

Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5} 储氢合金的制备及其显微组织

李忠岐, 尹延西, 胡志方, 田丽森, 王鑫, 江洪林

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 利用悬浮熔炼技术, 合成了 Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5} 储氢合金, 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDX)分析了热处理前后合金的显微组织。结果表明, Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5} 热处理前主要由 ZrNi₂、LaNi 和少量 Zr₇Ni₁₀ 相组成, 而热处理后主要由 ZrNi₂ 相和 LaNi 相组成。在凝固过程中首先从熔液中析出熔点最高 Zr₇Ni₁₀ 相, 然后析出熔点较高的 C15 型 Laves 相 ZrNi₂, 最后析出熔点较低的 LaNi 相, 由于凝固速度较快, 导致成分分配不均匀。热处理后, ZrNi₂ 相中的 La 元素减少, LaNi 相中 La 和 Ni 的含量略有增加, ZrNi₂ 相晶间的杂相 Zr₇Ni₁₀ 消失, 合金成分分布更加均匀。

关键词: 储氢材料; ZrNi₂; LaNi; 显微组织

中图分类号: TG139^{+.7}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1796-04

储氢合金作为一种多用途材料, 不论是在工业、农业, 还是在航空、航天、军事领域, 均有着广泛的应用前景^[1-4]。AB₂型 Laves 相合金被看作是继目前已商品化的 AB₅型稀土合金之后的第二代 Ni/MH 电池负极材料^[5]。AB₂型储氢合金具有放电容量高, 寿命长等优点, 但其活化性能差, 初始容量低^[6]。为了改善 AB₂型储氢合金的综合性能, 国内外在合金组成和相结构的优化等方面进行了广泛的研究^[7]。添加元素进行多元合金化是进一步提高 AB₂型 Laves 相合金性能的一条有效途径^[8], 研究表明在 Zr 系储氢合金中加入少量稀土^[9,10]可以显著改善合金的活化性能; 加入少量 Fe 元素^[11-13], 可以使合金的晶胞体积增大, 吸气平台压下降, 并且可以降低合金成本。有报道称^[14], 在 Zr 系储氢合金中加入一些元素后, 能使 AB₂型储氢合金中形成杂相, 这些杂相对合金的性能有显著的影响。目前, 国内外对 AB₂型 Laves 相合金报道集中在其吸气性能和吸气机理^[15-17]等方面, 而有关制备过程及显微组织的研究报道甚少。本试验在 AB₂型储氢合金 ZrNi₂ 中加入 La 和 Fe 元素, 设计并制备了一种 AB₂型 Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5} 储氢合金, 并且通过 XRD、EDX、SEM 等方法对 Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5} 合金进行显微组织和物相结构分析。

1 实验

合金成分配比为 Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}, 以 ZrNi₂ 合金

为基础, 添加部分 La 和 Fe 元素。选用块状 Zr、La、Ni、Fe 金属单质作为原料, 单质金属的纯度(质量分数%), Zr 大于 99.9%, La 大于 99.9%, Ni 大于 99.9%, Fe 大于 99.9%, 合金熔炼前分别以各金属单质按摩尔分数转化为质量分数进行配比, 合金的熔炼采用自制的悬浮熔炼炉熔炼成锭。

悬浮熔炼工艺参数为: 水冷铜坩埚, 输入功率 8~9 kW, 真空度达到 10⁻¹ Pa 时以高纯 Ar 气洗炉, 循环洗炉 3 次, 并最终在高纯 Ar 气保护下反复熔炼 3 次(每次熔炼 3 min)以保证合金成分均匀。热处理工艺参数为: 温度 950 °C, 保温时间 6 h。

采用 Philips X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行物相鉴定, 并采用 GSM-7001F 型扫描电镜进行合金显微组织分析。其中, X 射线衍射参数为: 电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu K α 靶材, X 射线波长 0.154 06 nm, 扫描范围 10°~80°, 扫描方式为连续收谱, 扫描步长 0.033 °。衍射数据用 X'Pert Highscore 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 储氢合金的微观形貌

图 1 和图 2 分别为 Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5} 合金热处理前后 SEM 照片。由图 1 可以看出, 热处理前合金由 3 个相(浅白色①浅灰色②和深色③)组成, 并且相分布比较均匀, 其中浅白色的相所占比例最大。而由图 2 可以看出, 热处理后 Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5} 合金由 2

收稿日期: 2014-07-25

作者简介: 李忠岐, 男, 1989 年生, 硕士生, 北京有色金属研究总院稀有金属冶金材料研究所, 北京 100088, 电话: 010-82241302, E-mail: lizhongqi89@126.com

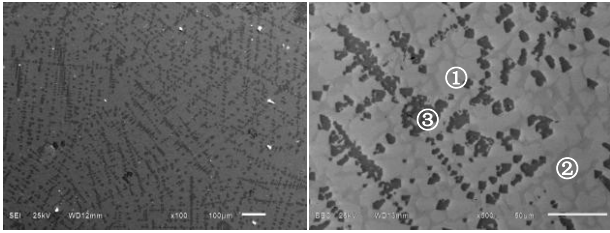


图 1 $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ 合金热处理前 SEM 照片
Fig.1 SEM images of the alloy before the heat treatment

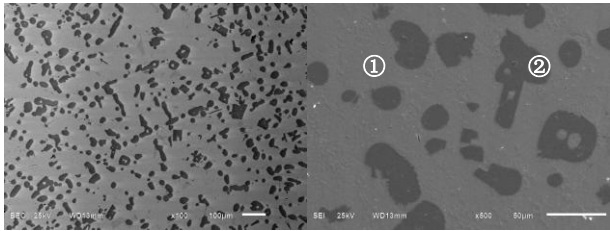


图 2 $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ 合金热处理后 SEM 照片
Fig.2 SEM images of the alloy after the heat treatment

个相 (浅色①深色②) 组成, 即热处理前浅白色和浅灰色的 2 种相在热处理后成为一相, 而零星分布的深色相热处理后变大, 整体合金的组成相分布仍然比较均匀。

2.2 XRD 分析

图 3 为 $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ 合金热处理前后的 XRD 图谱。由图 3 可知, 热处理前合金组成物质主要由 C15 型 Laves 相($ZrNi_2$ 相)和少量非 Laves 相(LaNi 相和 Zr_7Ni_{10} 相)组成。热处理后合金主要由 $ZrNi_2$ 相组成, 并且含有少量 LaNi 相。同时整体合金相峰的形状变得平整, 强峰突出。

2.3 EDX 分析

图 4 和图 5 分别为 $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ 合金热处理

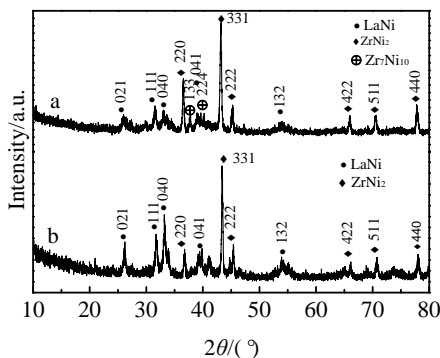


图 3 $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ 热处理前后 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the alloy before (a) and after (b) heat treatment

前后的 BEM 照片及 EDX 能谱。表 1 对应为热处理前后 $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ 合金样品的 EDX 分析结果。由图 4、图 5 和表 1 可知, 热处理前合金 (图 4a 中 a 点) 主要由 La 和 Ni 元素组成, LaNi 比例 (原子比) 约为 1:1; 合金 (图 4a 中 b 点) 处主要由 Zr 和 Ni 组成, $ZrNi_2$ 比例 (原子比) 约为 1:2; 合金 (图 4a 中 c 点) 处主要由 Zr 和 Ni 组成, $ZrNi_2$ 比例 (原子比) 约为 7:10。结合 XRD 分析可知, 此合金主要成分为 LaNi 相、 $ZrNi_2$ 相、 Zr_7Ni_{10} 相。热处理后由 EDX、XRD 以及 SEM 结果可以看出, 合金主要由 $ZrNi_2$ 相所组成, 并且含有少量 LaNi 相, Zr_7Ni_{10} 相消失。

与热处理前相比, 热处理后的 LaNi 相中 Ni 的含量增加。 $ZrNi_2$ 相中 Zr 的含量增加, La 的含量下降,

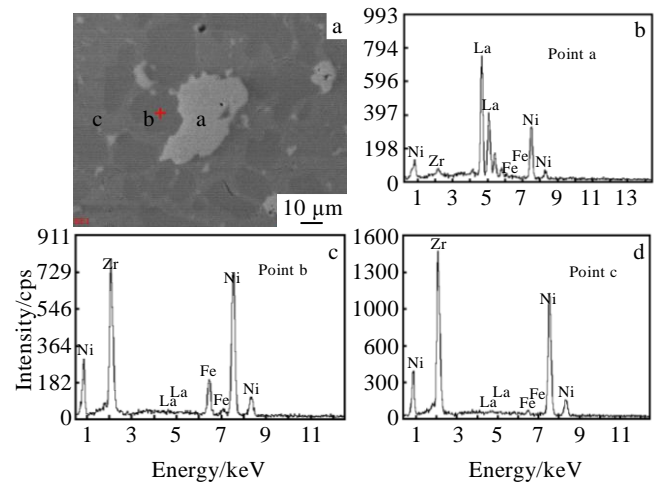


图 4 合金热处理前 BEM 照片及 EDX 分析结果
Fig.4 BEM image (a) and EDX results (b, c, d) of the alloy before heat treatment

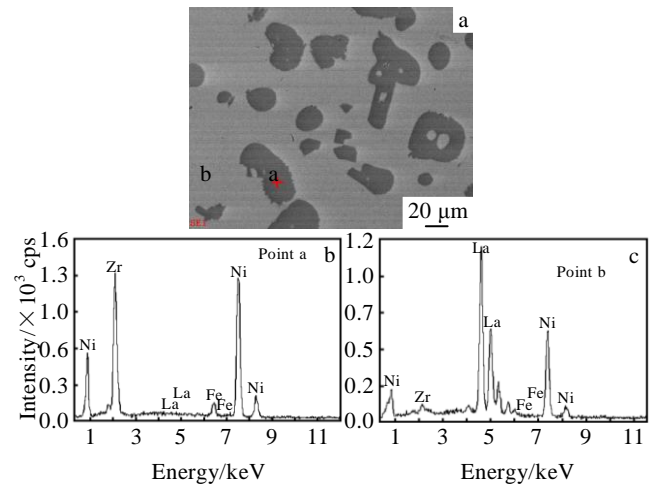


图 5 热处理后 BEM 照片及 EDX 分析结果
Fig.5 BEM image (a) and EDX results (b, c) of the alloy after heat treatment

表 1 图 4a 及图 5a 中合金的 EDX 分析结果
Table 1 EDX results of the alloy in Fig.4a and Fig.5a

Element		Point a		Point b		Point c	
		ω/%	at%	ω/%	at%	ω/%	at%
Before heat treatment (Fig.4a)	La	70.91	51.26	1.05	0.52	1.47	0.77
	Zr	1.73	1.9	42.74	32.52	50.81	40.32
	Ni	26.97	46.13	48.29	57.10	46.55	57.40
	Fe	0.4	0.71	7.93	9.86	1.17	1.52
After heat treatment (Fig.5a)	La	70.41	50.44	1.19	0.60	-	-
	Zr	0.99	1.09	43.04	32.92	-	-
	Ni	28.50	48.35	52.33	62.18	-	-
	Fe	0.10	0.12	3.44	4.30	-	-

组织成分更加均匀。这是由于在悬浮熔炼炉中，熔炼是在水冷铜坩埚中进行，凝固过程为非平衡快速凝固， Zr_7Ni_{10} 熔点最高(熔点 1443 K)，在凝固过程中首先从熔液中析出，然后析出熔点较高的 $ZrNi_2$ 相(熔点 1393 K)，最后析出熔点较低的 $LaNi$ 相(熔点 998 K)，由于凝固速度较快，导致成分分配不均匀。而通过长时间均匀化热处理，使 $ZrNi_2$ 相中的 La 元素增加， $LaNi$ 相中 La 的含量减少而 Ni 的含量略有增加， $ZrNi_2$ 相晶间的杂相 Zr_7Ni_{10} 消失，合金成分分布更加均匀。

AB_2 型 Laves 相合金被看作是继目前已商品化的 AB_5 型稀土合金之后的第 2 代 Ni/MH 电池负极材料。在 AB_2 型储氢合金 $ZrNi_2$ 中，加入 La 元素有望改善其活化性能，而加入 Fe 元素有望降低其平台压。因此，本试验制备的 $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ 合金组成大部分为 $ZrNi_2$ 相，枝晶间有少量的 $LaNi$ 相，有可能成为一种优良的储氢合金。

3 结 论

1) 采用悬浮熔炼技术，制得了 AB_2 型 $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ 储氢合金。

2) 在悬浮熔炼炉熔炼过程中， Zr_7Ni_{10} 熔点最高(1443 K)，在凝固过程中首先从熔液中析出，然后析出熔点较高的 $ZrNi_2$ 相(1393 K)，最后析出熔点较低的 $LaNi$ 相(998 K)。热处理前合金主要由 C15 型 Laves 相($ZrNi_2$ 相)和非 Laves 相($LaNi$ 相)组成， $ZrNi_2$ 相枝晶间包含有少量的 Zr_7Ni_{10} 相。

3) 通过热处理，合金中非 Laves 相变大， $ZrNi_2$ 相晶间 Zr_7Ni_{10} 相消失，合金成分更加均匀。

参考文献 References

[1] Zhou Zenglin(周增林), Hui Zhilin(惠志林), Cui Shun(崔 舜) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与

工程)[J], 2012, 40(7):1306
 [2] Jun Yang, Andrea Sudik, Christopher Wolverton et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2010, 39(2): 656
 [3] Wen Mingfen(文明芬), Zhai Yuchun(翟玉春), Chen Lian(陈廉) et al. *Journal of Function Materials*(功能材料)[J], 2001, 32(4): 379
 [4] Zhang Yanghuan, Yang Tai, Cai Ying et al. *Rare Metals*[J], 2012, 31(5): 457
 [5] Li Xuejun(李学军), Cui Shun(崔 舜), Zhou Zengling(周增林) et al. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2009, 27(2): 234
 [6] Liu Yongfeng, Pan Hongge, Gao Mingxia et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 21(13): 4743
 [7] Han Shumin(韩树民), Zhao Minshou(赵敏寿), Wu Lailei(吴来磊) et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2003, 24(12): 2256
 [8] Wu Yifang(吴怡芳), Xi Zhengping(奚正平), Ma Xiaobo(马晓波) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(s1): 244
 [9] Luo Yongchun(罗永春), Jia Qiurong(贾秋荣), Wu Ting(吴 婷) et al. *Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2009, 35(4): 1
 [10] Liu Yan(刘 妍), Zhao Minshou(赵敏寿), Li Shucun(李书存) et al. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报) [J], 2008, 26(2): 188
 [11] Xu Guochang, Han Shumin, Hao Jiansheng et al. *Journal of Rare Eaths*[J], 2009, 27(2): 250
 [12] Young K, Ouchi T, Huang B et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(19): 12 296
 [13] Yang Suxia(杨素霞), Li Yuan(李 媛), Liu Zhiping(刘治平) et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2010, 26(8): 2144
 [14] Zhang Wenkui(张文魁), Ma Chunan(马淳安), Huang Hui(黄辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(3): 194
 [15] Li Shucun(李书存), Zhao Minshou(赵敏寿). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 286
 [16] Hou Chunping(侯春平), Zhao Minshou(赵敏寿), Li Jia(李佳) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 100
 [17] Tu Haling, Huang Zhuo, Gao Hulong et al. *Trans Nonferr Met Soc China*[J], 2000, 10(3): 289

Preparation and Microstructure of the $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ Hydrogen Storage Alloy

Li Zhongqi, Yin Yanxi, Hu Zhifang, Tian Lisen, Wang Xin, Jiang Honglin

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The hydrogen storage alloy $Zr_{0.5}La_{0.5}Ni_{1.5}Fe_{0.5}$ was fabricated by the suspension smelting. The microstructures of the alloy were analyzed by SEM, EDX and XRD. The results show that the microstructures of the alloy are mainly composed of $ZrNi_2$, LaNi and Zr_7Ni_{10} phase before the heat treatment but $ZrNi_2$ and LaNi phases comprise the alloy after the heat treatment. The Zr_7Ni_{10} phase precipitates firstly from the liquid during the solidification process. Following the precipitation of the Zr_7Ni_{10} , the Laves phase of $ZrNi_2$ nucleates on the Zr_7Ni_{10} dendrites and grows outward. Finally the LaNi phase is formed in the interdendritic regions. Because of the fast solidification, the alloy's phase distribution is nonuniform. After the heat treatment, the content of La in the $ZrNi_2$ phase decreases, the content of the La and Ni in the LaNi phase increases slightly, the Zr_7Ni_{10} phase disappears and the chemical composition of the alloy becomes more homogeneous.

Key words: hydrogen storage alloy; $ZrNi_2$; LaNi; microstructure

Corresponding author: Yin Yanxi, Senior Engineer, Rare Metals & Metallurgy Materials Research Institute, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241310, E-mail: yinyanxi@gmail.com