

CNIC-01311

SMI-0014

$\text{Ti}_{1.08}\text{V}_{1.21}\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金的贮氢性能研究与物相分析

帅茂兵 武 胜

赵鹏骥 姚书久 徐志磊

(四川材料与工艺研究所, 成都)

(中国工程物理研究院, 成都)

摘 要

研究了 $\text{Ti}_{1.08}\text{V}_{1.21}\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金的吸氢特性以及与实际应用有关的一些问题。利用 XRD 和 SEM 技术对合金及其氢化物的物相进行了分析。结果表明: 合金容易活化; 吸氢量大。在室温时, 吸氢压力-组成等温线坪台压力接近 101325 Pa, 坪台区范围约 0.8 H/M~1.6 H/M(该试验最高压力范围内)。合金氢化物(吸氢量约 1.25 H/M 时)的形成焓变为 -27.4 kJ/moleH_2 ; 熵变为 $-200 \text{ J/(K} \cdot \text{moleH}_2)$ 。合金吸氢速度和氢化物离解速度快; 600℃ 时氢化物离解回收率高于 95%。氢气中杂质氮对合金吸氢量无明显影响, 而使吸氢速度明显降低; 空气对合金的吸氢速度和吸氢量都有较大影响。合金有较好的抗粉化性能, 吸氢量为 1.1 H/M 时合金体胀率约 11%。合金氢化物在空气中不自燃。合金吸氢后分解为多相。

**Research on the Behaviors of Hydrogen
Absorption and Desorption Properties of
the $\text{Ti}_{1.08}\text{V}_{1.21}\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ Alloy**

(In Chinese)

SHUAI Maobing WU Sheng

(Sichuan Institute of Materials & Technology, Chengdu)

ZHAO Pengji YAO Shujiu XU Zhilei

(China Academy of Engineering Physics, Chengdu)

ABSTRACT

Behaviors of hydrogen absorption-desorption and other application-oriented properties of the $\text{Ti}_{1.08}\text{V}_{1.21}\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ alloy were investigated. The results showed that the alloy was activated easily and had a large hydrogen absorbing content. The plateau pressure at ambient temperature was about 101325 Pa with hydrogen content about 0.8 H/M~1.6 H/M. The thermodynamic parameters of the reaction of hydrogen absorption for the hydride with H/M=1.25 were found to be $\Delta H = -27.4$ kJ/mole H_2 and $\Delta S = -200$ J/(K · mole H_2). The hydrogen absorption and desorption reaction were fast. The hydrogen desorption ratio of the alloy hydride at 600 °C was above 95 percent. The impurity helium had little effect on the hydrogen absorbing volume, but reduced the reaction rate obviously. While the air had obvious effects both on the absorbing volume and the reaction rate. The alloy resisted pulverization and the relative volume change of the hydride with H/M=1.1 was only about 11 percent. And the alloy and its hydride did not self-ignite in air. Phase composition of the $\text{Ti}_{1.08}\text{V}_{1.21}\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ alloy and its hydride were analysed by XRD and SEM. The result showed that a multi-phase formed after hydriding.

前 言

目前金属储氢材料已广泛地应用于氢同位素的储存和输送、金属-氢电池和汽车用氢气燃料罐材料等。不同的应用场合对储氢合金氢化物的性能有不同的要求。但是,一般来说,要求材料具有吸氢量大、 ΔH 值合适、容易活化、抗粉化和耐毒化等性能。

Ti-V 合金在很宽的组成范围内可以形成单相固溶体合金^[1],一般来说,固溶体合金氢化后的体胀比金属间化合物的小,抗粉化性能较好;而且,该类合金的吸氢量大。但是,Ti-V 合金氢化物的室温离解压高、吸氢速度慢。所以,如何改善该类合金的储氢性能,一直是 Ti-V 系合金研究的重点。Ovshinsky 等^[2]研究认为:Ti-V 合金中 V 含量的提高和 Zr 等元素的加入可提高合金吸氢量;添加 Zr 还可以调节 ΔH 值;添加 Fe 等元素有利于提高合金的氢化反应速度;而添加 Cr 等元素可以改善材料表面特性,提高合金的抗氧化性和耐蚀性。也就是说,通过多元合金化可望实现 Ti-V 合金吸氢性能的改善。

本研究利用传统方法测定了 $\text{Ti}_{1.08}\text{V}_{1.21}\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金吸氢的 $p-c$ 等温线,进而测定合金的吸氢量、平衡吸氢压力以及合金氢化物的生成焓变和熵变;研究了合金吸(释)氢反应速度的影响因素;考察了氢气中杂质气体(氮气和空气)对合金吸氢速度和吸氢量的影响;考察了合金的抗粉化性以及合金氢化物在空气中的自燃性等;利用 SEM 和 XRD 技术初步探讨了合金吸氢前后物相的变化。

1 实验

1.1 合金制备

按合金名义组成称取各合金元素,然后在真空电弧炉中熔融四次。为保证合金的宏观均匀性,电弧熔炼后的合金再经真空感应炉熔炼(合金熔点约为 1500℃)。然后,将一部分合金进行铣削,铣屑作为吸氢试验的样品 1;另一部分合金切割成 $\phi 5\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的薄片,作为样品 2。合金化学成分示于表 1 中。

表 1 合金化学成分

合金成分	合金主元 ^a /%(质量分数)					主要杂质元素 ^b /10 ⁻⁶ (质量分数)				
	Ti	V	Cr	Fe	Zr	Al	Si	O	C	S
合金成分	33.80	40.42	9.61	14.59	1.57	微量	微量	14000	280	24

a——无标样定量能谱分析 (Series-I 能谱仪和 SSQ 数据处理程序)

b——O、C、S 分别用氧氮测定仪和碳硫测定仪分析。

1.2 实验内容和方法

(1) 装料:称取样品,装入不锈钢测试床内,装上过滤网,将床安装在系统上。

(2) 合金活化:样品在 (450~650)℃ 抽空至 10 Pa 左右充分除气后充 101325 Pa (latm) 的高纯氢(氘)气,慢慢降至室温,然后再加热除气。一般地,只需一个循环就可以充分活化。

(3) 压力-组成等温线测定:将氢气充入储气瓶内,平衡后记录压力值。然后在预定的

试验温度下将瓶中氢气引入测试床，记录每次引入气体后的平衡压力和室温，利用储气瓶中气体压力的变化计算合金吸氢量，从而测定氢化过程的压力-组成等温线（ p - c - T 曲线）。

(4) 合金吸氢-释氢速度的测定：吸氢速度是将活化后的合金在恒定温度和一定初始气体压力下进行吸氢，测定吸氢量随吸氢时间的变化。而释氢速度的测定是将一定组成的氢化物在恒定温度下往抽成真空的储氢瓶中放气，记录气体释放量随恒温放气时间的变化。

(5) XRD 分析：合金吸氢前后分别取样制成 XRD 分析样品（粉末样过 325 筛目）。在 Y-4Q 型 X 射线衍射仪上（ $\text{CuK}\alpha$ 波长：0.154178 nm，扫描范围：（20~148）度，扫描速度：0.03 度/s）记录衍射谱。利用 ASTM 粉末衍射卡片进行物相分析。

(6) SEM 分析：吸氢前后的金相分析样品在 HF-HNO_3 腐蚀剂中侵蚀（35~40）s，然后在 KYKY1010B 型扫描电镜下观察样品中晶粒的大小和分布情况，从而考察合金的抗粉化性。

1.3 实验装置

图 1 是传统的高压充氢装置（Sieverts 充气装置）示意图。整个装置由四部分组成，即真空系统、加热系统、气体引入系统和测试系统。真空系统是一台回转泵（RP）；加热系统由管式电阻炉和控温系统（控温精度： $\pm 1^\circ\text{C}$ ）组成；气体引入系统包括一只容积约为 2.5 L 的高压储气罐和一只废气回收床。测试系统包括两只装有样品的不锈钢金属床和两只储气瓶（钢瓶为 2.4 L，玻璃瓶为 3.6 L）；压力测量部分包括两只精密压力表（量程分别为 0MPa~0.1 MPa 和 0.1 MPa~16 MPa，精度等级都为 0.4），一只电容式压力计（量程 1 Pa~20 kPa，灵敏度 26 Pa）和一台复合电阻式压力计（量程 0.1 Pa~100 Pa，精度 $\pm 0.1\%$ F.S.）。

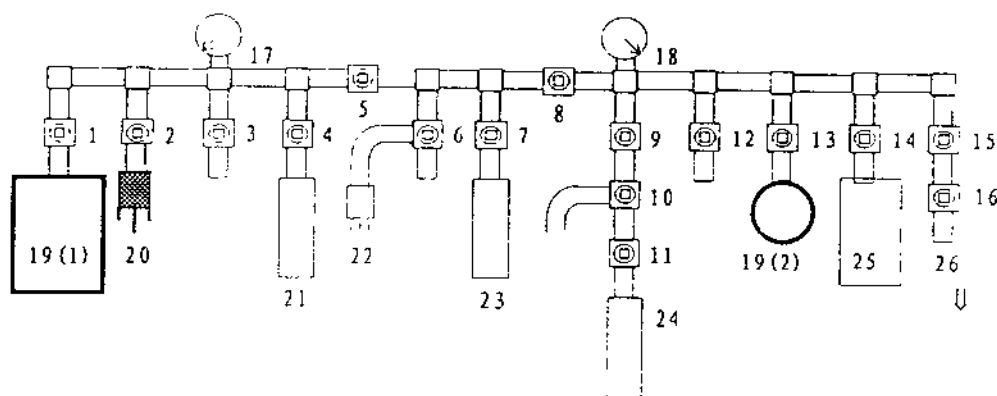


图 1 储氢性能测试装置示意图

- 1~16 全金属高压阀表；17——精密压力表（0~16 MPa）；
18——精密压力表（0~0.1 MPa）；19——储气瓶〔（1）为 2.4 L 钢瓶（2）为 3.6 L 玻璃瓶〕；
20——电容式压力计；21——废气回收床；22——金属热偶规管；23~24——合金测试床；
25——高压储气罐（氢气源）；26——接机械泵

2 结果与讨论

2.1 压力-组成等温线

在图 2 半对数坐标系中示出了 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}-\text{H}_2$ 体系的吸氢平衡压-组成等温线。可见：在室温时合金吸氢坪台压力接近一个大气压，在本试验压力范围内，坪台区吸氢量约为 0.8 H/M~1.6 H/M，相当于每克合金吸收约 $180\text{ cm}^3\sim 350\text{ cm}^3$ 标准状态的氢气。可见，该合金的吸氢量很大。

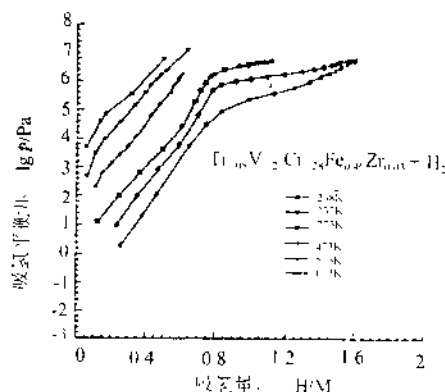


图 2 合金平衡吸氢压力-组成等温线

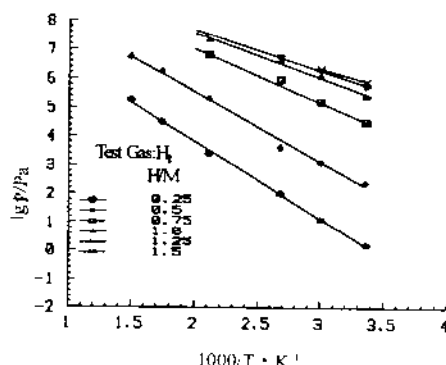


图 3 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金平衡吸氢压与温度的关系

2.2 合金吸氢热力学

$\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金吸氢平衡压与温度的关系示于图 3 中。可以看出，吸氢平衡压力的对数值与温度的倒数具有良好的线性关系，近似符合 Van't Hoff 关系式：

$$\lg p = \frac{\Delta H^0}{2.303 RT} - \frac{\Delta S^0}{2.303 R}$$

式中， p ——温度 T 时合金吸氢平衡压 (Pa)； ΔH^0 、 ΔS^0 ——分别为氢溶解于合金中的标准焓值 (kJ/mole H_2) 和熵值 ($\text{J/k} \cdot \text{mole H}_2$)。随着合金吸氢量的增大，直线斜率逐渐变小。当吸氢量大于 1.0 H/M (实际上约为 0.8 H/M) 时，一定温度下吸氢平衡压随吸氢量的增大变化很小。所以，图 3 中 H/M 等于 1.0、1.25 和 1.5 时直线很接近。说明在此吸氢量时，进入了 p - c 等温线的“坪台”区。

一般地用下列简化式来表示 Van't Hoff 关系式：

$$\lg p = A/T + B$$

式中的 A 和 B 为合金吸氢的经验热力学常数。不同吸氢量时合金热力学参数的经验值列于表 2 中。可见，氢溶解于合金中的标准焓值随着吸氢量的增大而降低，而熵值变化不大。

表 2 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}\text{-H}_2$ 系热力学参数的经验值

吸氢量/ ($\text{H} \cdot \text{M}^{-1}$)	A^*	B^*	$\Delta H^\circ /$ $\text{kJ} (\text{moleH}_2)^{-1}$	$\Delta S^\circ /$ $\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{moleH}_2)^{-1}$	温度范围/ $^\circ\text{C}$
0.25	2680	9.17	-51.4	-176	25~400
0.5	2416	10.36	-46.3	-198	25~400
0.75	1860	10.81	-35.6	-207	25~400
1.0	1530	10.60	-29.2	-203	25~100
1.25	1420	10.43	-27.4	-200	25~100
1.5	1250	10.10	-23.9	-193	25~100

* A 、 B 是 Van't Hoff 方程: $\lg p = -A/T + B$ 中参数 (P 单位 Pa, T 单位为 K)

2.3 合金吸氢速度

2.3.1 合金表面状态和颗粒度对吸氢速度的影响

在相同的吸氢条件下, 分别考察了铣屑料 (样品 1) 和块状料 (样品 2) 的吸氢速度, 结果如图 4 所示。可以看出, 合金的原始表面状态对吸氢速度有较大的影响。样品初始表面积越大, 吸氢速度越快。

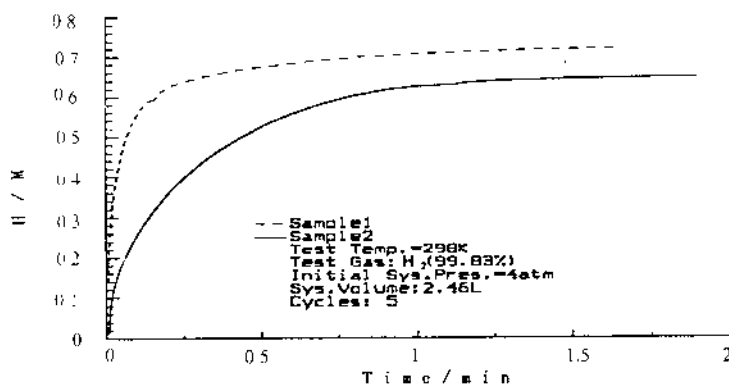


图 4 样品形状对合金吸氢速度的影响

样品 1——合金铣屑料; 样品 2——圆片 $\phi 5 \times 2$ (mm)

2.3.2 吸放氢循环次数对吸氢速度的影响

一般地, 吸放氢循环次数对吸氢速度会有影响。因为, 随着循环次数的增加, 材料体积膨胀量增大, 材料往往发生粉化, 粉化后的合金材料的表观表面积显著增大, 相应地, 吸附气体的速度也显著增大。对 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金吸氢速度的试验表明: 该合金第一次吸氢时, 速度较慢, 随着循环次数的增加, 吸氢速度增大, 如图 5 所示。但是, 完成十几次循环后, 合金吸氢速度变化不明显。这说明该合金经过十几次吸氢后, 合金的颗粒度变化就不再明显。因此, 可以推测该合金具有较好的耐粉化能力。

2.3.3 初始氢气压力对合金吸氢速度的影响

不同初始氢气压力下, $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金的吸氢速度示于图 6 中。可见, 初

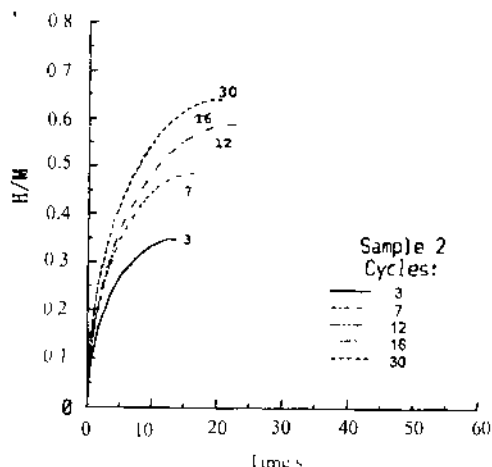


图 5 循环次数对吸氢速度的影响

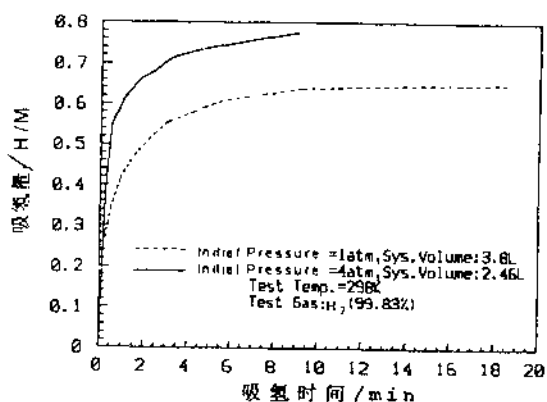


图 6 不同初始压力时合金吸氢速度 (试样 1)

始吸氢压力对吸氢速度的影响很大,随着初始吸氢压力的提高,吸氢速度明显增大。

2.3.4 合金初始吸氢量对吸氢速度的影响

吸氢速度是否与合金的初始吸氢量有关也是一个共同关心的问题。对 $Ti_{1.08}Cr_{0.28}V_{1.21}Fe_{0.40}Zr_{0.03}$ 合金进行了分步充氢试验,结果定性地示于图 7 中。可见,当合金吸氢量未达到充氢压力时的饱和吸氢量时,吸氢曲线具有近似相同的形状。 $ZrCo/H$ 和 U/H 系也有类似的现象^[3]。

2.4 气体中杂质对合金吸氢性能的影响

当氢气中混有杂质气体时,这些杂质将同氢气相互竞争与合金反应。当杂质气体与合金的反应性强时,合金就大量吸收这些杂质,而难以吸收氢气。相反,如果杂质气体与合金的反应性很弱,那么,该杂质对合金吸氢性能影响不大,也就是说,该杂质对合金的毒化性不强。合金毒化程度的大小除与杂质气体的种类有关外,更主要的还与合金的耐毒化能力的大小有关。

表 3 列出了氢气中的杂质氮气和空气对 $Ti_{1.08}Cr_{0.28}V_{1.21}Fe_{0.40}Zr_{0.03}$ 合金吸氢量和吸氢速度的影响。

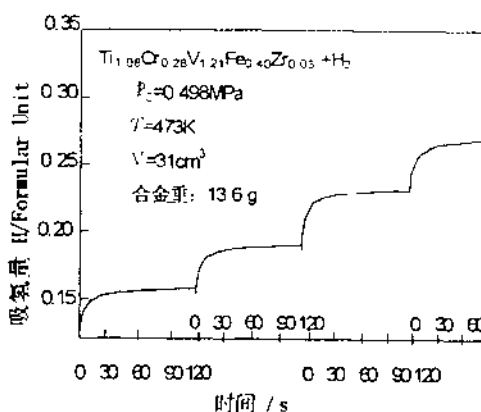


图 7 200℃时合金分步充氢吸收速度

从表 3 可见:氢气中混有 1.7% (体积分数) 的空气对合金吸氢速度和吸氢量都有较大影响,同样达到 75% 以上充气率,有空气存在时所用的时间是吸收纯氢时所用时间的 7 倍;而吸氢量降低了 50% 以上。氮对合金吸氢速度有明显影响,但是,对吸氢量影响不大。氢气中混有 1.67% (体积分数) 的杂质氮时,饱和吸氢时间增长 7~10 倍;而吸氢量仅仅降低 15% 左右。说明氮气与合金的反应仅仅局限在晶粒表面,即氮气的表面覆盖效应影响了合金的吸氢速度,并未深入到晶粒内部而占据合金的吸氢位置。

表 3 氢和空气对 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金吸氢量和
吸氢速度的影响 (初始吸氢总压: 101325 Pa)

氢气纯度	达 50% 充气率 的时间/min	达 75% 充气率 的时间/min	达 90% 充气率 的时间/min	平衡吸氢量/ ($\text{H} \cdot \text{M}^{-1}$)	备注
纯氢	0.5	1	6.5	0.5	经 30 次吸放氢循环的材料, 样品 1
$\text{H}_2 + 1.7\%$ 空气 (体积分数)	1	7	45	0.24	经 30 次吸放氢循环的材料, 样品 1
纯氢	0.4	1.7	4	0.65	经 5 次吸放氢循环的材料, 样品 2
$\text{H}_2 + 1.4\%$ He (体积分数)	7	27	39	0.55	第 5 次吸放氢循环的材料, 样品 2

2.5 氢化物离解速度和回收率

合金氢化物的离解速度以及一定温度下的解吸回收率也是需要注意的问题。本实验测定了 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金氢化物的放氢速度。结果表明, 合金释氢速度与吸氢相似, 与合金的初始表面状态、合金颗粒度、氢气纯度、体系压力、温度以及合金的粉化程度等有关。如图 8 所示, 该合金氢化物的离解速度很大, 各个温度下合金氢化物在 2 min 内可达到离解平衡; 600 °C 时离解率可达 95% 以上。

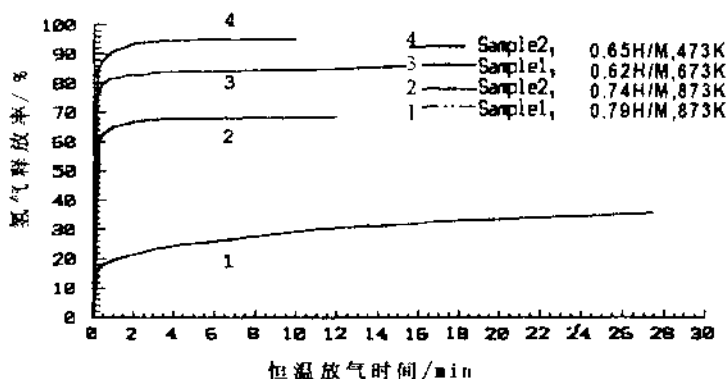


图 8 合金恒温放气速度

2.6 合金的安全性

作为储氢合金材料, 对合金及其氢化物的安全性能要求严格。储氢合金的安全性主要指合金及其氢化物的燃烧性、发焰性、爆炸性等。试验考核了 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金及其氢化物与空气的反应性, 结果列于表 4 中, 表中也列出了一些储氢材料的相关性质^[4]。可以看出, $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金及其氢化物在空气中都不自燃。说明该合金的安全性能好。

表 4 几种储氢材料的安全性

材料	反应介质	燃烧性
UH_2	空气	自燃, 甚至发生爆炸
ZrCo	空气	不自燃, 但放热明显
$\text{ZrCoH}_{1.8}$	空气	缓慢燃烧, 无明火
$\text{LaNi}_4.7\text{Al}_{0.3}$	空气	不燃烧, 温升缓慢
$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_{6.1}$	空气	放热大, 温升较高
$\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$	空气	反应缓慢, 无温升
$\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}\text{H}_{4.5}$	空气	不自燃, 温升极缓慢, 加热到 250°C 开始明显放热

2.7 合金抗粉化性

储氢合金氢化时, 氢进入金属的间隙位, 引起金属晶体的晶格常数变化, 从而使金属体积膨胀; 而释氢时体积收缩。如果反复进行氢的吸收和释放操作, 金属晶粒就会逐渐细化, 储氢材料就会粉化。储氢合金吸氢体积膨胀量的大小依金属晶体间隙的大小和吸氢量而变化。一般地, 随金属晶体间隙尺寸的变小和吸氢量的增大, 体积膨胀量增大。合金的粉化对合金氢化物的实际应用造成很大的危害: 产生很高的气阻、影响氢化物的传热、使容器膨胀破损等。所以, 必须采取措施防止合金的粉末化, 提高合金的抗粉化性。

本研究中考核了 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金的抗粉化性。合金吸氢前后的 SEM 照片示于图 9 中, 表 5 中列出了试验样品吸氢前后的颗粒度的分布情况, 作为对比, 表中也列出了其它一些储氢合金的相关数据; 表 6 示出了一些储氢合金的吸氢体积膨胀率。可见, $\text{Ti}_{1.08}\text{V}_{1.21}\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金吸氢后的粉末化程度明显小于 $\text{TiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.18}$ 和 LaNi_5 等合金; 吸氢体积膨胀量小, 有较好的抗粉化性。

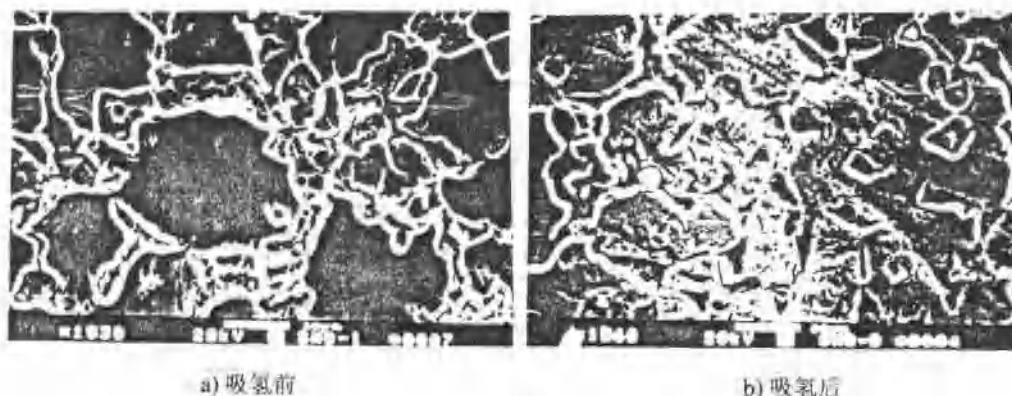
图 9 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金吸氢前后的 SEM 照片 (样品 2)

表 5 合金吸氢-释氢后的粒度分布变化

合金	质量分数				
	Ti _{1.06} V _{1.21} Cr _{0.28} Fe _{0.40} Zr _{0.03}			TiFe _{0.7} Mn _{0.18}	LaNi ₅
初期粒度	<20 目	<40 目	<80 目	-10/20 目	20 目
不同粒度的含量/% (质量分数)	32.8	31.7	35.5	100	100
循环次数	5 次			5 次	10 次
网 目 数	<20	12		0	0
	20~40	20		0	0
	40~80	43		7	7
	80~120	15		10	14
	120~200	10		32	25
	>200			51	54
	>400				1
					99

表 6 储氢合金吸氢后体积膨胀量

	吸氢量/% (质量分数)	体积膨胀/% (体积分数)
UH ₃	1.25	75
ZrCoH ₃	1.97	20
FeTiH _{1.74}	1.66	20
LaNi ₅ H _{6.7}	1.54	34
Ti _{1.06} Cr _{0.28} V _{1.21} Fe _{0.40} Zr _{0.03} H _{1.5}	2.2	11

2.8 物相变化

XRD 物相分析结果列于表 7 中。可以看出, Ti_{1.06}Cr_{0.28}V_{1.21}Fe_{0.40}Zr_{0.03}合金吸氢后(吸氢量接近 1.1 H/M)生成多相。主相是钛钒基固溶体的氢化物相, 具有体心立方结构(可能含有体心四方结构的物相), 这是合金中钛钒基固溶体主相(具有体心立方结构)与氢反应的产物。另一产物是具有面心立方结构而含量很少的钛钒基固溶体氢化物相。同钛钒合金氢化后物相进行对比分析, 可以认为, 这两种钛钒基固溶体氢化物相分别属于名义成分的一氢化物和二氢化物。同时, 从 XRD 结果还可以看出, 与钛钒合金一样, 也有金属钛的氢化物析出, 这可以根据合金元素与氢之间结合力的差异来解释。Sato 等人^[6]研究表明: 合金中固溶的氢与合金组元之间的结合强度(包括弹性相互作用和电相互作用), 按 Fe<Cr<V<Ti 的顺序递增, 尤其是 Ti-H 结合力很大。根据 Hayashi^[6]列出的数值: $\Delta H_{7-TiHx} = -125 \text{ kJ/moleH}_2$ 、 $\Delta H_{VH_{0.5}} = -16.7 \text{ kJ/moleH}_2$ 、 $\Delta H_{VH_2} = -50.2 \text{ kJ/moleH}_2$ 、 $\Delta H_{Ti-V} = -(4.2 \sim 12) \text{ kJ/moleH}_2$ 。可见, 钛和氢有很强的结合力, 在氢化的过程中容易析出 Ti 的氢化物相。

表 7 $\text{Ti}_{1.08}\text{Cr}_{0.28}\text{V}_{1.21}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金及其氢化物的物相和晶体晶胞点阵参数

	物相	晶胞类型 ^{*1}	晶胞参数 a_0/nm	晶胞体积/ nm^3
吸氢前	第一相	M^{*2}	BCC	0.306
	第二相	Fe-Ti-O^{*3}	CU.	1.132
	第三相	Fe_2Ti	HCP	0.479
吸氢后	第一相	$\beta\text{-MH}^{*4}$	BCC	0.315
	第二相	$\gamma\text{-MH}^{*4}$	FCC	0.430
	第三相	$\gamma\text{-TiH}^{*4}$	FCC	0.450
	第四相	FeTiH_2	CU	0.660

* 1——BCC-体心立方结构 FCC-面心立方结构 CU.-立方结构 HCP-密排六方结构

* 2——M-钛钒基固溶体合金

* 3——铁钛氧化物

* 4—— $x \approx 1.6$, $y \approx 2$

3 结论

通过对 $\text{Ti}_{1.08}\text{V}_{1.21}\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{0.40}\text{Zr}_{0.03}$ 合金的吸氢性能与合金及其氢化物物相的研究, 得到如下结论:

- (1) 合金具有易活化、吸氢量大、抗粉化、吸氢-释氢速度快和在空气中不自燃等特点。
- (2) 室温吸氢平衡压力接近 101325 Pa, 氢化物 (吸氢量 1.25 H/M 时) 形成焓约为 -27.4 kJ/moleH_2 , 熵变约为 $-200 \text{ J/K} \cdot \text{moleH}_2$ 。
- (3) 氢气中的空气对合金吸氢速度和吸氢量都有较大影响; 而杂质氮对合金吸氢速度有明显影响, 但对吸氢量影响却不大。
- (4) 合金氢化后分解为多相, 主相为钛钒基固溶体氢化物; 同时有钛的氢化物相析出。

本实验工作得到了张晓安、朗定木、王勤国等的帮助, 特此致谢。

参考文献

- 1 Hayashi S, et al. ^1H and ^{51}V NMR study of the precipitation of a Ti hydride phase with a fcc structure in the Ti-V-H system, J. Less-common Metals, 1985, 113: 1~9
- 2 Ovshinsky SR, et al. A nickel metal hydride battery for electric vehicles, Science, 1993, (9) 260: 177~180
- 3 Penzhorn RD, et al. J. Nucl. Mater. 1990, 170 (3): 217~231
- 4 沈灿声等 贮氢合金应用研究, 材料科学与工程. 1995 年会文集, 47~54
- 5 Sato Y, Tanaka K and Yasuda M. Soft X-ray emission studies on the metal-hydrogen bonding states in vanadium-based ternary hydrides, J. Less-common Metals, 1982, 88: 251~256
- 6 Hayashi K and Hayamizu K. Structure of the Ti-V-H system and Ti precipitation caused by hydrogenation, Hydrogen absorbing materials catalytic materials, written by Doyama M, edited by Pittsburgh, MRS, 1989, 85~90