

Zr-Ti-V 合金的微观组织及吸氢性能

尹云飞¹, 薛祥义¹, 杨晓伟¹, 李金山¹, 胡锐¹, 常辉¹, 寇宏超¹, 周廉^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 用 Ti 部分取代 V 对 ZrV₂ 合金进行合金化改性, 研究铸态 Zr-Ti-V 合金的表面形貌, 初始活化和吸氢动力学性能。发现, Zr-Ti-V 合金具有较低的活化温度; 由柱状晶和细小等轴晶组成的复合结构使其可以快速吸氢并具有良好的抗粉化能力。吸氢动力学曲线表现双斜率特征, 573~673 K 之间存在一个临界温度 T_c , 在 T_c 以下, 吸氢速率由大变小, 受相变速率控制; T_c 以上, 吸氢速率由小变大, 由表面过程控制。

关键词: Zr-Ti-V 合金; 微观组织, 吸氢动力学, 活化温度

中图分类号: TG 139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1223-04

贮氢材料作为一种新型的功能材料和能源材料得到了迅速发展, 现已开发稀土系、钛系、锆系及镁系等合金系列。用作氢同位素贮存的合金主要有 U、Ti、Pd、ZrCo₂ 和镧镍铝系列等^[1,2], 其中镧镍铝合金应用最为广泛。但现在应用的合金都存在一些缺点如: Zr、Ti 等元素型贮氢材料吸氢后易粉化和自燃; ZrCo₂ 合金的氢化物太稳定, 使用温度较高, 易发生歧化反应和毒化^[3,4]; 镧镍系合金不论是吸氢还是吸氘, 其平衡压力都较高(1 kPa 以上)。Laves 相贮氢合金在很宽的氢浓度范围内不发生相变, 具有良好的抗粉化性能和大的贮氢容量, 是一类有潜在应用价值的合金。ZrV₂ 合金以 C14、C15 型 Laves 相为主, 其外推室温吸附和离解平衡压在 10⁻⁵~10⁻⁶ Pa 量级, 吸氢后体积膨胀率较低, 但是存在明显的滞后效应。合金化是开发新合金的一种有效途径, Ti 的化学性质活泼, 原子半径比 V 大, 外层电子浓度比 V 低, 与氢的混合焓比 V 低(TiH: -54 kJ/mol, VH: -39 kJ/mol^[5])。Ti 部分替代 V 有望降低合金的活化温度和合金体系的电子浓度, 增大晶格常数, 进一步降低吸放氢的平衡压, 提高合金的抗粉化性能。同时脆性 Laves 相在吸氢后出现微裂纹, 露出新鲜表面, 可以使合金保持良好的动力学特性^[6-8]。本实验用 Ti 元素部分取代 ZrV₂ 合金中的 V, 研究了铸态 Zr-Ti-V 合金的微观组织和吸氢动力学性能。

1 试验

试验所用原料为纯度在 99% 以上的 Zr、V、Ti。真空电弧炉中真空度达到 5 × 10⁻³ Pa 后通入氩气, 将原

料熔炼成合金锭, 翻身熔炼 3 次, 同时电磁搅拌, 保证合金成分的均匀性。将合金锭线切割成 $\phi 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的薄片, 打磨掉线切割留下的条纹, 然后用 HNO₃ 除去表面可能存在的氧化膜, 使合金表面变光亮, 最后用乙醇超声波清洗 10 min。用水砂纸在金相抛光机上制备用于 SEM 观察的试样, 然后用 5 mL HNO₃+10 mL HCl+10 mL HF 的混合酸对合金蘸蚀 3 次, 用水和乙醇冲洗, 晾干。

试样的吸氢动力学测试在 P-C-T 测试设备上进行, 系统的极限真空可达 6.5 × 10⁻⁵ Pa。合金的初始活化: 室温下抽真空至 10⁻⁴ Pa, 充入一定压力的氢气, 开始升温, 观察氢压随温度的变化。试样吸氢结束后, 在 500 °C 下抽真空脱氢, 活化过程结束。将活化后的试样降温至指定的温度下进行吸氢动力学性能测定。氢化物热分解 DSC 采用美国 TA 公司的 Q1000DSC 热分析系统, 在氩气保护下进行。

2 结果与讨论

2.1 合金的微观组织

图 1 为 ZrTiV 合金的 SEM 照片。从中可以看出, 合金表面呈现一种网格组织, 网格边界由柱状晶组成, 网格内部堆积了许多细小的颗粒。经 EDS 和 XRD 分析表明, 柱状晶组织为 V-Ti-Zr 的固溶体, 其中 V 的含量最高, Ti、Zr 含量相当; 细小颗粒为 C14 型 ZrV₂ 金属间化合物。合金吸氢时, 晶粒边界可以作为氢的扩散通道, 并能缓冲晶格应力的释放, 柱状晶和细小晶粒可以减小吸氢后的体膨胀^[9]。合金经历 5 次吸放氢循环后,

收稿日期: 2008-06-27

基金项目: 西北工业大学人才引进项目(07XE0127)

作者简介: 尹云飞, 男, 1982 年生, 硕士, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88493484

颗粒尺寸仍保持在 0.3~1.0 mm 之间,说明这种细小颗粒和柱状晶的复合组织有利于减小合金的吸氢粉化。

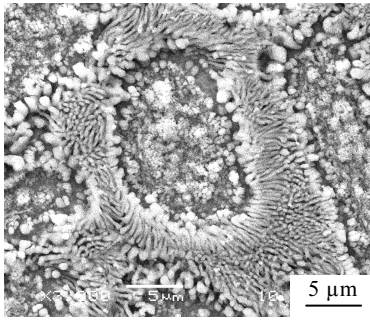


图 1 ZrTiV 合金的 SEM 照片
Fig.1 SEM image of ZrTiV alloy

2.2 合金的初始活化曲线

图 2 为合金的吸氢活化曲线。可以看出,合金从 460 °C 开始吸氢,490 °C 开始氢压迅速降低,说明合金露出新鲜表面,已经激活。537 °C 时氢压降到最低为 12 kPa,539 °C 后氢压开始上升,说明合金吸氢已基本完成。经计算,合金的饱和吸氢量为 2.89(H 原子与金属原子数比)。该合金的激活温度低于 ZrV₂ 的激活温度,说明 Ti 元素取代 V 有效地降低了合金的激活温度。合金的激活难易主要与表面状态有关,Ti 是一种化学性质活泼的元素,Ti 与氢的亲合能较 V 大,并且氢在 Ti 中的扩散速率大,它的加入提高了合金表面的活性,从而降低激活温度。同时表面存在的颗粒团簇增大晶界面积,为氢在合金中的扩散提供快速通道,从而使该合金在激活后可以快速吸氢。

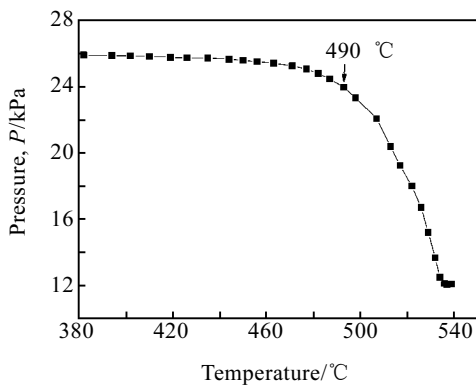


图 2 ZrTiV 合金的初始活化曲线
Fig.2 Initial hydrogen absorption activating process of ZrTiV alloy

2.3 合金的吸氢动力学

2.3.1 合金吸氢的 P-t 曲线

图 3 为活化后的试样在不同温度下吸氢时氢气压

力随时间的变化曲线。从中可以看出:合金在 473 K 以下可以很快地吸氢达到饱和;温度高于 573 K 后,随温度升高,达到平衡的时间逐渐变长。从氢化物热分解的 DSC 曲线(图 4)可以看出,在 267 °C 时存在一个吸热峰,对应于合金的放氢反应。因此,由于放氢反应加剧,导致合金的净吸氢速率降低,达到平衡的时间比低温下的长。另外,在图 3 中可以发现,673 K 下的吸氢曲线在吸氢 100 s 后还出现了明显的拐点,并且拐点之后的吸氢速率增大,最终的平衡压低于 573 K 下的平衡压。这一点可以从图 4 中得到解释:DSC 曲线中 345~368 °C 出现了一个平台,说明合金在脱氢的过程中可能发生了氢化物共析反应,放出的热量与脱氢反应吸收的热量达到了平衡。同时,共析产物更有利于吸氢且氢化物更稳定,最终导致 673 K 下的平衡压低于 573 K 下的平衡压。

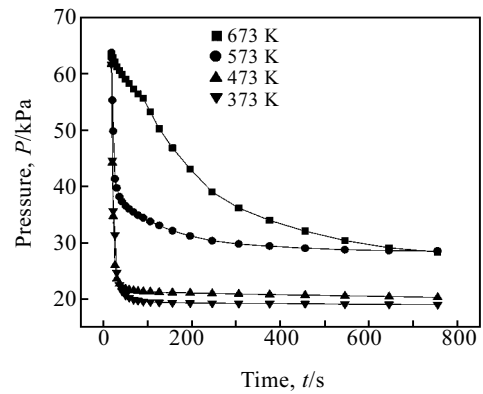


图 3 合金在不同温度下的吸氢速率
Fig.3 Hydrogen absorption rate of the alloy at different temperatures

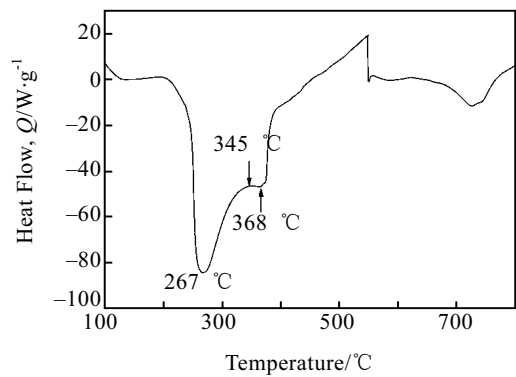


图 4 氢化物分解 DSC 曲线
Fig.4 DSC curve of the hydride decomposition

另外,从图 3 中可以看出,温度低于 573 K 时,随着温度的升高,合金的吸氢平衡逐渐升高。这是因为合金的吸放氢是一个可逆反应,随着温度的升高,

在温度和氢原子浓度梯度作用下, 氢化物中氢原子的能量一旦大于合金对它的束缚能, 就会向外扩散, 降低氢在合金中的固溶度, 从而引起氢化反应的平衡压增大^[10]。

2.3.2 吸氢速率常数

采用 Hirooka 等^[11]的动力学一级反应方程处理 $P-t$ 曲线数据, 即假设反应速率比例于对平衡状态的偏离程度, 根据系统的压力随时间的变化来计算不同温度下的反应速率常数 k_a 。设系统初始压力为 P_0 , 反应平衡压力为 P_e , 反应的速率常数为 k_a , 反应时间为 t , 任意 t 时刻的压强为 P , 则氢化反应方程为:

$$\ln[(P - P_e)/(P_0 - P_e)] = -k_a t$$

用 $-\ln[(P - P_e)/(P_0 - P_e)]$ 对时间 t 做图(如图 5), 曲线的斜率就是吸氢速率常数 k_a 。

从图 5 可以明显地看出, 温度低于 673 K 的动力学曲线可以分为两个阶段, 分别用 stage1 和 stage2 来表示, 对应曲线段的斜率即吸氢速率常数用 k_{a1} 和 k_{a2} 表示, 结果如表 1 所示。

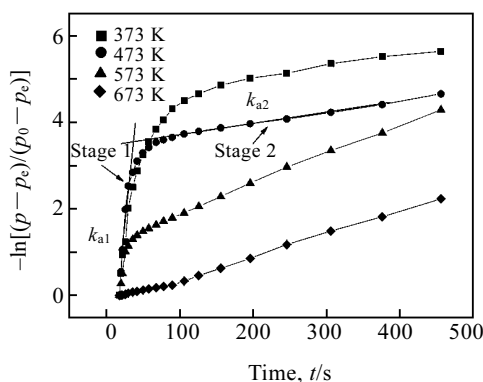


图 5 不同温度下的吸氢动力学曲线

Fig.5 Kinetic curves of hydrogen absorption at different temperatures

表 1 不同温度下吸氢速率常数

Table 1 Hydrogen absorption rate constants at different temperatures

Hydrogen absorption rate constants	373 K	473 K	573 K	673 K
k_{a1}	0.1357	0.162	0.099	0.0043
k_{a2}	0.0032	0.0026	0.0068	0.0057

由图 5 和表 1 可以看出, 各温度下的吸氢动力学曲线均呈现双斜率特征, 其中 373, 473, 573 K 下的吸氢速率由大变小, 673 K 下的吸氢速率在吸氢 100 s

后由小变大。这是由于低温和高温吸氢的速率控制步骤不同所致^[12]: 合金低温下吸氢后粉化, 露出大量的新鲜表面, 动力学曲线反映的是体扩散特征, 斜率的改变对应于生成氢化物的相变过程, 由于相变速率小于氢的扩散速率, 吸氢速率受相变速率控制, 因此 k_a 由大变小; 高温下氢原子在合金中的扩散加快, 同时, 原子在高温下振动频率变快, 吸氢过程发生的晶格畸变可以很快得到弛豫^[6], 合金粉化程度低, 表面过程成为吸氢速率控制步骤。另外可以知道, 在 573~673 K 之间存在一转变温度 T_c , 在低于 T_c 的温度下, 吸氢速率由体扩散控制; 高于 T_c 时表面过程成为速率控制步骤。

3 结 论

1) Zr-Ti-V 合金具有较低的激活温度; 由柱状晶和细小等轴晶组成的复合组织使其可以快速吸氢并具有良好的抗粉化能力。

2) 吸氢动力学曲线表现双斜率特征, 在 573~673 K 之间存在一个临界温度 T_c , 在 T_c 以下, 吸氢速率由大变小, 受相变速率控制; T_c 以上, 吸氢速率由小变大, 由表面过程控制。

参考文献 References

[1] Peng Shuming(彭述明), Zhao Pengji(赵鹏骥), Xu Zhilei(徐志磊) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2002, 36(4/5):431

[2] Yang Ke(杨柯), Song Li(宋莉), Lü Manqi(吕曼祺). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2004, 38(4): 328

[3] Zheng Hua(郑华), Liu Shi(刘实), Zhao Yue(赵越) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(5): 526

[4] Konishi S, Nagasaki T, Hayashi T et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 223: 300

[5] Inoue A, Takeuchi A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817

[6] Chai Yujun(柴玉俊), Zhao Minshou(赵敏寿). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 174

[7] Yu Limin(于丽敏), Jiang Wenquan(蒋文全), Fu Zhongzhen(傅钟臻) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(6): 1060

[8] Pei Pei(裴沛), Zhang Peilong(张沛龙), Zhang Bei(张蓓) et al. *Materials Review* (材料导报)[J], 2006, 20(10): 123

[9] Yang Youping(杨幼平), Zhang Pingmin(张平民), Liu Kaiyu(刘开宇) et al. *Metallic Functional Materials*(金属功能材

- 料)[J], 2002, 9(6): 1
- [10] Huang Gang(黄刚), Cao Xiaohua(曹小华), Long Xinggui (龙兴贵) *et al.* *Journal of Nuclear and Radiochemistry(核化学与放射化学)*[J], 2005, 27(4): 229
- [11] Hirooka Y, Miyake M, Sano T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1981, 96(3): 227
- [12] Martin M, Gommel C, Borkhart C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996(238): 193

Microstructure and Hydrogen Absorption Property of Zr-Ti-V Alloy

Yin Yunfei¹, Xue Xiangyi¹, Yang Xiaowei¹, Li Jinshan¹, Hu Rui¹, Chang Hui¹, Kou Hongchao¹, Zhou Lian^{1,2}

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

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In order to improve the properties and to prepare Zr-Ti-V alloy, V was partially substituted with Ti in ZrV₂ alloy. The microstructure, the initial activation and dynamic performances of hydrogen absorption of the alloy are studied. It was found that the Zr-Ti-V alloy has a low activation temperature to absorb hydrogen fast and a good anti-powder capability due to the composite structure consisting of columnar crystals and small equiaxed crystals. The kinetic curves of hydrogen absorption exhibit dual-slope characteristics with a critical temperature T_c of 573 K to 673 K. When the temperature was below T_c , the hydrogen absorption rate is controlled by the phase transition rate, from large to small with time increasing; and when the temperature was above T_c , the hydrogen absorption rate turns from large to small with time increasing, controlled by the surface reaction process.

Key words: Zr-Ti-V alloy; microstructure; hydrogen absorption kinetics; activation temperature

Biography: Yin Yunfei, Master, School of Materials and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88493484