

Ti-Mo 合金的结构及吸放氢性能研究 *

赵 越 郑 华 刘 实 杨 锐 王隆保

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 利用 X 衍射等技术对纯钛和 5 种成分 (Ti-5, 10, 20, 30 和 40Mo, 质量分数, %)Ti-Mo 二元合金吸氢前后的相组成、晶格常数变化和吸氢特性进行了研究. 结果显示: 5 种成分 Ti-Mo 合金饱和吸氢后均形成了较单一的面心立方 δ 相氢化物 ($\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{H}_{1.97}$). δ 相晶格常数随 Mo 含量增加先呈增加趋势, 约 10%Mo 含量处达最大值, Mo 含量继续增加则呈降低趋势, 而体心立方 β 相 TiMo 合金的晶格常数随 Mo 含量的增加呈单一的减小趋势. 随 Mo 含量的增加, 氢化物的室温平衡压逐渐增加, 但含 Mo 量不大于 10% 时, 增加量并不明显. 结合第一原理计算的相应结果, 对上述现象进行讨论.

关键词 Ti-Mo 合金, 吸氢 P-C-T 曲线, 氢化物晶格常数

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)01-089-05

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND THE PROPERTY OF HYDROGEN STORAGE Ti-Mo ALLOYS

ZHAO Yue, ZHEN Hua, LIU Shi, YANG Rui, WANG Longbao

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: Zhao Yue, Tel: (024)23971970, E-mail: yzhao@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.5013050)

Manuscript received 2002-03-07, in revised form 2002-06-04

ABSTRACT By using X-ray diffraction the phase composition, variation of lattice constant and hydrogen absorption properties of pure Ti and five Ti-Mo binary alloys, namely Ti-5, 10, 20, 30 and 40Mo (mass fraction, %) were tested. The results reveal that the single fcc δ phase hydride ($\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{H}_{1.97}$) formed after saturated hydrogenation of five Ti-Mo binary alloys. The lattice constant of the δ phase rises with increasing Mo content and reaches the maximum value when Mo content is about 10%, then drops with more increasing Mo content. While the lattice constant of bcc β Ti-Mo alloy decreases with increasing Mo content. The equilibrium pressure of hydride at room temperature increases gradually with increasing Mo content. But the tendency is not obvious when the Mo content is below 10%. The discussion was made about the above phenomenon based on related results derived from the first-principles calculation.

KEY WORDS Ti-Mo alloy, P-C-T curve of hydrogen absorption, lattice constant of hydride

Ti-Mo 二元系合金具有良好的抗蚀耐磨性能^[1]、独特的电性能^[2]以及很好的生物相容性^[3], 已在多种工程领域广泛应用. Ti-Mo 合金还具有较高的吸氢比以及很低的氢离解平衡压, 随着氢及其同位素在高技术领域应用的不断扩大, 这方面的研究日益受到关注^[4,5]. Mo 是 Ti 的强 β 相稳定元素, 它的加入大幅度降低 Ti 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度. 从 Ti-Mo 合金的平衡相图看, 其室温相组成应为 $\alpha(\text{hcp})+\beta(\text{bcc})$. Mo 在 α 相中固溶度小于 0.4%. 从高温 β 相区急冷到共析反应温度以下时, 在 β 相中

会沿一定惯习面析出具有六方结构和正方结构的过饱和固溶体 (α' 和 α''). 它们是 Mo 在 Ti 中过固溶而形成的具有马氏体组织的亚稳相. 当 Mo 含量大于 12%—15% 时, 空冷条件下往往也可将高温 β 相保留到室温. 氢在 α -Ti 中的固溶度很小, 与之相比, β -Ti 固溶氢的能力要大很多 ($\text{H}/\text{Ti} \approx 1$), 氢的扩散系数也大得多^[6]. 由于存在更多的滑移系, 可以承受更大的弹性和塑性变形. 因此, 通过合金化使 β 相保持到室温可以提高合金的吸氢活性, 又可减少脆性氢化物的析出量, 减轻由于脆性氢化物析出导致基体破碎的程度.

Mo 的加入对于钛合金吸氢性能的影响不仅限于稳定 β 相, Mo 在 Ti-H 体系的代位固溶, 还影响到合金氢化物的单胞尺寸、间隙位置尺寸、剪切模量和能带位置. 第一原理计算显示^[7], 由于 Mo 在 Ti 中的加入, 会提高

* 国家自然科学基金 5013050 资助项目

收到初稿日期: 2002-03-07, 收到修改稿日期: 2002-06-04

作者简介: 赵 越, 男, 1971 年生, 博士生

Ti(Mo)-H 体系的体模量,降低体系与氢结合的键序,并使氢化物单胞体积有所加大。

本文研究了不同 Mo 含量 Ti-Mo 合金吸氢前后的室温相组成及临氢特性,希望在此基础上通过第三及第四组元添加开发出具有优良贮氢(同位素)特性的新材料。

1 实验方法

合金材料制备选用 99.99% 纯度的钛棒和 99% 纯度的钼粉,利用真空电弧炉熔炼。炉内的背底真空度优于 5×10^{-3} Pa, 以高纯氩气充至 3.5×10^4 Pa。熔炼过程中施以磁力搅拌,每个锭翻炼 3 遍。合金锭在 900 °C, 高纯氩气保护下进行了 100 h 的均匀化处理空冷。

使用 Rigaku D/max-rA 型 X 射线衍射仪分析 Ti-Mo 合金及其氢化物的物相结构, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管电压 100 kV, 管电流 100 mA, 使用石墨单色器对衍射束单色化。Ti-Mo 合金样品为平板状, 氢化物为粉末状。

Ti-Mo 合金的 P-C-T 曲线在高真空系统中进行。控温热偶在样品室外, 并配以铠装热偶在样品室内测量。系统极限真空可达 10^{-5} Pa 量级。测量系统包括一台电离真空计和三台薄膜压力计, 并配置了四极质谱仪。

2 实验结果与分析

2.1 Ti-Mo 合金的结构

5 种合金的 X 射线衍射谱线示于图 1。Ti-5%Mo 和 Ti-10%Mo 合金为 $\alpha + \beta$ 双相结构, 空冷 Ti-20%Mo 样品为体心立方 β 相。定量 X 射线衍射分析显示 β 相的晶格常数随 Mo 含量的增加而降低且基本呈直线关系, 如图 2 所示(图中纯 Ti 点数据为高温 β -Ti 的晶格常数^[8])。当 Mo 含量从 20% 升高到 40% 时, 晶格常数由 0.3273 nm 减小到 0.3237 nm, 变化率为 1.1%。

Ti 的原子半径为 0.147 nm, Mo 的原子半径为 0.139 nm, 较 Ti 略小。Mo 部分置换 Ti 引起固溶体晶格的缩小是容易理解的, 但将对合金的贮氢(同位素)特性带来较大的影响。

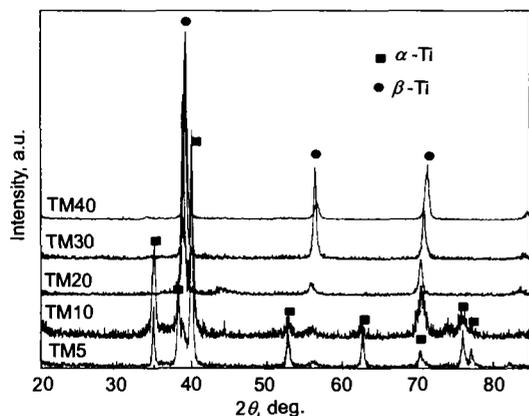


图 1 Ti-Mo 合金的 X 射线衍射谱

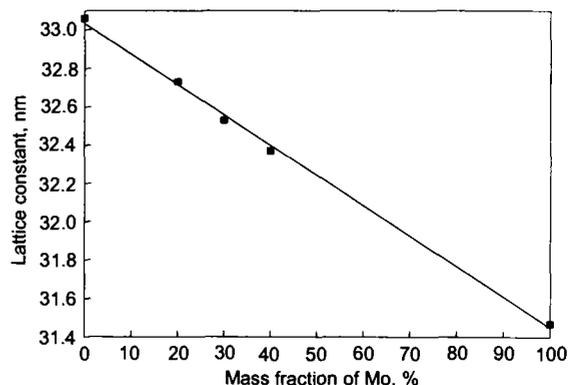


图 2 β -Ti 和 β -TiMo 合金晶格常数随 Mo 含量增加的变化
Fig.2 Variation of crystal lattice constant of β -Ti and β -TiMo alloy with increasing Mo content (■ - lattice constant of β -Ti cited from^[9])

2.2 TiMo 合金的吸氢性能

2.2.1 吸氢 P-C-T 曲线 图 3 示出了测定的 5 种 Ti-Mo 合金和纯钛的 P-C-T 曲线。相同温度下(400 °C)Ti-Mo 系合金的吸氢 P-C 曲线的比较如图 4a 所示, 随 Mo 含量的增加, 合金的吸氢平衡压明显升高, P-C 曲线更加倾斜。在本实验选定的合金成分、吸氢温度和吸氢容量条件下, Ti-Mo 合金的吸氢机制主要是氢在 β 相中的固溶过程, 由其 P-C-T 曲线未呈现明显的平台范围。纯 Ti 的 P-C-T 曲线则呈现出两个平台, 其平台成分范围分别对应 Ti-H 相图中 $\alpha + \beta$ 和 $\beta + \delta$ 双相区。

为了比较 Mo 含量对 Ti-Mo 合金室温平衡压的影响, 我们选择吸氢容量为 $H/M \approx 1$ 时的吸氢压力为平衡压力, 由 $\ln p - 10^3/T$ 曲线(图 4b) 外推求得 Ti-5, 10, 20, 30 和 40Mo 合金的吸氢室温平衡压(见表 1)。为了比较, 在表 1 中列出了由实验值外推的纯钛的室温平衡氢压值和文献值^[9]。可看出, 含 Mo 量不超过 10% 时, 平衡压随 Mo 含量增加的增速不大; 超过 10% 后增加得较快, 但相对来讲, Mo 含量为 20% 左右时, 其氢化物的室温平衡压仍较低。

根据 Van't Hoff 公式:

$$\ln \frac{p}{p''} = \frac{2\Delta H}{RT} - \frac{2\Delta S}{R}$$

由 $\ln p - 10^3/T$ 拟合直线的斜率和 y 轴截距计算氢化物的标准生成焓 ΔH 和生成熵 ΔS , 结果列于表 2。

从表中可以看到, Ti-5Mo 和 Ti-10Mo 的吸氢反应焓变 ΔH 与纯钛吸氢比为 1.0 时的值很接近。而纯 Ti 吸氢比分别为 1.0 和 1.58 时的 ΔH 值相差不大。Ti-20Mo 和 Ti-30Mo 的吸氢反应焓变 ΔH 值急剧下降, 只有 Ti-5Mo 的一半。 ΔH 反映了氢与金属成键强弱, 很明显, 在 Mo 含量未达到 20% 之前, 合金原子与氢的结合键没有明显减弱。

Fig.1 X-ray diffraction spectra of Ti-5, 10, 20, 30, 40Mo alloys

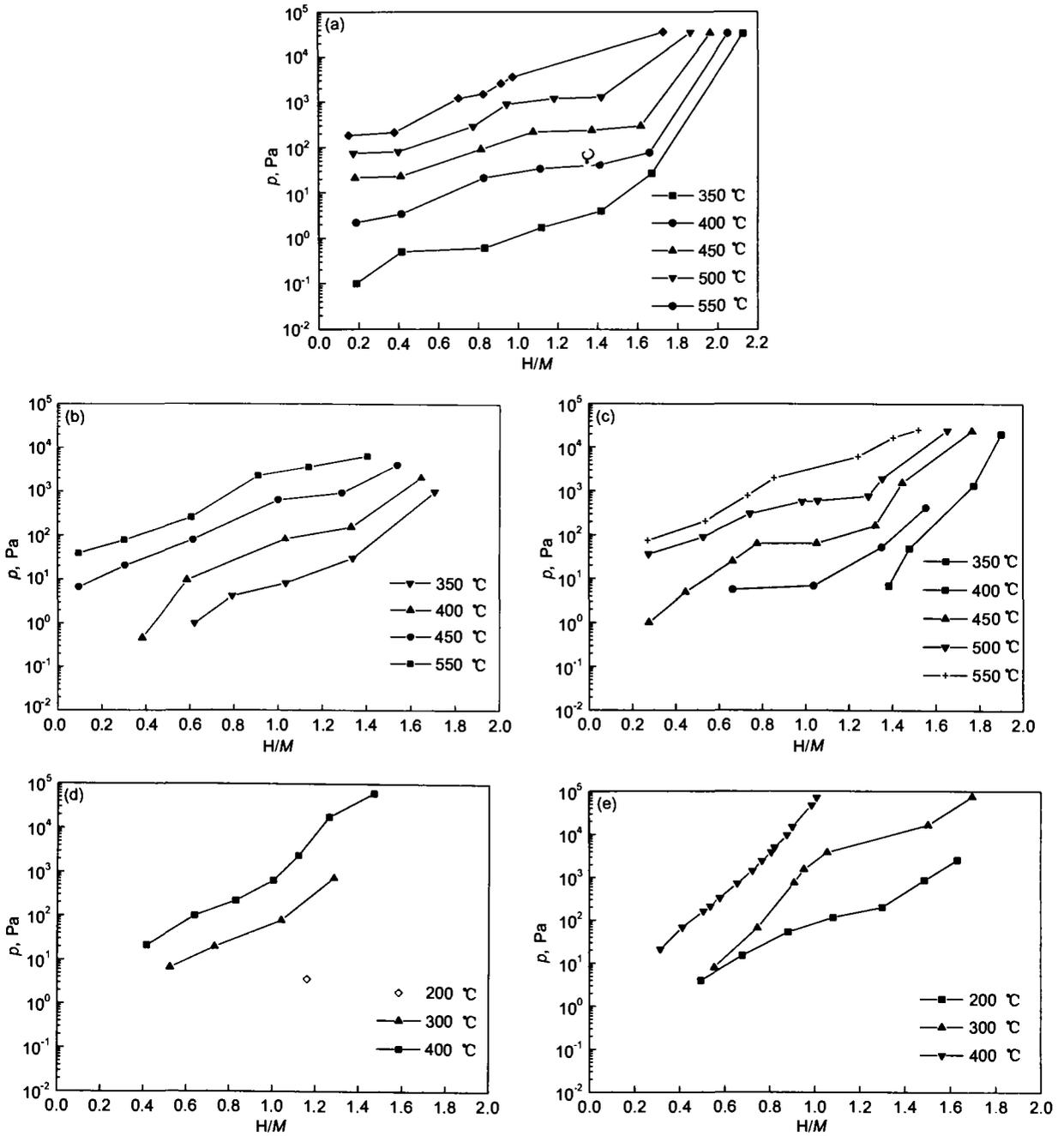


图 3 Ti-Mo 合金和纯钛的 P-C-T 曲线

Fig.3 P-C-T curves of pure Ti and Ti-5Mo (a), Ti-10Mo (b), Ti-20Mo (c), Ti-30Mo (d) and Ti-40Mo (e) alloys

2.2.2 Ti-Mo 合金氢化物的结构 5 种成分 Ti-Mo 合金吸氢饱和后的 X 射线衍射谱示于图 5a. Ti-Mo 合金在吸氢饱和后, 吸氢比都在 $H/M \approx 1.9$, 形成了比较单一的面心立方型 δ 氢化物相. δ 相的晶格常数随 Mo 含量升高先增加, 约在 10%Mo 达到最大值之后减小. 其规律如图 5b 所示, 当 Mo 含量由 0 增加到 10% 时, Δ 相氢化物的晶格常数由 0.4440 nm 增加到 0.4471 nm, 增加幅度为 0.5%, 而当 Mo 含量由 10% 增加到 40% 时, δ 相氢化物的晶格常数由 0.4471 nm 降低到 0.4428 nm, 减幅为 1.0%. 低 Mo 的钛钼氢化物晶格的增大趋势与合

金氢化物的电子交互作用计算结果相一致, 在本文的讨论部分将进一步的分析.

3 讨论

依 Mo 当量不同, Ti-Mo 合金的室温组织可以是以 $\alpha + \beta$ 相固溶体为基, 也可以是以亚稳 β 相固溶体为基. 根据不同的应用背景, 人们已从不同角度对 Ti-Mo 合金的结构进行了深入的分析. 本文侧重研究了 Ti-Mo 合金氢化前后结构变化规律以及晶格尺寸变化对其吸氢特性的影响.

随着较小原子半径的 Mo 的加入导致 β 相 TiMo 置换型固溶体晶格尺寸减小是容易理解的. 对于 (TiMo)H_{1.97} 氢化物晶格常数在 Mo 含量为 10% 左右时有一最高值这一现象. 可借助添加过渡元素对 TiH₂ 体系影响的第一原理计算予以说明 [8]. 该计算表明, 合金化氢化物的平衡晶格常数与合金元素的共价原子半径相关, 4d 过渡元素的添加较 3d 族过渡元素的添加引起较多的晶格膨胀; 由体系的结合能与单胞体积的变化关系表明钼平衡晶格常数略大于纯钛氢化物, 这一计算结果解释了在含 Mo 量较低时 Ti-Mo 合金晶格常数增加的实验结果. 同时也预测了添加 Nb, Zr 或 Y 可能对合金氢化物的晶格常数有更大的膨胀作用. 在添加更多 Mo 的情况下, 晶格常数呈下降趋势, 这是由于随着原子半径较小的 Mo 在合金中逐渐增多, 尺寸效应占据了主导地位.

Mo 的添加在 TiH₂ 体系内增加了 Mo-H 键和 Mo-Ti 键, 氢在合金中的稳定性既受 Mo-H 键共价性影响也受离子性作用影响. 根据计算, Mo 与 H 所成键的键序低于 Ti-H 键序. 可以认为 Mo 的添加降低了体系与 H 结合稳定性, 氢平衡分压则应提高, 这可以用来解释实验现象. 计算结果还表明, Mo 的加入使 (TiMo)H₂ 单胞的体模量增加, 即体系强度会有所提高. 这一现象在实验中也得到了证实, 在此不作进一步说明.

如果通过合金化控制合金元素与 Ti 原子及 H 原子之间的化学键强度和体模量, 并对合金晶格尺寸做适当的调整, 则有可能在保证低的氢平衡压的基础上研制出具有优异临氢 (同位素) 特性的新功能贮氢材料.

4 结论

(1) 5 种成分 Ti-Mo 合金饱和吸氢后均形成了较单

一的面心立方 δ 相氢化物 (Ti_{1-x}Mo_x)H_{1.97}. 氢化物的晶格常数随 Mo 含量增加先呈增加趋势, 约 10%Mo 含量处达最大值, Mo 含量继续增加, 则呈降低趋势, 而体心立方 β 相 TiMo 合金的晶格常数随 Mo 含量的增加则呈降低趋势.

(2) 在合金成分不超过 10%Mo 时, 合金氢化物的室温平衡压增加不大, 超过 10%Mo 后增加得较快, 但相对来讲, Mo 含量为 20% 时室温平衡压仍较低. 计算得到氢化物生成焓 ΔH 的数值在 Mo 低于 10% 和高于 20% 这两个成分区间内处在不同量级上.

(3) 添加过渡元素对 Ti-H 体系影响的第一原理计算结果可以较好的解释 Mo 含量较低时氢化物晶格尺寸的反常变化规律, 以及 Mo 含量对吸氢平衡压和合金力学性能的影响.

参考文献

- [1] Nakahara K, Tokumoto K, Sakaguchi S, Hayashi Y. *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, 1998; 45: 769
- [2] Xia K H, Schen R, Jr., Ho J C. *Chim Phys*, 2000; 38: 205
- [3] Ho W F, Ju, C P, Lin J H. *Biomaterials*, 1999; 20: 2115
- [4] Shi L, Zhou Z, Zhao G. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 530
(施利群, 周筑颖, 赵国庆. 金属学报, 2000; 36: 530)
- [5] Young G A Jr, Scully J R. *Scr Metall Mater*, 1993; 28: 507
- [6] Gao S, Yu B. *J Functional Mater(supple)*, 2001; 32: 999
(高树俊, 虞炳西. 功能材料 (增刊), 2001; 32: 999)
- [7] Yang R, Wang Y M, Zhao Y, Wang L B, Ye H Q, Wang C Y. *Acta Met*, 2002; 50: 109
- [8] PCPDFWIN, *VERSION 1.10*. September, JCPDS-TCDD, 1995
- [9] Wroński Z S. *Int Mater Rev*, 2001; 46: 1