

# 熔体快淬 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$ 合金的微结构与储氢性能

张云龙, 李金山, 张铁邦, 寇宏超, 胡锐, 薛祥义

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 为改善 Zr-Ti-V 系列 Laves 相合金的吸氢动力学性能, 本研究设计成分为  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  的非化学计量比合金并采用熔体快淬工艺制备合金薄带。研究合金快淬薄带的微观组织与相结构、吸氢动力学、吸放氢 PCT 特征及吸氢热力学参数。进而讨论非化学计量比合金中微结构与储氢性能之间的关系。结果表明, 快淬薄带中合金主相为 C15 型  $ZrV_2$  及 V-bcc 相, 熔体快淬可消除铸态合金中的包晶反应残留相  $\alpha$ -Zr。熔体快淬合金的吸氢动力学性能优异, 但由于单胞体积收缩导致其吸氢量降低。

**关键词:** 熔体快淬; 非化学计量比; 微结构; 储氢

**中图分类号:** TG139<sup>+</sup>.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)06-1465-04

$AB_2$  型 Zr 基 Laves 相金属间化合物具有贮氢容量大、吸氢平衡压低、合金组成范围宽、氢化物稳定等性能特点, 作为一种优良的贮氢材料受到广泛关注<sup>[1-5]</sup>, 可用于氢及其同位素的贮存、分离、回收和提纯等领域以及作为吸气材料应用于超高真空环境。其中  $ZrV_2$  合金在  $10^5$  Pa 氢压下可吸氢 4.8 H/f.u. (即 2.43%, 质量分数)<sup>[6]</sup>, 在  $12 \times 10^5$  Pa 下可达到 5.3 H/f.u. (即 2.67%)<sup>[7]</sup>; 但其吸氢动力学性能较差, PCT 曲线平台特征差且吸放氢滞后性明显<sup>[8, 9]</sup>。

合金化是改善 Zr 基合金吸放氢性能的有效手段。通过添加 Ti 部分取代 V 后  $ZrTi_{0.2}V_{1.8}$  可明显降低氢化物稳定性, 有利于降低放氢温度<sup>[10]</sup>; 通过在 A 侧添加 Ti 部分取代 Zr 的  $Zr_{1-x}Ti_xV_2$  ( $x=0.1\sim 0.3$ ) 合金中多相结构协同作用可改善活化性能、放氢滞后性并提高吸氢动力学<sup>[3, 8, 11]</sup>。在 Ti 部分取代 Zr 的  $AB_2$  型 (Zr-Ti) (Ni-Mn-Cr-V) 合金中, Ti 含量越低, 单胞体积越大, 可获得更大的可逆吸氢量及更低的吸氢压力平台<sup>[12]</sup>。对 (Zr-Ti)(Mn-V)<sub>2</sub> 系合金由组分变化引起的相组成变化规律的研究表明, Zr-V 系合金主要由 C15 相, bcc 相及  $\alpha$ -Zr 相组成<sup>[13]</sup>。非化学计量比也是改善合金吸放氢性能的手段之一。改性后的  $AB_2$  型非化学计量比 Ti-Zr-V-Mn 系列合金具有较大的吸氢量及合适的压力平台<sup>[14]</sup>。有文献报道, 过化学计量比的 Zr 基  $AB_2$  合金由于主吸氢元素比例的增加从而获得更快的吸氢动力学及更大的吸氢量, 由于单胞体积收缩从而提高吸氢平台压力<sup>[15, 16]</sup>。熔体快淬对  $AB_2$  型 Laves 相合金循环寿命影响的研究表

明快淬可形成一定量的非晶相, Ti-Zr 基合金的循环稳定性随淬速增加而急剧增加<sup>[17]</sup>。以上研究表明, 通过元素替代及设计非化学计量比的方法可以改善合金的微观组织及相结构, 由多相结构组成的  $AB_2$  型合金具有良好的吸放氢性能。熔体快淬工艺可改变合金的微结构从而影响其吸放氢性能。

为进一步改善 Zr-Ti-V 伪二元合金的吸氢动力学, 本工作在前期工作基础上设计了成分为  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  的非化学计量比合金并采用熔体快淬工艺制备合金薄带。研究合金熔体快淬薄带的相结构和显微组织、吸氢动力学、吸放氢 PCT 特征及热力学参数。进而讨论非化学计量比合金中微结构与储氢性能之间的关系。

## 1 实验

按照设计成分  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  配料, 原料 Zr、Ti、V 的纯度分别为 99.4%, 99.9% 和 99.5%。在氩气保护下, 采用非自耗电弧熔炼炉熔炼获得合金铸锭, 翻转熔炼 3 次确保合金成分均匀。将铸锭放入底部具有狭缝的石英管, 置于单辊旋淬装置的感应线圈中加热熔融, 然后向石英管中充入高纯氩气将合金熔体喷至快速旋转的铜辊上得到快淬薄带。铜辊线速度为 40 m/s。合金的相结构研究在 DX-2700 型 X 射线衍射仪进行。将薄带研成粉末, 射线源为 Cu 靶  $K\alpha$ , 电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 采用步进扫描方式, 扫描范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 步长为  $0.03^\circ$ , 采样时间 2 s。微观组织形貌分析采用 Vega Tescan 型扫描电子显微镜, 利用二次

收稿日期: 2014-06-01

基金项目: 凝固技术国家重点实验室基础研究项目 (70-QP-2010); 先进材料及其成型技术学科引智计划 (B08040)

作者简介: 张云龙, 男, 1987 年生, 博士, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88491764, E-mail: liuding31@163.com

电子成像。同时采用 Oxford INCA PentaFET×3 型能谱分析仪对试样表面的元素分布进行分析。

合金吸放氢性能采用 Sievert 型多功能 PCT 设备进行测试, 测试压力范围为  $10^{-4} \sim 10^5$  Pa。合金活化工工艺为 723 K 温度保温 25 min, 同时保持抽真空除气。吸氢 *P-t* 测试在 773 K 进行, 吸放氢 PCT 测试温度范围为 673 ~ 823 K, 每组测试温度间隔为 50 K。实验用氢气纯度高于 99.99%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与微观组织

图 1 为合金快淬薄带的 XRD 图谱。考虑到 Zr 与 Ti 可以在任意成分比例下无限互溶, 可将  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  合金看作伪二元合金。前期研究结果显示铸态合金是由富 V-bcc 相、C15 型 Laves 相  $ZrV_2$  及  $\alpha$ -Zr 相组成的多相结构<sup>[18]</sup>。熔体快淬可消除铸态合金中的包晶反应残留相  $\alpha$ -Zr, 同时观察到少量  $Zr_3V_3O$  相的衍射峰。 $Zr_3V_3O$  相的产生可能由于海绵锆等原料中氧杂质或真空熔炼、熔体快淬过程  $10^{-3}$  Pa 真空环境中的氧残留, 同时该相在退火过程中也可能出现<sup>[13, 19, 20]</sup>。 $Zr_3V_3O$  与  $ZrV_2$  相同为 fcc 结构, 其与  $ZrV_2$  和 V-bcc 相在一些衍射峰位置上互有重叠, 根据 XRD 定量计算得到的相含量可能有一定的误差。合金中没有检测到 Ti 及 Ti 化合物的衍射峰, 说明 Ti 元素固溶于整个合金中。表 1 列出了合金铸态、退火态与快淬薄带中各相的含量及单胞体积。快淬处理后相较铸态<sup>[18]</sup>, 合金中  $ZrV_2$  相的含量增加, V-bcc 含量略微减少; 相较退火态<sup>[18]</sup>则  $Zr_3V_3O$  相明显减少, V-bcc 相增加。快淬薄带中各相的单胞体积较退火态均有所收缩, 这将影响合金的吸氢量。图 2 为合金快淬薄带的 SEM 照片。显微组织主要表现为细小的树枝晶形貌与近  $ZrV_2$  的液相凝固组织, 结合表 2 的 EDS 结果可知, 树枝晶的成分主要为富 V 固溶体, 枝晶间化合物的成分接近  $ZrV_2$ 。相对于铸态合金中粗大的树枝晶结构, 熔体快淬过程可以抑制树枝晶的长大, 细化晶粒并增加晶界数量以促进氢在合金中的扩散, 从而改善合金的吸氢动力学<sup>[21]</sup>。

### 2.2 吸氢动力学

图 3 是合金快淬薄带在 303 和 773 K 及退火态合金<sup>[18]</sup>在 773K 的吸氢动力学曲线。合金活化后在 303 K 首次吸氢时有 25 s 左右的孕育期, 随后 25 s 内吸氢量随时间迅速增加, 100 s 左右吸氢基本饱和, 吸氢量达到 2.05%。合金在 773 K 吸氢时接触氢气即快速吸收, 20 s 左右吸氢已达到基本饱和, 吸氢量为 0.92%。结果说明快淬态合金吸氢动力学性能优异, 具备低压快

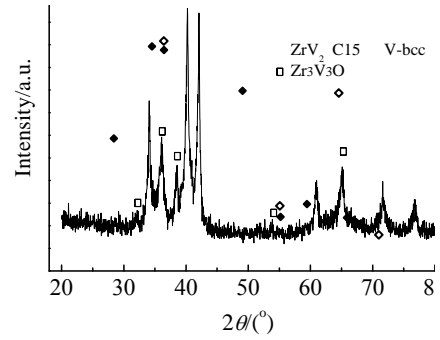


图 1 熔体快淬  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  合金的粉末 XRD 图谱

Fig.1 Powder XRD patterns of the melt-spun  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  alloy

表 1 铸态、退火态与熔体快淬  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  合金中各相的含量及单胞体积

Table 1 Phase content and cell volume of each phase in as-cast, annealed and melt-spun  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  alloy

	Phase	Phase content, $\omega/\%$	Cell volume/ $\times 10^{-3} \text{ nm}^3$
Melt-spun	$ZrV_2$	47	412.08
	V	40	28.13
	$Zr_3V_3O$	13	1799.37
	O	-	-
As-cast <sup>[18]</sup>	$ZrV_2$	36	-
	V	44	-
	$\alpha$ -Zr	20	-
Annealed <sup>[18]</sup>	$ZrV_2$	53	415.31
	V	17	28.27
	$Zr_3V_3O$	30	1808.89
	O	-	-

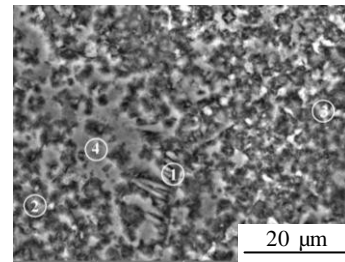


图 2  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  合金快淬薄带的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of melt-spun  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  alloy

表 2 图 2 中熔体快淬  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  合金的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of melt-spun  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$  alloy in Fig.2

Element	Positions			
	1	2	3	4
Zr	7.45	2.76	12.79	29.04
Ti	2.26	2.06	3.23	3.18
V	90.28	95.19	83.99	67.78

速吸附氢气至饱和的能力。合金中具有 bcc 结构的 V 基固溶体被认为可改善合金的吸氢动力学<sup>[3]</sup>。可以看

出，快淬合金吸氢动力学较退火态<sup>[18]</sup>更加迅速，这是由于其更细的晶粒使表面及晶界数量增加，加快氢在合金表面的吸附及向合金内部的渗透扩散过程。但由于其单胞体积明显缩小，使吸氢量较退火态<sup>[18]</sup>在 303 K 的 2.25% 及 773 K 的 1.08% 有所下降。

### 2.3 吸放氢 PCT 特征

图 4a 是 673~823 K 下合金快淬薄带的吸放氢 PCT 曲线，图 4b 是退火态的 PCT 曲线<sup>[18]</sup>。从图中可以看出，PCT 曲线存在 3 个明显的区域，分别对应  $\alpha$  相、 $(\alpha+\beta)$  相、 $\beta$  相 3 个吸氢阶段。 $\alpha$  相阶段较短，这时氢原子以固溶的方式进入合金内部；吸氢量在 0.3~1.2 (H/f.u.) 之间有明显的吸氢平台，稳定的  $\beta$  相氢化物形成；随着吸氢量继续增大，全部转变为  $\beta$  相，达到吸氢饱和。对比前期工作<sup>[18]</sup>可以看出，快淬合金的 PCT 曲线平台特征较退火态合金明显改善，这是由于 V-bcc 相的增加及与氢亲附性低的 Zr<sub>3</sub>V<sub>3</sub>O 相的减少导致的。在 823 K 对合金进行放氢测试，发现合金的放氢曲线与吸氢曲线十分贴合，无放氢滞后性，说明该非化学计量比成分合金明显改善了 ZrV<sub>2</sub> 的放氢滞后性<sup>[8, 9]</sup>。

从 PCT 曲线根据 Van't Hoff 方程<sup>[22]</sup>拟合可以计算特定吸氢量下的热力学参数：

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT} - \frac{\Delta S^\ominus}{R} \quad (1)$$

式中， $P_{eq}$  为温度  $T(K)$  时的吸氢平衡压； $\Delta H$ 、 $\Delta S$  分别为生成氢化物过程的焓变和熵变，可通过热力学拟合线的斜率和在  $Y$  轴的截距得到。不同吸氢量对应的 Van't Hoff 方程拟合线如图 5 所示。从图中看出合金在各个吸氢量的拟合线相关性非常好。合金吸氢的热力学参数及外推的室温吸氢平衡压列于表 3。从表中数据可以看出，合金在稳定吸氢阶段的氢化物形成焓基

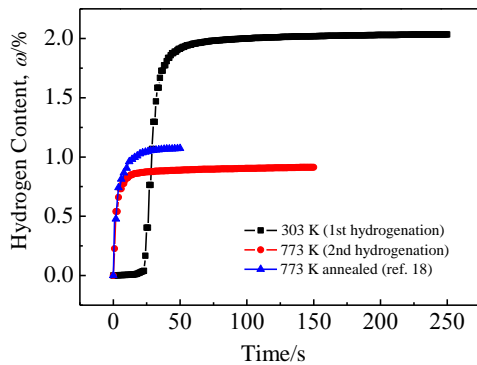


图 3 熔体快淬 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> 合金 303 K 及 773 K 及退火态合金在 773 K 的吸氢动力学曲线

Fig.3 Hydrogen absorption kinetics curves of melt-spun Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> at 303 K and 773 K and annealed Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> at 773 K<sup>[18]</sup>

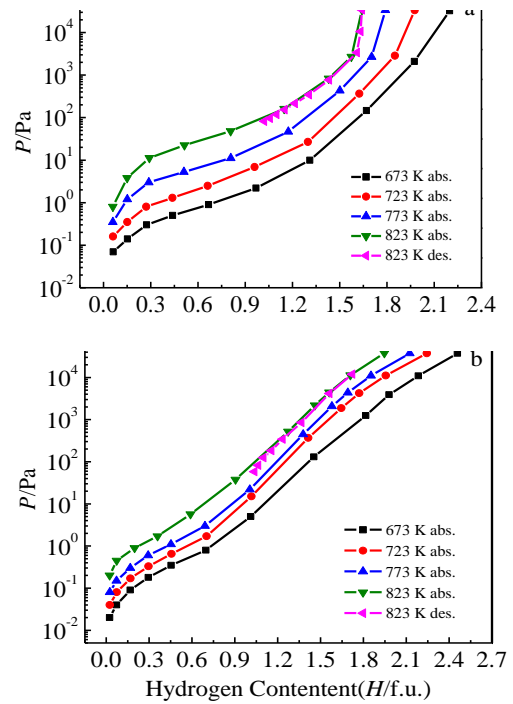


图 4 673 ~ 823 K 下 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> 合金的吸放氢 PCT 曲线  
Fig.4 Hydrogen absorption (abs.) /desorption (des.) PCT curves of Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> at 673 ~ 823 K: (a) melt-spun and (b) annealed<sup>[18]</sup>

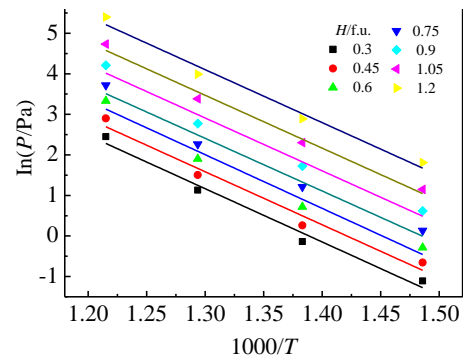


图 5 熔体快淬 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> 合金的吸氢 Van't Hoff 拟合线  
Fig.5 Van't Hoff lines of melt-spun Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> alloy

表 3 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> 合金的吸氢热力学参数及外推室温平衡压  
Table 3 Thermodynamic parameters and equilibrium pressure at 298 K of Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub> alloy

H/f.u.	$\Delta H/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta S/J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	Relativity	$P_{eq}$ at 298 K
0.30	-109.3	-65.7	0.976	6.0E-12
0.45	-108.7	-66.5	0.966	1.1E-11
0.60	-110.1	-68.2	0.971	1.1E-11
0.75	-108.0	-68.5	0.972	2.8E-11
0.90	-108.3	-69.9	0.976	4.3E-11
1.05	-108.4	-71.0	0.985	7.3E-11
1.20	-108.6	-73.2	0.977	1.3E-10

本一致, 为  $-109 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 其绝对值明显大于退火态合金的焓变  $-60 \sim -79 \text{ kJ mol}^{-1}$  [18]。更大的焓变绝对值说明氢与合金的结合能力更强, 氢化物稳定性更高, 所需的放氢温度更高, 这有利于氢及其同位素的稳定贮存。合金的外推室温平衡压基本为  $10^{-11} \text{ Pa}$  量级, 合金具有很强的超低压除气能力。

### 3 结 论

1) 快淬薄带中合金主相为 C15 型  $\text{ZrV}_2$  及 V-bcc 相, 熔体快淬可消除铸态合金中的包晶反应残留相  $\alpha\text{-Zr}$  并生成少量  $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$  相。

2) 熔体快淬可细化合金晶粒从而提高其吸氢动力学性能, 但由于单胞体积收缩降低合金的吸氢量。相较退火合金, 快淬合金由于 V-bcc 相的增加及与氢亲和力低的  $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$  相的减少使 PCT 曲线平台特征明显改善。

3) 合金的氢化物形成焓为  $-109 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 外推室温平衡压为  $10^{-11} \text{ Pa}$  量级。

#### 参考文献 References

- [1] Peng Shuming(彭述明), Zhao Pengji(赵鹏骥), Long Xinggui(龙兴贵) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2002, 38(2): 119
- [2] Wang Jinhong(王锦红), Wang Rongshan(王荣山), Weng Likui(翁立奎) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(9): 1200
- [3] Yang Xiaowei(杨晓伟), Li Jinshan(李金山), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)* [J], 2011, 21(05): 1106
- [4] Wang Xufeng(王旭峰), Hu Rui(胡锐), Xue Xiangyi(薛祥义) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(3): 487
- [5] Yang Xiaowei(杨晓伟), Li Jinshan(李金山), Wang Xufeng(王旭峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属*

*材料与工程)*[J], 2010, 39(11): 1960

- [6] Pebler A, Gulbransen E A. *Electrochem Tech*[J], 1966, 4(5-6): 211
- [7] Shaltiel D, Jacob I. *J Less-Common Met*[J], 1977, 53: 117
- [8] Yang X W, Li J S, Zhang T B *et al. Int J Hydrogen Energ*[J], 2011, 36(15): 9318
- [9] 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
- [10] Yang X W, Zhang T B, Hu R *et al. Int J Hydrogen Energ*[J], 2010, 35: 11981
- [11] Yin Yunfei(尹云飞), Xue Xiangyi(薛祥义), Yang Xiaowei(杨晓伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(7): 1223
- [12] Klein B, Simon N, Klyamkine S *et al. J Alloy Compd*[J], 1998, 280(1-2): 284
- [13] Huot J, Akiba E, Ishido Y. *J Alloy Compd*[J], 1995, 231(1-2): 85
- [14] Dehouche Z, Savard M, Laurencelle F *et al. J Alloy Compd*[J], 2005, 400(1-2): 276
- [15] Kandavel M, Ramaprabhu S. *J Alloy Compd*[J], 2004, 381(1-2): 140
- [16] Kandavel M, Ramaprabhu S. *Intermetallics*[J], 2007, 15(7): 968
- [17] Zhang Yanghuan(张羊换), Li Pin(李平), Wang Xinlin(王新林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2004, 33(12): 1321
- [18] Zhang Y L, Li J S, Zhang T B *et al. Int J Hydrogen Energ*[J], 2013, 38(34): 14675
- [19] Shi L Q, Xu S L. *J Vac Sci Technol A*[J], 2006, 24(2): 190
- [20] Zhang T B, Wang X F, Hu R *et al. Int J Hydrogen Energ*[J], 2012, 37(3): 2328
- [21] Spassov T, Köster U. *J Alloy Compd*[J], 1999, 287(1-2): 243
- [22] Flanagan T B, Clewley J D. *J Less-Common Met*[J], 1982, 83(1): 127

## Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Melt-spun $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{2.2}$

Zhang Yunlong, Li Jinshan, Zhang Tiebang, Kou Hongchao, Hu Rui, Xue Xiangyi

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

**Abstract:** The non-stoichiometric  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{2.2}$  alloy was designed and the melt-spun technology was used in this work to improve the hydrogenation kinetics of Laves phase Zr-Ti-V alloys. The microstructure, phase constitution, hydrogenation kinetics, PCT characteristics and the thermodynamics parameters of melt-spun ribbons were investigated. The relationship between microstructure and hydrogen storage properties of non-stoichiometric alloys was further discussed. The results show that C15 type  $\text{ZrV}_2$  phase and V-bcc phase are the dominant phases in the alloy, and melt-spun can eliminate the residual  $\alpha\text{-Zr}$  phase of peritectic reaction in the as-cast alloy. The hydrogenation kinetics is fast in melt-spun alloy, but the hydrogen absorption capacity decreases due to the shrink of cell volume.

**Key words:** melt-spun; non-stoichiometric; microstructure; hydrogen storage

Corresponding author: Zhang Tiebang, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88481764, E-mail: tiebangzhang@nwpu.edu.cn