

La(Ni, Sn)_{5+x} (x=0.1—0.4) 三元贮氢合金的 晶体结构及微结构研究*

袁志庆 吕光烈 曾跃武
(浙江大学分析测试中心, 杭州 310028)

魏范松 雷永泉
(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘要 采用常规熔铸和单辊快凝制备了 CaCu₅ 型贮氢合金 La(Ni, Sn)_{5+x} (x=0.1—0.4), 用 X 射线衍射及扫描电镜分析了合金显微形貌、纳米晶粒和晶体结构的特征及相互间关系. XRD Rietveld 分析表明, 常规熔铸方法制备的 La-Ni-Sn 三元合金含有数量较多的沿 c 轴定向排列的 Ni-Ni “哑铃”对, 其纳米级晶粒呈扁平状, 电镜观察显示该合金具有粗大的树枝状形貌, 除 La-Ni-Sn 三元合金外, 在熔铸合金中尚有一定量的 LaNi₅ 合金和单质 Sn 存在. 单辊快凝制备的合金随着冷凝速度的加快, 合金的纳米级晶粒沿 <001> 晶面法线方向明显变长, 但沿 <100> 晶面法线方向的尺寸长大较慢, 在高快凝速率下 (10, 15, 20 m/s), 合金的显微形貌由细小的柱状与等轴状晶块组合而成.

关键词 快速凝固, 贮氢合金, 晶粒尺寸, Rietveld 精修

中图法分类号 TG139.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)08-0805-05

CRYSTAL STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED La(Ni, Sn)_{5+x} (x=0.1—0.4) HYDROGEN STORAGE ALLOYS

YUAN Zhiqing, LÜ Guanglie, ZENG Yuewu
Central Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310028

WEI Fansong, LEI Yongquan

Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: LÜ Guanglie, professor, Tel: (0571)88273491-15, Fax: (0571)88273690,

E-mail: gllu@zju.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50071052 and 50131040)

Manuscript received 2003-08-20, in revised form 2004-01-19

ABSTRACT Hydrogen storage alloys La(Ni, Sn)_{5+x} (x=0.1—0.4) with CaCu₅-type structure were prepared by arc melting and melt-spinning. Morphologies, crystallites and crystal structures of these alloys were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD Rietveld refinement results indicate that there are lots of Ni-Ni “dumbbells” distributed along c-axis in the crystal structure of the alloy prepared by casting. The nanometer scale crystallites in the as-cast alloy are flat, while the grains observed by SEM take on the form of dendrite. Besides the La-Ni-Sn ternary phase, some LaNi₅ and metallic Sn were also found for the as-cast alloy. As increasing cooling rate, the size of crystallites of rapidly solidified alloys along <001> is enlarged obviously in comparison with that along <100>. SEM results indicate that the grains of the alloys prepared at higher cooling rates (10, 15, 20 m/s) are small dendrite and columnar.

KEY WORDS rapidly solidification, hydrogen storage alloy, crystallite size, Rietveld refinement

具有 CaCu₅ 型结构的稀土系过渡金属合金化合物, 因其在室温条件下具有良好的吸放氢性能, 在上世纪 90 年代初被开发成镍氢电池的负极材料, 并实行商业化生

产, 其典型化学组成为 Mm(Ni, Al, Co, Mn)₅ (Mm: mischmetal, 混合稀土). 改善其电化学性能, 降低合金成本, 特别是如何用其它金属元素取代昂贵的 Co, 是近年此类合金研究中的热点. Notten 等^[1] 发现非化学计量比的无 Co 合金 La(Ni, Cu)_{5+x} 除仍具 CaCu₅ 型结构外, 部分 La 被一对沿 c 轴定向排列的 Ni-Ni “哑铃”对所取代, 这一结构特征使其具有良好的电化学性能. Vogt

* 国家自然科学基金资助项目 50131040 和 50071052

收到初稿日期: 2003-08-20, 收到修改稿日期: 2004-01-19

作者简介: 袁志庆, 男, 1976 年生, 博士生

等^[2]对 La(Ni, Sn)_{5.326} 的研究表明, 合金的电化学容量为 283 mA·h/g 左右, 600 次循环后的容量衰减率仅为 6.6%. 对许多无 Co 稀土过渡金属的 CaCu₅ 型合金的贮氢行为研究表明, 合金制备时凝固速率对合金的微结构及电化学性能有重要的影响^[3-6].

本工作在研究了不同冷凝条件得到的 La-Ni-Sn 合金晶体结构的基础上, 重点分析了制备条件对合金显微结构和纳米晶结构的影响.

1 实验方法

纯度为 99.9% 的金属 La, Ni, Sn 按 1 : 4.83 : 0.336 的摩尔比配置, 置磁悬浮炉中熔融, 常规冷却得到熔铸合金, 部分熔铸合金经重熔后用单辊快淬方法快速凝固, 凝固速率由铜辊的旋转线速度控制, 分别为 5, 10, 15 和 20 m/s.

块状与带状合金除用于扫描电镜分析外, 其它粉碎过 300 目, 供 XRD 分析测试与电化学性能测试用.

电镜观察在 Philips-XL30 型扫描电镜上进行.

1.1 X 射线衍射结构分析

样品的 X 射线衍射数据在 Rigaku D/Max-2550/PC 型衍射仪上收集, 采用 CuK_α 辐射, 衍射线束通过石墨单色器以除去 K_β, 衍射仪功率为 40 kV, 300 mA, 采用阶跃扫描方式, 阶宽 2θ=0.02°, 每步计数时间 4 s.

衍射数据经物相鉴定后, 用 Retica 程序进行多相 Rietveld 结构分析^[7]. 采用 CaCu₅ 型的结构模型, 各元素的各向异性温度因子也根据晶体结构的对称性进行了修正. 根据各向异性温度因子中 B₃₃ 分量值是否明显大于其它分量值, 同时结合所得晶胞参数值, 判断结构中是否有替代 La 的 Ni-Ni “哑铃对” 存在.

1.2 X 射线衍射微结构参数的提取

对于一多晶材料, 特别是金属或合金, 其微结构的层次关系在多数情况下是颗粒 (particle) 由一定数量的晶块 (grain, 微米级) 组成, 而后者又由许多的小晶粒构成 (crystallite, 单晶, 纳米级). 由于晶粒是 X 射线衍射所能探测到的最大单元, 因而晶粒又被称为衍射畴 (domain), 而颗粒与晶块等微结构层次可以通过扫描电镜观察.

由于晶粒包含的微结构信息 (晶粒尺寸, 微应变等) 与 X 射线衍射峰宽存在对应关系, 因而可以通过 X 射线衍射的方法提取. 微结构特征使衍射峰增宽的情况有两种, 一种是各向同性的, 晶粒可以简单处理为球形; 但对于合金来说, 除非是经过长时间的退火处理, 否则晶粒 (晶块亦然) 很容易定向生长, 即晶粒为各向异性的, 表现在 X 射线衍射上即为衍射峰的宽度与晶面指数 (hkl) 相关. 关于各向异性晶粒尺寸、微应变的理论的或经验的计算方法见文献 [8-10], Popa^[11] 所提出的理论计算模型是其中较为成功的一种.

Popa 理论的要点为^[11,12]: 设想有一 “复合晶粒”, 它在各 (hkl) 方向上产生的衍射峰宽化与实际晶粒在相

同方向上叠加得到的衍射峰宽化效应相同, 因此 “复合晶粒” 在各晶面方向上的晶粒大小、微应变等影响峰型宽化的微结构参数就反映了实际晶粒在相同方向上的平均结果以及分布情况. 另外, 由于多晶体中的晶粒尺寸、微应变等属于宏观量, 因而它们对于 Laue 群对称操作是一个不变量 (比如相对 6/m 群的对称操作, h, k, l 晶面方向上的微结构变量应与 -k, h+k, l 晶面方向上的相等), 由这些通过 Laue 群对称操作联系起来的晶粒所得出的 “复合晶粒” 也应具有同样的 Laue 群对称操作.

根据对称操作的不变性原理, Popa 在前期工作的基础上^[11] 将晶粒尺寸 ⟨R_h⟩ 针对不同的 Laue 群展开为一可收敛的级数, 如, 对于 2/mmm, 有:

$$\langle R_h \rangle = R_0 + R_1 P_2^0(x) + R_2 P_2^2(x) \cos 2\varphi + \dots$$

其中 $P_{2l}^m(x) \cos m\varphi$ (或 $P_{2l}^m(x) \sin m\varphi$) 是和 hkl 相关的系数, 当晶粒各向同性时, $\langle R_h \rangle = R_0$.

“复合晶粒” 的微应变 ⟨ε_{hh}²⟩ 也可通过对称操作的不变性原理得到, 各 Laue 群的微应变见文献 [12].

将 ⟨R_h⟩ 与 ⟨ε_{hh}²⟩ 分别代入 Vogit 函数的 Lorentzian 和 Gaussian 部分, 然后再将 Vogit 函数与仪器的峰型函数卷积, 即可通过 Rietveld 精修方法对实际峰型进行拟合, 而 ⟨R_h⟩ 与 ⟨ε_{hh}²⟩ 中的各参数都是可以修正的. 在得出各方向的晶粒尺寸之后, 整个 “复合晶粒” 的形状便可以描绘出来^[13].

2 实验结果与讨论

2.1 晶体结构与相组成

图 1 是不同冷凝速度下获得的各合金样品的 XRD 图谱. 除 5 m/s 的合金是单一 CaCu₅ 型结构外, 其它样品均为多相共存. Rietveld 结构分析表明, 其中一相是 LaNi₅ 合金, 还有一相是含 Sn 的 CaCu₅ 型合金. 图 2 是 5 m/s 合金的 Rietveld 分析图, 表 1 列出了 Rietveld 分析的结果, 结果表明, Sn 占据 3g 位置, 该位置的原子半径增大将导致晶格拉长, 特别是在 a 轴方向上^[2].

但从表 2 的 Rietveld 修正结果可知, 相对于 LaNi₅, 富 Sn 合金的 c 轴增加的比例远大于 a 轴增加的比例, 表明晶胞参数的增大并非全由 Sn 对 Ni 的取代引起. 另外, 1a 位置元素在 B₃₃ 方向上的热振动参数分量达 0.0267(3)×10⁻² nm², 较其它位置元素的热振动参数值要大一个数量级以上, 这是 1a 位置原子的电子云密度沿 c 轴方向拉长的反映, 原因是两个 Ni 原子沿 c 轴方向以 “哑铃” 对占据 1a 位, 如图 3 所示. 两个 Ni 原子的半径相加是 0.324 nm, 较单个 La 原子半径长, 因此 Ni-Ni “哑铃” 对的存在亦导致了 c 轴的异常增加. 根据该结构模型, 过计量 La(Ni, Sn)_{5+x} 合金的结构式可以写成 La_{1-y}Ni_{2y}(Ni, Sn)₅ (其中 y 表示 Ni-Ni “哑铃” 对在 1a 位所占有的分率), 计算得出 y = x/(7+x). 不同冷凝条件制备出的 La(Ni, Sn)_{5+x} 合金的结构式皆列于表 2.

表 2 亦列出了不同冷凝条件下的合金相分析结果, 从结果可见, 铸态合金样中 Sn 的偏析严重, 含 Sn 相 (A 相) 中 Ni-Ni “哑铃” 对数高达 4.93%(mol), 且样品中还发现有单质 Sn 的析出. 但从 10, 15 和 20 m/s 冷凝速度下所得合金的分析结果来看, 单纯提高铜辊的线速度并不能完全阻止 Sn 的偏析, 由此导致了快凝合金形成两相, 如表 2 所示, 但偏析程度远不如铸态时严重, 因而含 Sn 相 (A 相) 中的 Ni-Ni “哑铃” 对数量较少. 然而, 5 m/s 的低快凝速度下的合金却是单一的具有 CaCu₅ 型结构

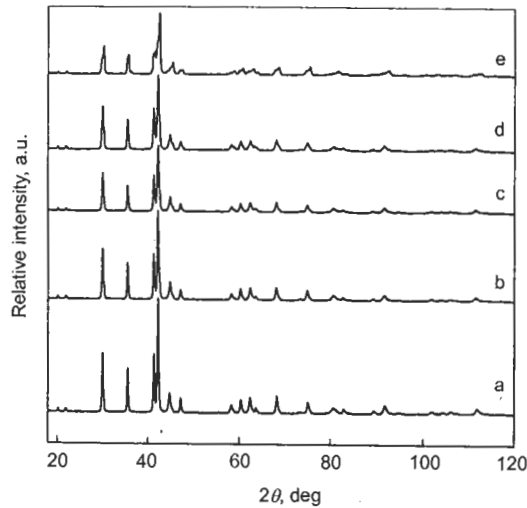


图 1 快凝和铸态合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the rapidly solidified and as-cast alloys

(a) cooling rate 5 m/s (b) cooling rate 10 m/s
(c) cooling rate 15 m/s (d) cooling rate 20 m/s
(e) as-cast

的 La-Ni-Sn 三元合金. 在实验中发现, 当快凝速度在 10 m/s 以上时, 先行凝固的合金带贴铜辊面容易从铜辊上脱离, 造成的结果是外表层液体尚未凝固完全, 冷凝时间延长, 从而造成外层液体中 Sn 的偏析, 但是, 如上所

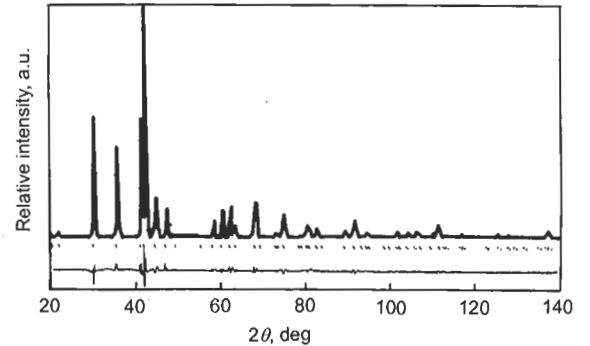


图 2 LaNi_{4.83}Sn_{0.314} 合金的 X 射线衍射测量谱 (+) 与计算谱 (-), 下端曲线为两者差值线 (-)

Fig.2 Measured (+) and calculated (-) XRD patterns of LaNi_{4.83}Sn_{0.314}, and the bottom curve (-) to be the difference between them

表 1 LaNi_{4.830}Sn_{0.314} 合金的晶体结构参数

Table 1 Structural parameters of LaNi_{4.830}Sn_{0.314} alloy (*P* 6/*mmm*, *a*=0.50682 nm, *c*=0.40521 nm)

Atom	Wyck off site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Anisotropic thermal parameter, 10 ⁻² nm ²	
					<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₃₃
La	1a	0	0	0	0.0042	0.0267
Ni(1)	2c	1/3	2/3	0	0.0087	0.0016
Ni(2)	3g	0.5	0	0.5	0.0049	0.0049
Sn	3g	0.5	0	0.5	0.0049	0.0049

Constraints were used: $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$, $B_{13} = B_{23} = 0$

表 2 不同冷凝条件下所得合金的 Rietveld 修正结果

Table 2 Rietveld refinement results for the alloys prepared by different solidified conditions

Solidified condition	Phase	Phase abundance, mol%	<i>a</i> , nm	<i>c</i> , nm	Composition ^a	Structural formula	<i>R_b</i> ^b
							<i>R_b</i> ^b
As-cast	A	50.92	0.50717	0.40565	LaNi _{4.712} Sn _{0.651}	La _{0.951} Ni _{(0.0493)2} Ni _{4.38} Sn _{0.619}	0.037
	B	48.61	0.50339	0.40030	LaNi ₅		0.049
	C	0.47			Sn		0.076
5 m/s	A	100	0.50544	0.40521	LaNi _{4.830} Sn _{0.314}	La _{0.989} Ni _{(0.0202)2} Ni _{4.69} Sn _{0.310}	0.024
10 m/s	A	66.08	0.50670	0.40511	LaNi _{4.743} Sn _{0.365}	La _{0.985} Ni _{(0.0152)2} Ni _{4.64} Sn _{0.360}	0.018
	B	33.92	0.50399	0.40175	LaNi ₅		0.021
15 m/s	A	90.50	0.50696	0.40531	LaNi _{4.812} Sn _{0.372}	La _{0.974} Ni _{(0.0256)2} Ni _{4.64} Sn _{0.362}	0.020
	B	9.5	0.50318	0.40002	LaNi ₅		0.024
20 m/s	A	91.67	0.50682	0.40522	LaNi _{4.810} Sn _{0.319}	La _{0.982} Ni _{(0.0181)2} Ni _{4.69} Sn _{0.313}	0.015
	B	8.21	0.50311	0.39985	LaNi ₅		0.025

a: For La-Ni-Sn alloys, compositions are determined by the occupancy of Sn atom

b: $R_b = \frac{\sum |I_{k0} - I_{kc}|}{\sum I_{k0}}$, where I_{k0} and I_{kc} are the measured and calculated integrated intensities of reflection k , respectively

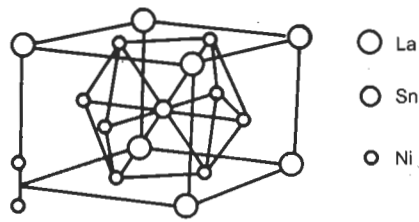


图3 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ 合金的含“哑铃”对结构示意图. Sn 在 $3g(1/2, 0, 1/2)$ 位置上随机分布

Fig.3 Description of the unit cell of $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ alloys with Ni-Ni dumbbell (Sn distributes randomly at the $3g(1/2, 0, 1/2)$ site)

述, 这种 Sn 的偏析量又远不如铸态合金, 因此在 Rietveld 分析中, 外表层的少量富 Sn 相与内层的快凝相被视为同一相 (A 相). 对于 5 m/s 的快凝合金, 其冷凝速度快于铸态合金, Sn 的偏析速度不及冷凝速度, 且内表面脱离铜辊面的时间较为滞后, 因而能够形成单相.

2.2 微米和纳米尺度的微结构特征

图 4 为合金带横切面的扫描电镜图, 图 4a 所示的铸态合金与大多数情况一样, 呈现出粗大树枝状形貌, 图 4b 显示当冷凝速度为 5 m/s 时, 合金是从贴近铜辊表面向外表面定向生长, 从而形成了致密的柱状晶, 表现出较为均匀的形貌特征, 但当冷凝速度进一步提高时, 快凝合金的形貌发生了变化, 如图 4c 所示, 贴近铜辊的一侧呈细小柱状晶形貌 (和 5 m/s 时的情况相似), 而靠近外表面一侧呈等轴状形貌.

合金显微形貌上的这种差异主要由冷凝速度决定, 对于铸态合金, 其冷凝速度最慢, 凝固时间最长, 因而低熔点成份 Sn 容易偏析, 从而形成两相共存的树枝状形貌 (图 4a 和表 2). 对于冷凝速度在 5 m/s 下所得的快凝合金,

其冷凝速度快于铸态合金, 且内外表层的温度梯度较大, 从而使得合金从靠近铜辊的内侧向外侧快速凝固, 形成的是细长的柱状晶形貌 (图 4b). 但是当快凝速度进一步提高时, 虽然靠近铜辊面的一层在快速凝固的情况下先行形成了柱状晶, 但由于该层的脱离, 外层的液体中温度梯度变小, 因而形成近似等轴状的形貌 (图 4c).

表 3 是用 Rietveld 分析方法得出的 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ ($x=0.1-0.4$) 合金沿各 (hkl) 晶面法线方向的“复合晶粒”尺寸. 结果表明, “复合晶粒”各 (hkl) 晶面法线方向的尺寸皆在纳米级范围内, 对于快凝合金, 它们的各向异性晶粒尺寸随冷凝速度的增加而递增. 图 5 是通过各 (hkl) 晶面法线方向的尺寸绘制出的“复合晶粒”形状图. 根据 Popa 提出的理论, “复合晶粒”的尺寸与形状是对实际样品中晶粒尺寸分布与形状特征的综合反映, 它产生的 X 射线衍射效应如实地代表样品中所有晶粒产生的综合衍射效应. 据此可以分析, 不同冷凝速度下“复合晶粒”的形状与组成样品的纳米晶粒形状的均匀性相关. 对于 5 m/s 的快凝合金, “复合晶粒”呈光滑的扁圆柱状 (图 5), 由此可知, 组成样品的众多纳米级晶粒外形相似, 即

表 3 不同冷凝条件下 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ 合金的各向异性晶粒尺寸
Table 3 The anisotropic crystallite sizes of $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ alloys prepared at different cooling rates

(hkl)	Crystallite size, nm				
	As-cast	5 m/s	10 m/s	15 m/s	20 m/s
100	24.0	23.6	20.1	35.6	40.2
001	25.8	15.0	29.3	70.5	79.1
101	16.0	20.0	20.2	26.7	26.4
111	17.2	22.0	18.7	22.9	22.9
201	18.1	22.4	18.7	23.9	24.5
102	20.3	17.0	24.8	48.2	52.0
210	24.0	23.6	20.1	35.6	40.2
112	16.5	19.3	21.0	30.3	30.6
211	19.8	22.9	19.0	26.9	28.6

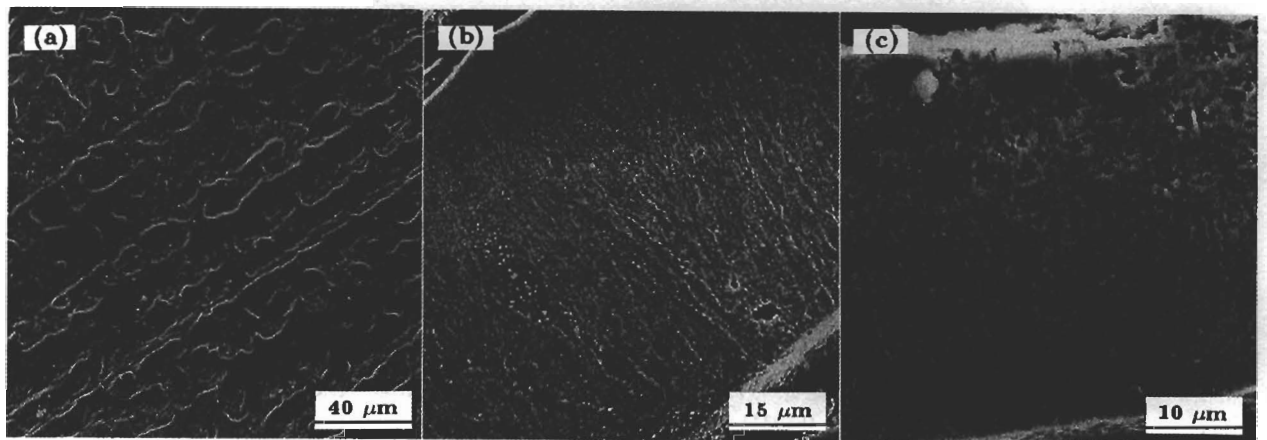


图 4 不同冷凝速率制备的合金横切面的扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of the cross-section of the alloys as-cast (a) and prepared at cooling rates of 5 m/s (b) and 15 m/s (c) (upper surfaces to be free ones in Fig.4b, c)

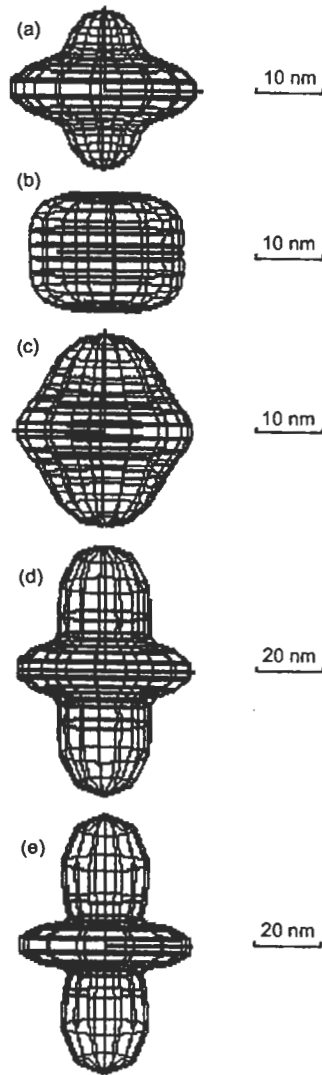


图 5 不同冷凝速率下制备出的 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ 合金的复合晶粒形状

Fig.5 Composite crystallite shapes of $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ alloys corresponding to as-cast (a), quenching rates of 5 m/s (b), 10 m/s (c), 15 m/s (d) and 20 m/s (e)

都为扁圆柱状,这与显微结构呈现均匀细小的柱状形貌相一致.对于 15 m/s 冷凝速度下的合金,“复合晶粒”是扁圆柱与长圆柱二种形状的晶粒的叠加结果(图 5),显然,显微结构图象中近似等轴状与柱状共存的形貌也是与“复合晶粒”的形状相对应的.

但是,从图 4 与图 5 的对比中可以看出,铸态合金

虽然呈粗大的树枝状形貌,但其“复合晶粒”并不大(图 5),而且取向也不明显,对于快凝合金,随着冷凝速度的增加,晶粒沿 $\langle 001 \rangle$ 晶面法线方向变长,但沿 $\langle 100 \rangle$ 晶面法线方向的尺寸变化相对缓慢,说明晶粒向 $\langle 001 \rangle$ 晶面法线方向择优生长的取向关系渐趋严重.

3 结论

运用 Popa 理论并结合 Rietveld 分析方法能够方便的描述合金纳米级晶粒的大小与形状,结果表明 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ ($x=0.1-0.4$) 合金在纳米尺度上的微结构特征与合金的晶体结构以及微观形貌是互相关联的,即纳米晶的尺寸分布越均匀,则合金的显微形貌分布也越均匀,而 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ ($x=0.1-0.4$) 晶体结构中的 Ni-Ni “哑铃”对数量也增多.合金的凝固速度决定了合金在这些几何层次上的特征,凝固速度越快,组成合金的纳米级晶粒沿 $\langle 001 \rangle$ 晶面法线方向明显变长,但 $\langle 100 \rangle$ 晶面法线方向长大缓慢,在快凝速度为 5 m/s 时能获得成分单一、结构和微结构均匀的含 Ni-Ni “哑铃”对合金,在其它情况下,合金都有分相发生,但主相仍为 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_{5+x}$ ($x=0.1-0.4$).

参考文献

- [1] Notten P H L, Einerhand R E F, Daams J L C. *J Alloy Compds*, 1994; 210: 221
- [2] Vogt T, Reilly J J, Johnson J R, Adzic G A, MeBreen J. *Electrochem Solid-State Lett*, 1999; 2(3): 111
- [3] Higashiyama N, Matsuura Y, Nakamura H, Kimoto M, Nogami M, Yonezu I, Nishio K. *J Alloys Compds*, 1997; 253-254: 648
- [4] Li C, Wang X L, Wang C Y. *J Alloys Compds*, 1999; 293-295: 742
- [5] Lei Y Q, Zhang S K, Lu G L, Wang Q D. *J Alloys Compds*, 2002; 330-332: 861
- [6] Zhang S K, Shu K Y, Lei Y Q, Lu G L, Wang Q D. *Inter J Hydro Ener*, 2003; 28: 977
- [7] Wiles D B, Young R A. *J Appl Cryst*, 1981; 149: 14
- [8] Keijsers Th H de, Langford J I, Mittemeijer E J, Vogels A B P. *J Appl Cryst*, 1982; 15: 308
- [9] Keijsers Th H de, Mittemeijer E J, Rozendaal H C F. *J Appl Cryst*, 1983; 16: 309
- [10] Lartigue C, Le Bail A, Percheron-Guegan A. *J Less-Common Met*, 1987; 129: 65
- [11] Popa N C. *J Appl Cryst*, 1992; 25: 611
- [12] Popa N C. *J Appl Cryst*, 1998; 31: 176
- [13] Ferrari M, Lutterotti L. *J Appl Phys*, 1994; 76(11): 7246