

微结构对 $\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_2$ 合金氢化过程的影响

杨晓伟, 李金山, 张铁邦, 王旭峰, 钟 宏, 薛祥义

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用 SEM、EDS 及 XRD 等分析手段研究 $\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_2$ 合金的微观组织及相结构, 通过定容法于 673~823 K 测试合金的吸氢性能。结果表明: 合金吸氢前主要由 C15 型 ZrV_2 相、 $\alpha\text{-Zr}$ 及具有 BCC 结构的富 V 的固溶体相组成, 吸氢后生成 $\text{V}_{16}\text{Zr}_8\text{H}_{36.29}$ 、 $\text{ZrH}_{1.801}$ 和 $\text{VH}_{2.01}$ 等 3 种氢化物; 压力-组成-温度(PCT)曲线显示, 合金吸氢曲线具有较宽且平坦的平台特征。BCC 相改善了吸氢动力学性能, HCP 相使吸氢 PCT 曲线平台宽化, 合金的多相结构有助于改善其吸氢性能。

关键词: $\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_2$ 合金; AB_2 型; 多相结构; 吸氢动力学; PCT 曲线

中图分类号: TG 139

文献标志码: A

Effect of microstructure on hydrogenation of $\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_2$ alloy

YANG Xiao-wei, LI Jin-shan, ZHANG Tie-bang, WANG Xu-feng, ZHONG Hong, XUE Xiang-yi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The microstructure and phase composition of $\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_2$ alloy were investigated by SEM, EDS and XRD, respectively. Hydrogen absorption pressure-composition-temperature (PCT) property of the alloy was investigated by pressure reduction method at temperature ranging from 673 K to 823 K. The results indicate the dominant phases of the annealed alloy can be ascribed to ZrV_2 (C15 type), $\alpha\text{-Zr}$ and abundant V solid solution phases. After hydrogenation, the dominant phases can be ascribed to $\text{V}_{16}\text{Zr}_8\text{H}_{36.29}$, $\text{ZrH}_{1.801}$, and $\text{VH}_{2.01}$ phases. The wider and flatter plateau region can be found in the hydrogen absorption PCT curves. The BCC phase is beneficial to the hydrogen absorption kinetics and the HCP phase can improve the hydrogenation PCT characteristic. The multiphase structures make the $\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_2$ alloy preserve excellent hydrogen absorption properties.

Key words: $\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{V}_2$ alloy; AB_2 type; multiphase structure; hydrogen absorption kinetics; PCT curve

在 AB_2 型 Laves 相金属间化合物中, ZrV_2 合金具有贮氢容量大、吸氢平衡压低、室温下氢化物稳定、吸氢后不改变主相的晶体结构等特点, 被认为是一种较为理想的氢及其同位素贮存材料。但是, ZrV_2 合金吸氢 PCT 曲线平台特征不明显, 吸放氢的滞后性大, 这些是合金在工程应用中的不利因素^[1-5]。

元素替代是改善合金性能的有效方法之一。选用 Fe 元素部分替代 ZrV_2 合金中的 V 元素, 制备的 $\text{Zr}(\text{VFe})_2$ 伪二元合金, 吸氢后的粉碎程度比基体合金

ZrV_2 的粉碎程度降低, 但是, 吸氢动力学性能下降, 并且没有宽化基体合金的吸氢 PCT 曲线平台, 相反使 PCT 曲线斜率增大^[6]。王国元等^[7]的研究结果表明, AB_2 型 Laves 相贮氢合金中适当的 Ti/Zr 摩尔比(作为 A 侧元素)对改善合金的性能很重要, Zr 元素替代 Ti 元素后, 合金形成两相结构, 提高了循环吸放氢稳定性。HUOT 等^[8]对 $(\text{Zr}, \text{Ti})(\text{Mn}, \text{V})_2$ 合金体系的晶体结构进行了系统研究, 对组分变化引起的相组成的改变规律进行了定性分析, 认为 Zr-V 基合金主要由 C15 相、

BCC 相以及 α -Zr 相组成。以上研究表明, 通过元素替代的方法可以改善合金的微观结构, 由多相结构组成的 AB_2 型合金具有良好的吸放氢性能。结合国内外研究的现状, 针对某工程应用需求, 本文作者选用 Ti 元素部分替代 Zr 元素, 对 ZrV_2 合金进行改性研究, 探讨少量 Ti 替代引起的微结构改变对吸放氢性能的影响规律。前期已经对 $Zr_{1-x}Ti_xV_2$ 系列合金的吸放氢性能进行测试, 当 x 为 0.1 和 0.2 时, $ZrTi_xV_2$ 合金的吸氢动力学性能明显优于基体合金, 活化性能得到显著提高^[3, 9]。前期工作中, 对合金的吸氢 PCT 曲线特征的影响因素及相关机理的探讨还不够深入。

本文作者在前期工作的基础上, 研究 Ti 替代 Zr 制备的伪二元 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金的微观组织及相结构特征, 分析微结构的转变对合金吸氢 PCT 曲线平台的影响, 揭示初生相对合金吸氢过程粉碎的作用, 并结合吸氢热力学计算结果, 深入探讨多相结构对氢化过程的影响机理。

1 实验

1.1 合金制备

按照化学式配比合金 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$, 用电磁感应悬浮熔炼而成, 原材料的纯度(质量分数)分别为: Zr 99.4%; Ti 99.8%; V 99.5%。为使合金成分均匀, 将合金锭翻转重熔 2 次, 然后在 Ar 气氛下, 对其进行(1 223 K, 48 h)均匀化退火处理。采用线切割制成 d 8 mm $\times$ 1 mm 的试样薄片, 经表面打磨及去油污处理后用乙醇超声清洗, 得到清洁的试验样品。

1.2 微观组织与相结构分析

用 ZEISS SUPRA55 型扫描电子显微镜观察合金及其氢化物的微观组织形貌, 用安装在扫描电子显微镜上的 OXFORD INCA PentaFET $\times$ 3 型能谱仪分析合金中元素分布规律。合金相结构用 PHILIPS X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行分析, 射线源为 Cu K_α , 电压为 40 kV, 电流为 35 mA, 2θ 角的扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.3 吸氢性能测试

吸氢性能测试在超低平衡压 PCT 测试专用设备上进行, 测试装置由一组不同测量范围的薄膜式电容压力计和一个电离真空规组成, 可测压力范围为 $10^{-5}\sim 10^5$ Pa。合金的活化参数为: 在 673 K 温度条件

下, 保温 45 min, 在保温过程中抽真空除气。吸氢压力-组成-温度曲线(PCT 曲线)的测试温度范围为 673~823 K, 每组测试温度间隔为 50 K。试验氢气纯度高于 99.99%。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

热处理态 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金在吸氢前的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见, 合金的相组成包括 C15 型 ZrV_2 相、 α -Zr 相及 V 基固溶体相。从 XRD 谱线中没有观察到 Ti 或 Ti 化合物的衍射峰, 说明没有相应的物相生成, 这主要是因为 Ti 元素可以和 Zr 元素在任意成分比例下无限互溶, 和 V 元素也可以形成固溶体, Ti 元素弥散分布在合金中。吸氢前, 合金是以 C15 型 Laves 相为主、 α -Zr 相和 V 的固溶体相为辅助相的多相结构。

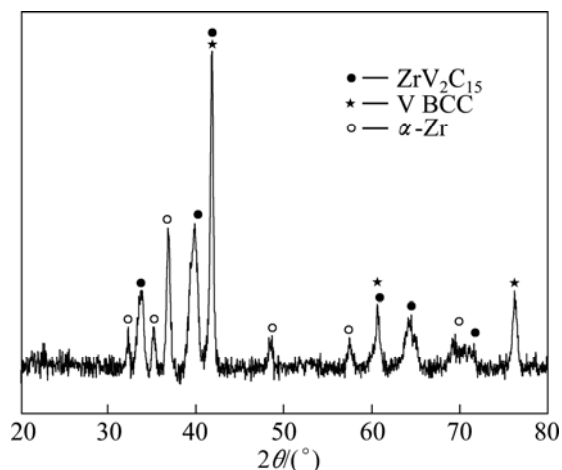


图 1 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金在吸氢前的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ alloy before hydriding

图 2 所示为 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金的微观组织形貌及元素分布。由图 2(a)和(b)可以看出, 合金的微观组织表现为树枝晶形貌, 结合图 2(c)中的 EDS 结果分析可知, 呈现树枝晶形貌的组织为初生富 V 的固溶体, 枝晶间化合物的成分比例接近于 ZrV_2 。考虑 Zr 与 Ti 是固溶元素, 将合金看成是 $(ZrTi)V_2$ 伪二元合金, 参照 Zr-V 相图^[10] (见图 3)可知, 发生包晶转变时, ZrV_2 相依附在富 V 的树枝晶表面形成; 在非平衡凝固条件下, 包晶转变被抑制, 残余液相在冷却至包晶温度以下时, 直接结晶为 ZrV_2 相, 未转变的富 V 初生相保留在 ZrV_2 相中, 而 Ti 与 Zr 无限互溶, 固溶到两相中。

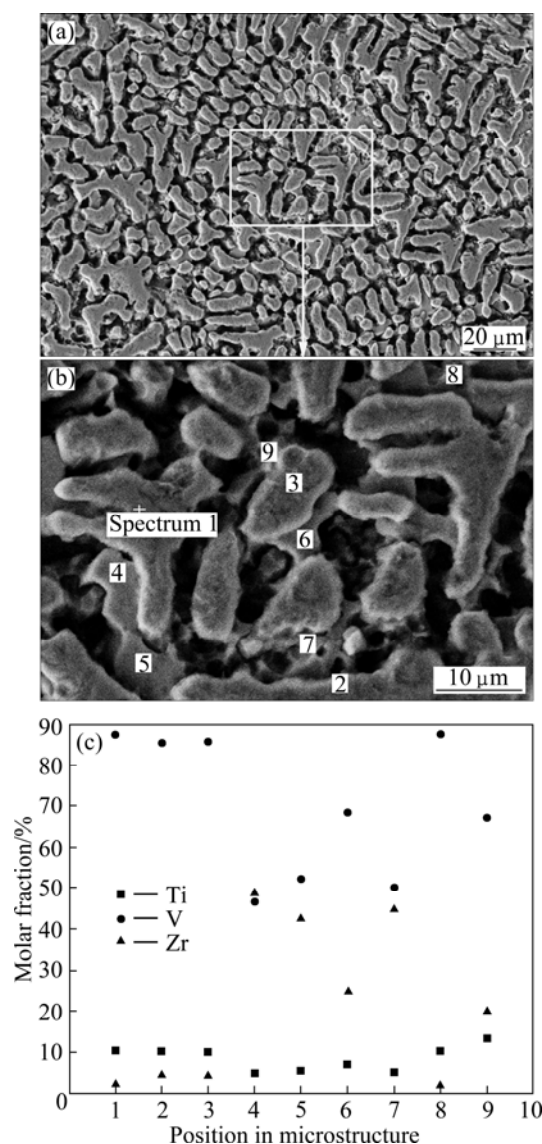


图2 吸氢前 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金的微观组织及化学元素分布

Fig.2 Microstructures of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ alloy before hydriding and distribution of Zr, Ti and V in Fig.2(b): (a) Low resolution; (b) High resolution; (c) Distribution of elements

2.2 吸氢性能

图4所示为 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金在 673~823 K 条件下的吸氢 PCT 曲线。由图4可见,在试验温度下,PCT 曲线存在3个明显的区域,分别对应于 α 相、 $(\alpha+\beta)$ 相、 β 相3个吸氢阶段。 α 相阶段非常短暂,此时主要是表面吸附过程;吸氢量 $(n(H)/n(A))$: 氢原子与合金的摩尔比,下同)在 0.1~1.0 之间时,合金有明显的吸氢平台,达到 $(\alpha+\beta)$ 两相互溶共存的动态平衡;随着吸氢量增大,有更多的 β 相氢化物形成,此时主要是氢原子的内扩散过程^[11]。从图4还可以看出,试验温度较低时,PCT 曲线具有较宽且平坦的平台区域,随

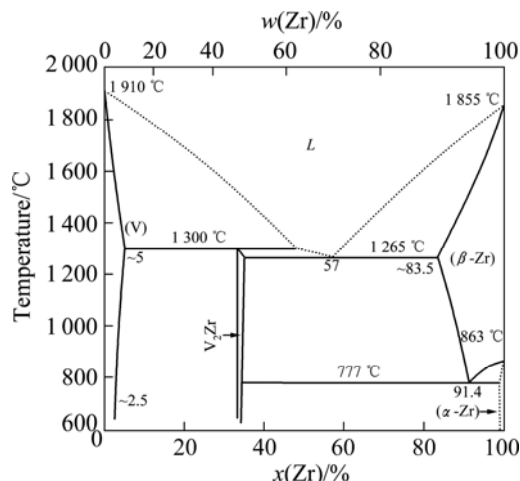


图3 Zr-V 二元合金相图^[10]

Fig.3 Zr-V binary phase diagram^[10]

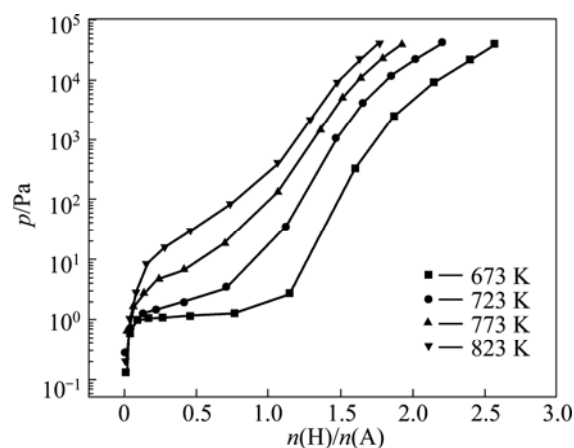


图4 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金吸氢 PCT 曲线

Fig.4 PCT curves of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ alloy for hydrogen absorption

着温度的升高,平台压力变大,符合热力学规律。试验合金的吸氢 PCT 曲线平台特征要比 ZrV_2 的吸氢的 PCT 曲线平台特征更加明显^[4],排除同位素效应的因素影响,其原因应归结于试验合金具有多相结构,根据文献报道,复相结构的 AB_2 型贮氢合金具有非常优越的吸放氢性能^[12-13]。本研究合金的相组成对吸氢性能的影响将在下一节中阐述。

在相同吸氢量条件下,选取一组不同试验温度条件下的平衡压力,利用范特霍夫方程^[14]计算系统平衡压力:

$$\ln p_{eq} = \Delta H^\circ / (RT) - \Delta S^\circ / R \quad (1)$$

式中: p_{eq} 是系统平衡压, T 是热力学温度, R 是摩尔气体常数, ΔH° 和 ΔS° 分别是标准摩尔焓和摩尔熵。

以 $\ln p$ 对 $1000/T$ 作图, 如图 5 所示, 热力学拟合具有良好的线性相关性, 相关系数均达到 0.9 以上, 通过热力学计算, 可以获得合金在其他温度条件下吸氢达到平衡时的压力。

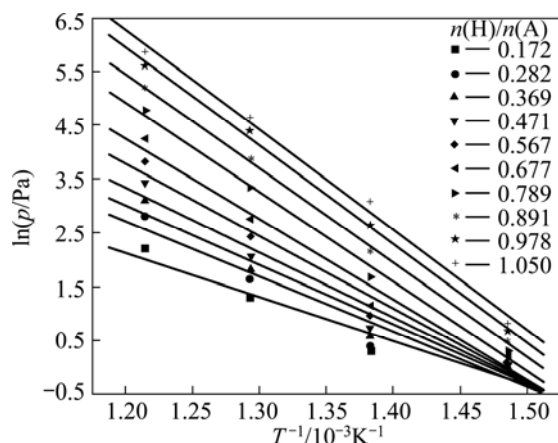


图 5 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金吸氢后的 Van't Hoff 拟合

Fig.5 Van't Hoff plots for $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ alloy after hydriding

当吸氢量在 0.172~0.789 之间时, 拟合线斜率逐渐增大; 吸氢量大于 0.789 后, 拟合线斜率基本不变。拟合线斜率的变化对应于热力学参数的变化, 说明合金中各个相生成的氢化物的热力学参数不同。在较低吸氢量范围内, 拟合线斜率较小, 此时应该对应于 V 的氢化物, 因为 V 与 H 的吸附焓要小于 Zr 及 ZrV_2 与 H 的吸附焓^[15], 在吸氢的初始阶段, V 的氢化物会最先生成。拟合线斜率的变化说明逐渐有其他氢化物生成, 在吸氢量较大时, 热力学参数基本不变, 说明此时生成了稳定的氢化物。

2.3 氢化粉碎及物相转变

图 6 所示为合金吸氢后氢化物的 XRD 谱。由图 6 可知, 合金吸氢后生成 $V_{16}Zr_8H_{36.29}$ 、 $ZrH_{1.801}$ 和 $VH_{2.01}$ 3 种氢化物。 $V_{16}Zr_8H_{36.29}$ 氢化物是由 ZrV_2 相吸氢后生成的, 从氢化物原子比例可以看出, 吸氢量达到 4 以上, 说明 ZrV_2 是主要吸氢相。富 V 的固溶体相吸氢后生成 $VH_{2.01}$ 相, 伴随着晶胞体积的急剧膨胀长大, 增大的幅度大约为 200%^[16-17]。 α -Zr 吸氢后生成 $ZrH_{1.801}$ 相, α -Zr 通常被认为是复相合金吸氢稳定相, 可以改变合金吸氢 PCT 曲线的平台特征, 这是因为 Zr 的氢化物非常稳定, Zr-H 相晶胞参数的增大使得 H 进入间隙位置需要克服的应变能变小, 合金吸氢 PCT 曲线的平台就会变宽^[18]。因此, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金具有稳定的吸氢平台特征。

图 7 所示为 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金经过 10 次吸放氢循环

后氢化物的微观组织形貌。由图 7(a)可以看出, 吸氢后合金粉碎为颗粒状, 颗粒的平均尺寸约为 150 μm 。粉碎后的颗粒上可以清晰的看到裂纹的存在(见图 7(b)), 氢化粉碎及裂纹的产生与晶格畸变及产生的应力有关。一方面, 随着吸氢量的增大, H 原子占据了越来越多的间隙位置, 合金的晶格常数增大, 晶格会发生畸变, 同时产生一定的应力, 当晶胞体积膨胀到一定程度时, 就会出现裂纹和粉化现象^[15, 19]。另一方面, 富 V 固溶体相吸氢后, 生成的 V-H 氢化物晶胞体积增幅最大。因为 V 对 H 的吸附焓较小, V 的氢化物将优先生成, 同时导致晶胞体积增大, 加速合金的粉碎速度, 粉碎后的小粒子与氢的接触反应面积变大, 促

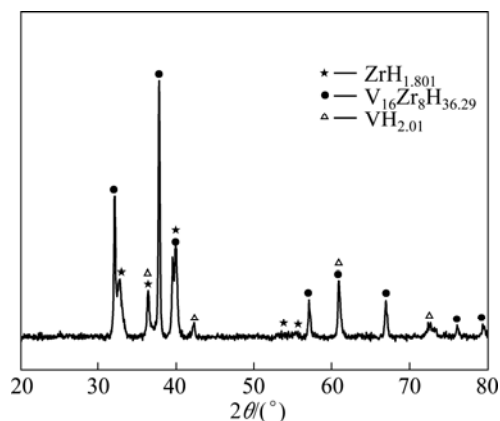


图 6 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金在吸氢后的 XRD 谱

Fig.6 XRD pattern of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ alloy after hydriding

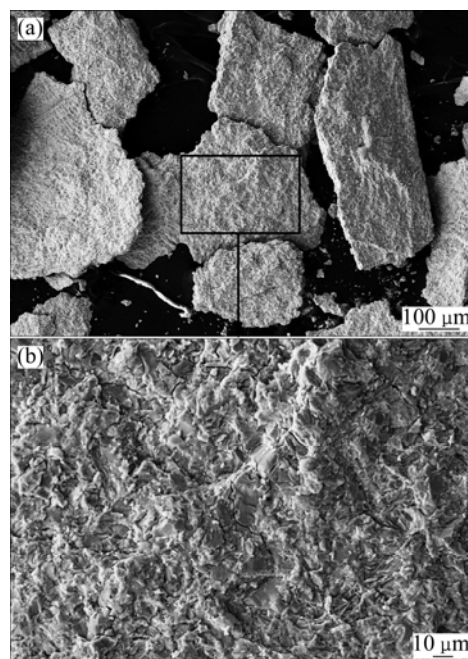


图 7 吸氢后 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金氢化物的微观组织

Fig.7 Microstructures of hydrides for $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ alloy after hydriding for 10 cycles: (a) Low resolution; (b) High resolution

进了合金中其他氢化物相的形核,从而改善合金的吸氢动力学性能^[20]。

3 结论

1) 退火态 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金具有一种多相结构,具体表现为 C15 型 ZrV_2 相、HCP 结构的 α -Zr 相以及 BCC 结构的富 V 固溶体相,退火态合金的微观组织呈现树枝晶形貌; $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_2$ 合金吸氢反应生成物包括 3 种氢化物相,分别为 $V_{16}Zr_8H_{36.29}$ 、 $ZrH_{1.801}$ 和 $VH_{2.010}$ 。

2) 吸氢 PCT 曲线测试结果表明,当吸氢量 ($n(H)/n(A)$) 在 0.1~1.0 范围内时,曲线具有较为明显的平台特征;热力学计算结果表明,拟合线具有较好的线性相关性,吸氢量大于 0.789 后,拟合线的斜率基本保持不变,说明生成了稳定的氢化物。

3) 合金中具有 BCC 结构的富 V 固溶体相改善了合金的吸氢动力学,具有 HCP 结构的 α -Zr 相被认为是吸氢稳定相,改善了合金吸氢 PCT 曲线的平台特征。

REFERENCES

- IVEY D G, NORTHWOOD D O. Storing hydrogen in AB_2 laves-type compounds[J]. *International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics*, 1986, 147(1/2): 191-209.
- SHALTIEL D, JACOB I, DAVIDOV D. Hydrogen absorption and desorption properties of AB_2 Laves-phase pseudobinary compounds[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1977, 53: 117-131.
- 王旭峰, 胡锐, 薛祥义, 杨晓伟, 张铁邦, 李金山. Ti 掺杂 ZrV_2 合金的相组成及贮氢性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(3): 487-490.
WANG Xu-feng, HU Rui, XUE Xiang-yi, YANG Xiao-wei, ZHANG Tie-bang, LI Jin-shan. Phase composition and hydrogen absorption property of Ti doped ZrV_2 alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(3): 487-490.
- 彭述明, 赵鹏骥, 徐志磊, 龙兴贵, 郝万立, 罗顺忠. ZrV_2 合金的吸、放氢性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2002, 36(4/5): 431-435.
PENG Shu-ming, ZHAO Peng-ji, XU Zhi-lei, LONG Xing-gui, HAO Wan-li, LUO Shun-zhong. Deuterium absorption and desorption properties of ZrV_2 [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2002, 36(4/5): 431-435.
- 王海峰, 彭述明, 郝万立, 龙兴贵, 杨本福. ZrV_2 的贮氢及超导性能研究进展[J]. *金属功能材料*, 2004, 11(4): 34-37.
WANG Hai-feng, PENG Shu-ming, HAO Wan-li, LONG Xing-gui, YANG Ben-fu. Development and application of hydrogen storage and superconduct alloy ZrV_2 [J]. *Metallic Functional Materials*, 2004, 11(4): 34-37.
- 王旭峰. $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 合金的微结构及贮氢性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2010: 31-44.
WANG Xu-feng. The microstructure and hydrogen absorption properties of $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ alloys[D]. *Northwestern Polytechnical University*, 2010: 31-44.
- 王国元, 王斌修, 潘洪革, 陈长聘. Ti/Zr 对一种贮氢合金容量与相结构的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(6): 1114-1116.
WANG Guo-yuan, WANG Bin-xiu, PAN Hong-ge, CHEN Chang-pin. Effect of Ti/Zr on the capacity and phase structure of hydrogen storage alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(6): 1114-1116.
- HUOT J, AKIBA E, ISHIDO Y. Crystal structure of multiphase alloys (Zr, Ti)(Mn, V)₂[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 231: 85-89.
- YANG Xiao-wei, ZHANG Tie-bang, HU Rui, LI Jin-shan, XUE Xiang-yi, FU Heng-zhi. Microstructure and hydrogenation thermokinetics of $ZrTi_{0.2}V_{1.8}$ alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(21): 11981-11985.
- KLEIN B, REDEKER A, ZÜCHNER H. Electrochemical measurements of hydrogen diffusion in ZrV_2 and $ZrV_{0.5}Ni_{1.5}$ [J]. *International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics*, 1993, 181(1): 95-101.
- KRISHNA M, KUMAR, RAMAPRABHU S. Hydrogen absorption characteristics in $Mm_xTb_{1-x}Co_2$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 1890-1897.
- KURIHWA T, TAMURA T, AMEMIYA T, FUDA T, KAMEGAWA A, TAKAMURA H, OKADA M. New v-based alloys with high protium absorption and desorption capacity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 293/295: 433-436.
- AKIBA E, IBA H. Hydrogen absorption by laves phase related BCC solid solution[J]. *Intermetallics*, 1998, 6(6): 461-470.
- FLANAGAN T B, PARK C N. Hysteresis in metal hydrides[J]. *Materials Science Forum*, 1988, 31: 297-324.
- HSU Y S, PERNG T P. Hydrogenation of multicomponent Zr-base C15 type alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 227(2): 180-185.
- SANDOR E, WOOSTER W A. Extra streaks in the X-ray diffraction pattern of vanadium single crystals[J]. *Nature*, 1958, 182(4647): 1435-1436.
- MULLER H, WEYMANN K. Deuterides of Nb-Ta, Nb-V and Ta-V solid solutions[J]. *Journal of Less Common Metals*, 1986, 119: 127-130.
- RAJALAKSHMI N, DHATHATHEYAN K S. Hydrogen solubility properties of $Ti_{0.42}Zr_{0.08}Fe_{0.50}$ alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, 24(7): 625-629.
- JAIN ANKUR, JAIN R K, AGARWAL SHIVANI, JAIN I P. Thermodynamics and structural aspects of hydrogen absorption in $Zr_{1-x}Cr_xFe_2$ alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2445-2449.
- MICHEL N, POULAT S, PRIESTER L, DANTZER P. Microstructural analysis of the thermodynamically controlled hydride phases grown in the $ZrNi-H_2$ system[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 384: 224-231.

(编辑 何学锋)