

Zr₃V₃O 金属间化合物的制备与物相分析

周晓松, 彭述明, 郝万立, 龙兴贵, 李宏发, 罗顺忠

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:在惰性气体保护下,经电弧熔炼数次,制备出母相为 Zr₃V₃O 的合金样品。利用 Material Studio 软件建立了 Ti₂Ni 型 相的 Zr₃V₃O 金属间化合物的晶体模型,依据 ASTM 卡片,对所合成的样品及其氢化物进行了物相分析。结果表明:熔炼所得的铸锭和非饱和氢化的样品物相组成复杂,主相为 Zr₃V₃O 金属间化合物相。

关键词:Zr₃V₃O;金属间化合物;Ti₂Ni 型;相

中图分类号:TG139.7

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2003)06-0489-05

Preparation and Phase Structural Characteristics of Oxygen-stabilized δ -phase Zr₃V₃O

ZHOU Xiao-song, PENG Shu-ming, HAO Wan-li,
LONG Xing-gui, LI Hong-fa, LUO Shu-zhong

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The oxygen-stabilized δ -phase Zr₃V₃O was prepared by arc-melting the appropriate quantities of Zr metal, V metal, and V₂O₅ powder in an argon atmosphere. The crystal structure of intermetallic Zr₃V₃O was simulated by Material Studio and the phase structural characteristics of the alloy and its hydride were determined by X-ray powder diffraction. Experimental results show the cast and the hydride contain some amount of other phases as well as δ -phase.

Key words: Zr₃V₃O; intermetallic; Ti₂Ni-type structure; δ -phase

金属间化合物的贮氢性能已经研究较多,但含氧金属间化合物贮氢材料的研究至今国内未见报道,国际上也鲜见报道。该类贮氢材料可分为两类。第一类含氧金属间化合物与无氧二元金属间化合物均能稳定存在,此类金属间化合物相能溶解少量氧且对原材料的晶格常数无明显

影响,其代表材料为 Ti₂Ni。Ti₂Ni 能溶解约 14.2% 的 O,形成分子式为 Ti₄Ni₂O 的化合物,立方 Ti₂Ni 的晶格常数为 1.131 9 nm,而立方 Ti₄Ni₂O 的晶格常数为 1.132 8 nm,加氧后晶格仅膨胀了 0.08%。第二类含氧金属间化合物相不存在纯的二元相,它们必须有非金

收稿日期:2003-03-27;修回日期:2003-04-11

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50121050)

作者简介:周晓松(1977—),男,重庆人,硕士研究生,核燃料循环与材料专业

属原子才能稳定存在,其代表是 $Ti_4Fe_2O_x$ 、 $Zr_3V_3O_x$ 。立方 Ti_2Fe 和 ZrV 合金不能制备,但加入约 6% 的 O 即能制备立方相晶格常数为 1.134 7 nm 的 $Ti_4Fe_2O_{0.5}$,进一步加 O 能制得晶格常数为 1.133 1 nm 的 Ti_4Fe_2O 化合物;在 $Zr-V$ 系中加入约 9.1% 的 O 能制得立方相晶格常数为 1.216 1 nm 的 $Zr_3V_3O_{0.6}$,再加入 O 能制得晶格常数为 1.217 03 nm 的 Zr_3V_3O 金属间化合物^[1]。但迄今对三元相金属间化合物 Zr_3V_3O 的合成报道很少。Rotella 等^[2]报道, Zr_3V_3O 的晶体结构为 Ti_2Ni 型相结构,与 $-Fe_3W_3C$ 晶体结构相同,其点阵类型为立方,空间群为 $Fd3m$,晶胞中有 112 个原子,晶格常数 $a = 1.217 03$ nm,其原子坐标分别为:Zr 的规则八面体中心位于 $Fd3m$ 的 8a 位置;V(V2)的四面体中心位于 8b 位置;V(V1)原子则位于 16d 位置及其面心平移操作位置(V1、V2 说明 V 居 2 种位置);O 原子位于 16c 位置及其面心平移操作位置。据 ASTM 卡片^[3]报道, Zr_3V_3O 金属间化合物的晶体结构为立方相结构,空间群为 $Fd3m$,晶格常数 $a = 1.215 95(6)$ nm。本工作利用 MSI 公司的 Material Studio 软件结合上述报道建立了 Ti_2Ni 型相的 Zr_3V_3O 金属间化合物的晶体模型。Zavaliy 等^[4]报道,在形成相 Zr_3V_3O 的同时,极易生成 $-Zr$ 和 $_2$ 相, Zr_3V_3O 的相组成较复杂,尚未获得单相的铸锭。

本工作选择电弧熔炼法制备 Zr_3V_3O 合金,结合 ASTM 卡对 Zr_3V_3O 铸锭及其氧化物的 X 射线衍射(XRD)结果分析物相组成。

1 制备方法

按化学计量比称取 Zr 粉、金属 V 和 V_2O_5 ,混合均匀,并压制密实的圆柱样品。金属 Zr 粉纯度为 99.5%,树脂块状金属 V 纯度为 98.5%~99.0%, V_2O_5 的化学纯度为 99.9%。将该样品在真空中加热到 970 K 处理一段时间,以熔融 V_2O_5 。将处理后的圆柱样品在氩气保护下电弧熔炼成合金,翻身熔炼 3 次,以保证 Zr_3V_3O 合金成分均匀。

将熔炼后的合金用线切割机切割成 0.3 mm 薄片,在金属氢化物系统上氧化。在 Zr_3V_3O 吸氘前,将系统抽空至低于 1.5×10^{-3} Pa 后充氘。本工作仅对未吸氘的铸锭、薄片和吸氘量为 1.77(为

单位分子的吸氘量)的氧化物进行分析。

XRD 实验在 Y-4Q 衍射仪上进行,电压为 40 kV,电流 20 mA,Cu K 辐射,X 射线波长为 0.154 178 nm,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描方式为连续收谱,扫描步长为 $0.03(^\circ/s)$ 。

2 结果与讨论

2.1 铸锭及其薄片的物相分析

翻身熔炼 3 次、未经氧化的铸锭及其薄片样品的 XRD 分析结果示于图 1。

由图 1 可见,未经氧化的合金铸锭和薄片样品的物相相当复杂。在图 1a 中,峰位(衍射面间距 d , nm)在 $29.500^\circ(0.302 78)$ 、 $36.296^\circ(0.247 50)$ 、 $38.533^\circ(0.233 63)$ 、 $42.169^\circ(0.214 29)$ 、 $44.740^\circ(0.202 55)$ 、 $49.690^\circ(0.183 47)$ 、 $53.830^\circ(0.170 30)$ 、 $62.567^\circ(0.148 46)$ 、 $65.106^\circ(0.143 27)$ 、 $66.400^\circ(0.140 79)$ 、 $78.070^\circ(0.122 40)$ 、 $79.990^\circ(0.119 94)$ 和 $81.790^\circ(0.117 75)$ 处的衍射峰分别对应 Ti_2Ni 型相的 Zr_3V_3O 金属间化合物相的 004、224、333、044、244、226、155、337、066、555、339、0210 和 159 衍射面,实验测定 d 值与 ASTM 卡片^[3]的一致; $34.585^\circ(0.259 34)$ 、 $49.690^\circ(0.183 47)$ 、 $62.567^\circ(0.148 46)$ 和 $63.250^\circ(0.147 02)$ 分别为单斜 ZrO_2 氧化物相的 020、022、113、311 衍射面的衍射峰^[5]; $32.020^\circ(0.279 51)$ 、 $47.710^\circ(0.190 61)$ 、 $56.680^\circ(0.162 39)$ 、 $63.250^\circ(0.147 02)$ 、 $68.020^\circ(0.137 82)$ 和 $69.250^\circ(0.135 67)$ 分别为六方相 $-Zr$ 基固溶体相的 100、102、110、103、112 和 201 衍射面的衍射峰^[6]; $32.020^\circ(0.279 51)$ 、 $34.585^\circ(0.259 34)$ 、 $47.710^\circ(0.190 61)$ 和 $56.680^\circ(0.162 39)$ 分别为 Zr_3O ^[7]、 $ZrO_{0.35}$ ^[8] 或 Zr_3O_{1-x} ^[9] 的衍射峰; $32.020^\circ(0.279 51)$ 和 $89.410^\circ(0.109 59)$ 为 C14 型 Laves 相 ZrV_2 的衍射峰^[10]; $28.450^\circ(0.313 71)$ 衍射峰为 $-Zr$ 基固溶体相^[11]; $42.169^\circ(0.214 29)$ 、 $77.290^\circ(0.123 44)$ 为 V 的衍射峰。Zr 的氧化物种类较多,有 ZrO 、 Zr_3O_{1-x} 、 Zr_3O 、 ZrO_2 和 $ZrO_{0.35}$ 等相结构,相组成较复杂,且衍射峰位多相互重叠;金属 Zr 的晶体结构又有 α 、 β ^[12] 和 γ 等多种相结构,其固

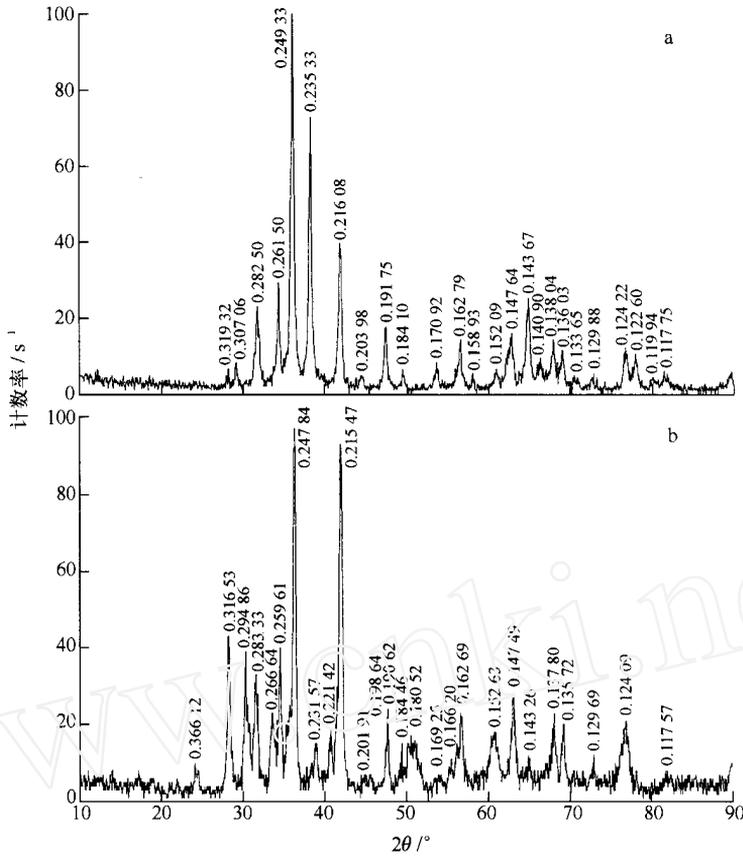


图 1 未经气化的铸锭样品(a)和薄片样品(b)的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of casting sample(a) and plate sample(b) without deuteration
谱上数据为 d (nm) 值

溶体相组成亦较复杂,在此仅作定性判断。

从薄片样品的 X 射线图谱(图 1b)可看出,诸峰峰位与铸锭相近,只是氧化物的峰有所增强,这可能是因加工过程中薄片样品被空气部分氧化所致。

由此可见,翻身熔炼 3 次、未经气化的合金物相主要由 Ti_2Ni 型相的 Zr_3V_3O 金属间化合物, ZrO_2 氧化物, $-Zr$ 基固溶体, V , $C14$ 型 Laves 相的金属间化合物 ZrV_2 , ZrO , Zr_3O_{1-x} , Zr_3O 和 $ZrO_{0.35}$ 等 Zr 的亚氧化物构成。 Ti_2Ni 型相的 Zr_3V_3O 金属间化合物的含量最大,为母相, Zr 的氧化物的含量相对较多, $-Zr$ 基固溶体和 $C14$ 型 Laves 相的金属间化合物 ZrV_2 的含量较少。因无从查找各物相的吸收因子,故不能准确确定各物相的含量,只能根据衍射峰的相对强度粗略判断各物相的相对含量。

2.2 吸气后薄片样品的物相分析

翻身熔炼 3 次、吸气量为 1.77 薄片样品的物相 XRD 分析结果示于图 2。

物相分析结果表明,与吸气前衍射图相比,峰位有一定漂移,峰强有所改变,但气化后的合金物相与气化前的相比并无多大改变,仍由 Ti_2Ni 型的相、 Zr 的氧化物、少量 Zr 基固溶体、少量 V 和少量 $C14$ 型 ZrV_2 组成, Ti_2Ni 型的相仍为样品主相。

表 1 列出气化前后样品主相(Ti_2Ni 型的相)各衍射峰的指标化结果,并通过指标化结果计算了吸气前 Zr_3V_3O 和非饱和吸气后 $Zr_3V_3O_{D1.77}$ 两物相的晶格常数。由于扫描步长较大,峰位对应的 2θ 角存在一定误差,样品的复杂相组成又使其它物相的衍射峰对相的衍射峰位及强度有影响,所以,表 1 中的结果存在一定的系统误差。

物相分析得到吸气前样品主相 Ti_2Ni 型

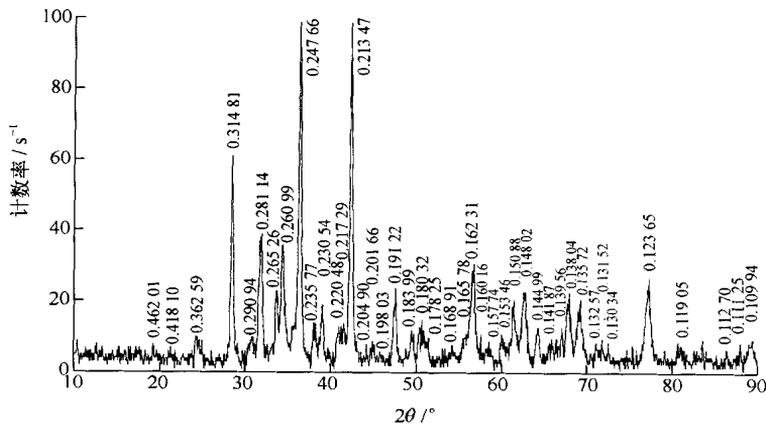


图 2 吸氧量为 1.77 的样品 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the $Zr_3V_3OD_{1.77}$ alloy
谱上数据为 d (nm) 值

表 1 氘化前后样品主相(相)指标化结果和晶格常数

Table 1 Phases composition, indexing results and cell parameters of casting and deuterated samples

物相	峰位 $2\theta / ^\circ$	晶面间距 d / nm	相对强度 / %	h	k	l	晶格常数 / nm
Zr_3V_3O	29.500	0.302 78	8.8	0	0	4	1.211 12
	36.296	0.247 50	100	2	2	4	1.212 50
	38.533	0.233 63	78.1	3	3	3	1.213 98
	42.169	0.214 29	46.5	0	4	4	1.212 21
	44.740	0.202 55	6.1	2	4	4	1.215 30
	49.690	0.183 47	5.3	2	2	6	1.217 00
	53.830	0.170 30	9.6	1	5	5	1.216 19
	62.567	0.148 46	14.0	3	3	7	1.215 20
	65.106	0.143 27	26.3	0	6	6	1.215 69
	66.400	0.140 79	9.6	5	5	5	1.219 28
	78.070	0.122 40	11.4	3	3	9	1.217 86
	79.990	0.119 94	5.1	0	2	10	1.223 15
	81.790	0.117 75	6.5	1	5	9	1.218 02
							1.215 96 ¹⁾
	$Zr_3V_3OD_{1.77}$	36.272	0.247 66	97.9	2	2	4
38.170		0.235 77	14.4	3	3	3	1.225 10
41.560		0.217 29	13.4	0	4	4	1.229 18
44.200		0.204 90	8.2	2	4	4	1.229 40
49.540		0.183 99	10.3	2	2	6	1.220 45
57.542		0.160 16	11.3	1	3	7	1.230 21
61.450		0.150 88	20.6	3	3	7	1.235 01
64.240		0.144 99	13.4	0	6	6	1.230 28
65.830		0.141 87	10.3	5	5	5	1.228 63
69.220		0.135 72	21.6	1	1	9	1.236 47
77.140		0.123 65	23.7	3	3	9	1.230 30
80.710		0.119 05	9.3	1	5	9	1.231 46
							1.228 31 ¹⁾

注:1) 两物相晶格常数的平均值

相的晶格常数 $a = 1.215\ 96\ \text{nm}$, 与 ASTM 卡片^[3]的值 ($a = 1.215\ 95(6)\ \text{nm}$) 一致。样品非饱和吸氘(吸氘量 1.77)后, 主相结构仍保持为 Ti_2Ni 型相, 仅晶格常数变大 ($a = 1.228\ 31\ \text{nm}$)。这表明, Ti_2Ni 型相结构的 Zr_3V_3O 具有贮氢能力。该种金属间化合物的理论饱和吸氘量可达 5.5 ^[13], 因此, 尚需进一步研究 $Zr_3V_3OD_x$ 的物相组成及氘含量对其物相、晶体结构的影响。

3 结论

1) 未氧化的合金铸锭的物相主要由 Ti_2Ni 型相的 Zr_3V_3O 金属间化合物, ZrO_2 氧化物, ZrO 、 Zr_3O_{1-x} 、 Zr_3O 和 $ZrO_{0.35}$ 等 Zr 的亚氧化物, -Zr 基固溶体, V, -Zr 基固溶体, -Zr 基固溶体和 C14 型 Laves 相的金属间化合物 ZrV_2 等构成。

2) 非饱和吸氘量为 1.77 的样品的物相与铸锭相同, 其主相为 Ti_2Ni 型相的 $Zr_3V_3OD_{1.77}$ 氘化物; 与铸锭相比, 该相结构未发生改变, 仅晶格常数有所变大。这表明, Ti_2Ni 型相结构的 Zr_3V_3O 具有贮氢能力。

感谢沈阳金属研究所王隆保教授、刘实博士等在熔炼 Zr_3V_3O 金属间化合物方面和四川大学朱居木教授在 XRD 分析方面所提供的帮助。

参考文献:

[1] Mendelsohn MH. Hydrides of Oxygen-stabilized

Intermetallic Phase: CONF-820605-27 [R]. USA: Pasadena CA, 1982.

- [2] Rotella FJ, Flotow HE, Gruen DM, et al. Deuterium Site Occupation in the Oxygen-stabilized δ -carbides $Zr_3V_3OD_x$ I Preparation and Neutron Powder Diffraction[J]. J Chem Phys, 1983, 79: 4 522 ~ 4 531.
- [3] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 45-79[S].
- [4] Zavalii IY, Riabov AB, Yartys VA. Hydrogen Absorbtion and Phase Structural Characteristics of Oxygen-containing Zr-V Alloys Substituted by Hf, Ti, Nb, Fe [J]. J Alloys Compounds, 1995, 219: 34 ~ 37.
- [5] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 36-420 [S].
- [6] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 5-0655 [S].
- [7] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 22-1025 [S].
- [8] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 17-0385 [S].
- [9] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 21-1498 [S].
- [10] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 20-1387 [S].
- [11] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 26-1399 [S].
- [12] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 34-0657 [S].
- [13] Westlake DG. Deuterium Site Occupation in the Oxygen-stabilized δ -carbides $Zr_3V_3OD_x$ Application of a Geometric Model [J]. J Chem Phys, 1983, 79: 4 532 ~ 4 538.