ni	Zr _{0.9} Ti _{0.1} (Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C15+ C14	Zr-Ni
	Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C15+ C14	Zr-Ni
	Zr _{0.7} Ti _{0.3} (Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C14	Zr-Ni
	Zr _{0.6} Ti _{0.4} (Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C14	C15, Zr-Ni
	Zr _{0.5} Ti _{0.5} (Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C14	C15, Zr-Ni
	Zr _{0.4} Ti _{0.6} (Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C14	C15, Zr-Ni
	Zr _{0.3} Ti _{0.7} (Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C14	C15, Zr-Ni
	Zr _{0.2} Ti _{0.8} (Mn _{0.25} V _{0.15} Co _{0.05} Ni _{0.55}) ₂	C14	C15, Zr-Ni
(Zr, Ti)-MnV-Ni	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Mn _{0.6} V _{0.4} Ni _{1.0}	C14	C15, Zr-Ni
	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Mn _{0.2} V _{0.6} Ni _{1.2}	C14	C15, Zr-Ni
	Zr _{0.9} Ti _{0.1} Mn _{0.6} V _{0.6} Ni _{1.2}	C15+ C14	Zr-Ni
	Zr _{0.9} Ti _{0.1} Mn _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2}	C15+ C14	C14, Zr-Ni

过研究不同合金化元素 ZrMn₂ 合金 Laves 主相的影响,发现合金化元素的原子半径和外层电子浓度确实对合金的主相结构具有决定作用。只在一定的原子尺寸和外层电子浓度范围内, C14 或 C15 型 Laves 相才能稳定存在,有关的结果将在另文中发表。

3 结论

- 1) 采用不同的合金元素对 A 侧或 B 侧进行部分取代,将引起 ZrMn₂ 基合金相组成的变化。
- 2) 采用 Ni 取代 B 侧 Mn 后, ZrMn₂ 合金的主相结构转变为 C15 型 Laves 相,表明 Ni 为 C15 相稳定元素。对 Zr-Mn-Ni 三元合金, V 为 C14 相稳定元素,而 Co, Fe, Cu 则为 C15 相稳定元素。当取代量较少时, Cr 为 C15 相稳定元素,取代量增加时, C15 稳定作用减弱。Ti 元素为 C14 相稳定元素, Ti 对 A 侧 Zr 的部分取代将导致合金主相结构转变为 C14 型 Laves 相。
- 3) ZrMn₂ 合金的 Laves 相组成与取代元素的电子浓度和原子尺寸有关。

[REFERENCES]

[1] Smithells D J, Brandes E A, Metal Conference Book [M]. London: Butterworths Press, 1977: 156- 157.
[2] Pebler A, Gulbransen E A. Thermochemical and struc-

tural aspects of the reaction of hydrogen with alloys and intermetallic compounds of Zirconium [J]. Electrochem Tech, 1966, 4: 211- 215.
[3] Pebler A, Gulbransen E A. Equilibrium studies on the systems ZrCr₂-H₂, ZrV₂-H₂ and ZrMo₂-H₂ between 0 and 900°C [J]. Trans of Metallur Soc of AIME, 1967, 239: 1594- 1600.
[4] Shaltiel D, Jacob I, Davidov D. Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ Laves-phase pseudobinary compounds [J]. J Less-Common Met, 1977, 53: 117- 131.
[5] Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Ross J. A nickel metal hydride battery for electric vehicles [J]. Science, 1993, 260: 176- 181.
[6] Huot J, Akiba E, Ogura T. Crystal structure phase abundance and electrode performance of Laves phase compounds (Zr, A) V_{0.5}Ni_{1.1}Mn_{0.2}Fe_{0.2} [J]. J Alloys and Comp, 1995, 218: 101- 109.
[7] Notten P H L, Hokkeling P. Double-phase hydride forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(7) : 1877- 1885.
[8] Sawa H, Wakao S. Electrochemical properties of Zr-V-Ni system hydrogen-absorbing alloys of face-centered cubic structure [J]. Materials Transactions JIM, 1990, 31 (6): 487- 492.
[9] Yang X G, Lei Y Q, Zhang W K, et al. Effect of alloying with Ti, V Mn on the electrochemical properties of Zr-Cr-Ni based Laves phase metal hydride electrodes [J]. J Alloys and Comp, 1996, 243: 151- 155.

- [10] Nakano H, Wakao S. Substitution effect of elements in Zr-based alloys with Laves phase for nickel-hydride battery[J]. *J Alloys and Comp*, 1995, 231: 587– 593.
- [11] Moriwaki Y, Gamo T, Takeshita I, et al. C14 type Ti (Zr)-Mn hydrogen storage alloys for heat pumps[J]. *The Chemical Society of Japan*, 1988, 8: 1282– 1288.
- [12] 张文魁, 雷永泉, 杨晓光, 等. $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$) Laves 相贮氢合金的电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 1997, 7(3): 72– 76.
- ZHANG Wen-kui, LEI Yong-quan, YANG Xiao-guang, et al. Electrochemical performances of $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$) Laves phase hydrogen storage alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1997, 7(3): 72– 76.
- [13] Zhang W K, Ma C A, Yang X G, et al. Crystal structure and electrochemical properties of $\text{Zr}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ hydrogen storage alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2001, 14(1): 56– 62.
- [14] 胡庚祥, 钱苗根. 金属学原理[M]. 上海: 上海科技出版社, 1983.
- HU Gen-xiang, QIAN Miao-gen. *Theory of Metallurgy*[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1983.
- [15] Elliott R P, Rostoker W. The occurrence of Laves-type phases among transition elements[J]. *Transactions of the ASM*, 1958, 50: 617– 633.

Effect of alloying elements on phase composition of ZrMn_2 based Laves phase hydrogen storage alloys

ZHANG Wen-kui¹, MA Chun-an¹, HUANG Hui¹, YANG Xiao-guang², LEI Yong-quan², WANG Qir-dong²
 (1. Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
 2. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[Abstract] The effect of substitution of Ni, V, Cr, Co, Fe, Cu and Ti element in A or B side on the phase composition of ZrMn_2 based Laves phase hydrogen storage alloys were investigated systematically. The results show that the partial substitution in A or B side by various elements will lead to the change of phase composition. The stable major phase is of C15 type Laves phase with the partial substitution of Mn by Ni element, indicating that Ni is C15-stabilized elements. For Zr-Mn-Ni ternary alloy, V is C14-stabilized element, Co, Fe and Cu are C15-stabilized element, Cr is C15-stabilized element when the substitution amount is small. However, the effect of stabilization decreases with the content increasing. Ti is C14-stabilized element, the major phase of ZrMn_2 based Laves alloys will be transferred to C14 type Laves phase with the partial substituted of Zr by Ti element. The phase component has a correlation with the atomic radius and electronic concentration of the corresponding substitution element.

[Key words] Laves phase; hydrogen storage alloys; phase composition; ZrMn_2 -based

(编辑 何学锋)