第 36 卷 第 10 期　　物 理 学 报　　Vol. 36, No. 10
1987 年 10 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Oct., 1987

氢化金属玻璃 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$ 的结构研究*

黄胜涛　薛宏勇[1)]　曹明中　汪根时
（武汉大学物理系）　（南开大学物理系）

1986 年 10 月 9 日收到

提　　要

本工作应用X射线大角散射技术测定金属玻璃氢化前后的径向分布函数，以探讨氢化对金属玻璃结构的影响，弄清氢在金属玻璃结构中的位置及其局域环境。

一、样品制备和实验方法

金属玻璃 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ 条带是用单辊急冷法制成的. 氢化样品是南开大学化学系贮氢科研组提供的. 氢化过程如下：用金相砂纸打磨掉条带上的表层氧化物，并用丙酮，无水酒精清洗干净，送入吸氢装置内. 样品在 100℃，氢压为 50 个大气压下吸氢数小时，然后在 10^{-3} Torr 左右的真空中升温到 190℃ 放氢数小时，在如此条件下吸放氢十余次，历时一个月，最后制得非晶态金属氢化物 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$，H 的脚标 0.65 表示每个金属原子吸收的氢原子数目，是在 Dupont 1090 型热分析仪上用热量分析法测定的. 氢化样品完全变脆，一碰即碎，只能作成粉末状样品.

用X射线衍射法检测了氢化与淬态的样品，我们没有发现任何晶化峰存在，氢化样品仍然保持非晶状态. 实验在岛津 XD-3A 衍射仪上进行，用 CuKα 辐射，对称反射法，石墨单色器置于衍射束中，加单道脉高分析器. 强度测量采用步阶定数计时工作方式，每点计数 $N = 10^4$，以保持计数误差不大于 1%. 数据处理按文献 [1] 所述方法进行. 散射实验和数据处理及分析都在武汉大学完成.

$Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ 与 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$ 两个样品的实验过程和计算程序完全一样，数据是可以比较的. 约化径向分布函数按下式计算：

$$G(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^{s_{max}} s[I(s) - 1]\sin sr\, e^{-\alpha^2 s^2} ds,$$

其中 $e^{-\alpha^2 s^2}$ 是为了消除截止鬼峰而加入的，$\alpha^2 = 0.015$.

二、实 验 结 果

按上述实验方法和数据处理方法，得到了非晶合金 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ 和 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$ 的干

* 中国科学院科学基金资助的课题.
1) 现在武汉工业大学.

涉函数 $I(s)$ (示于图 1) 和约化径向分布函数 $G(r)$ (示于图 2). 表 1 和表 2 分别给出两样品 $I(s)$ 和 $G(r)$ 的峰位置.

比较 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ 的干涉函数 $I_0(s)$和氢化物 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$的干涉数 $I_H(s)$(图1),可观察到如下现象: $I_H(s)$ 比 $I_0(s)$ 的峰数增多，各次峰变得较不明锐，所有峰位都分裂出往小 s 值方向有较大移动的峰.这与文献[2]报道的氢化使金属玻璃干涉函数第一峰变矮，变宽，各次峰变得模糊，且峰位向小 s 值方向有小移动的结论是不完全一致的. 本工作的干涉函数的峰分裂是很明显的. 第一峰在大 s 值一侧有一个非常明显的包. 若以图 1(a) 中箭头所示的位置作为一个峰，则 $I_H(s)$ 共有六个峰. 仔细对照图 1 和表 1，根据峰位比的关系，我们可以把 $I_H(s)$ 分成两个干涉函数: 一个以 $I'(s)$ 表示，其峰位为 22.8, 37.5, 57.5nm^{-1}，峰位比 $s_1':s_2':s_3'$ 为 1.00:1.67;2.50. 另一个以 $I''(s)$ 表示，其峰位为 25.2, 43.3, 63.0nm^{-1}，峰位比为 1.00:1.72:2.50. 它们都非常接近于淬态样品，$I_0(s)$ 的峰位比 1.00:1.72:2.48. 这是典型金属-金属型玻璃的 $I(s)$ 峰位比. 事实上，$I''(s)$ 的峰位和 $I(s)$ 的峰位是一样的.

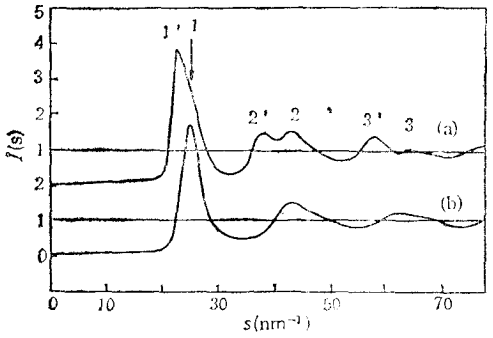

图 1　金属玻璃 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ 及其氢化物 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$ 的干涉函数 $I(s)$ (a) $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$; (b) $Ni_{24.3}Zr_{75.7}$

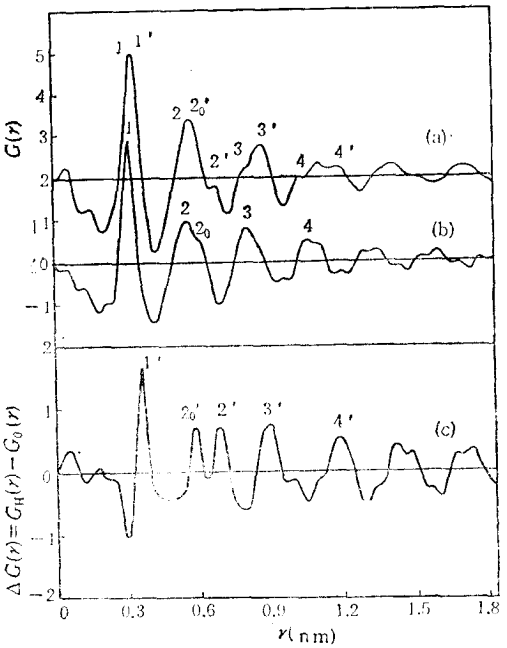

图 2　金属玻璃 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ 的 $G_0(r)$ (b) 及其氢化物 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$ 的 $G_H(r)$(a),以及它们的差值 $\Delta G(r)=G_H(r)-G_0(r)$(c)

表 1　金属玻璃 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ 及其氢化物 $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$ 的 $I(s)$ 的峰位

样　品	$I(s)$							
	序　号		1′	1	2′	2	3′	3
$Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$	峰位(nm^{-1})		22.8	25.2	37.5	43.3	57.3	63.0
	相对峰位	s_i'/s_1'	1.00		1.67		2.50	
		s_i/s_1		1.00		1.72		2.50
$Ni_{24.3}Zr_{75.7}$	峰位(nm^{-1})			25.3		43.5		62.5
	相对峰位 s_i/s_1			1.00		1.72		2.48

表 2 $G(r)$ 及 $\Delta G(r)$ 的峰位

样品	$G(r)$								
	序号		1	1′	2	$2_0'$	2′	3	3′
$Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$	峰位(nm)	r_i	0.319	0.350	0.540	0.598	0.681	0.810	0.880
	相对峰位	r_i'/r_1'		1.00		1.68	1.95		2.51
		r_i/r_1	1.00		1.69			2.53	
$Ni_{24.3}Zr_{75.7}$	峰位(nm)	r_i	0.319		0.539	0.600		0.788	
	相对峰位	r_i/r_1	1.00		1.69	1.89		2.47	
$\Delta G(r) = G_H(r) - G_0(r)$	峰位(nm)	r_i		0.350		0.598	0.681		0.900
	相对峰位	r_i/r_1		1.00		1.68	1.95		2.57

比较淬态样品的约化径向分布函数 $G_0(r)$ 和氢化样品的约化径向分布函数 $G_H(r)$ (见图 2)，可得如下结果:

与 $G_0(r)$ 相比，$G_H(r)$ 有更多的峰，给出了更多的结构信息. 由图 2，$G_H(r)$ 的第一峰虽不象 $I_H(s)$ 能容易分出两个峰，但是 $G_H(r) = G_0(r) + \Delta G(r)$，$G_0(r)$ 和 $\Delta G(r)$ 的第一峰位分别为 $r_1 = 0.319$nm 和 $r_1' = 0.350$nm (参看图2)，故也可以把 $G_H(r)$ 的第一峰看作两个峰的叠加. 根据峰位关系，$G_H(r)$ 也可以分成两个约化径向分布函数，一个以 $G'(r)$ 表示[与 $I'(s)$ 对应]，其峰位为 0.350, 0.589, 0.681, 0.880, 1.170nm，峰位比 $r_1':r_2':r_{2_0}':r_3':r_4'$ 为 1.00:1.68:1.95:2.51:3.34. 另一以 $G''(r)$ 表示 [与 $I''(s)$ 对应]，其峰位为 0.319, 0.540, —, 0.785, 1.050nm，峰位比为 1:1.69:—:2.53:3.15 [其中第二峰肩与 $G'(r)$ 的峰叠在一起，在 $G_H(r)$ 中没有明显的峰]. 它们都接近于淬态样品的峰位比 1.00:1.69:1.95:2.47:3.29，这是典型的金属-金属型玻璃的 $G(r)$ 峰位比. 事实上，$G''(r)$ 的峰位和 $G_0(r)$ 的一样，$G'(r)$ 的峰位和 $\Delta G(r)$ 的一样.

另外，我们还测量过氢化样品和其放氢后的样品的约化径向分布函数 $G(r)$. 放氢条件为 190℃，10^{-5} Torr 真空，保持 7h. 在此条件下，样品的氢是完全跑光了的. 从所测得的图形可以看出(未绘出)，两样品的 $G(r)$ 形状基本一样，只是放氢后样品比含氢样品的各峰、谷幅度小一些. 说明氢化引起的结构变化是不可逆的，脱氢后仍然保留充氢引起的结构变化，这与 Grzeta 等人[2]关于 $CuTiH_x$ 的研究结果是相一致的，但 Grzeta 没能解释这一结果.

三、讨 论

在讨论本实验结果之前，我们先回顾一些文献上有关 Zr 基金属玻璃氢化物结构的实验结果与结论. 田中等人用软X射线发射谱研究了 $Zr_{65}Pd_{35}$, $Zr_{67}Ni_{33}$ 氢化后 Ni, Zr 原子周围电子状态变化后指出: H 原子优先与 Zr 原子形成束缚态，H 和 Zr 的成键意味着H容易优先占据 Zr 原子组成的多面体空隙之中(主要是 4Zr-四面体). 对非晶 $Fe_{10}Zr_{90}H_{0.65}$ 与 $Fe_{10}Zr_{90}$ 的X射线光电子能谱研究结果和 Kaneko 等人[3]测定的 $NiZrH_x$ 中的定域锆

化氢的振动能谱 $g(\omega)$ 都支持H易占据 Zr 原子组成的多面体中间隙位置的结论．除了这些研究局域环境的实验外，Kaneko 等人[3]利用中子衍射测定了 $NiZrD_{1.8}$ 和 $NiZrD_{4.3}$ 金属氢化物的径向分布函数，求出了H同位素D周围的 Ni，Zr 配位数，在 $NiZrD_{1.8}$ 中，H 同位素D为一个 Ni 配位和三个 Zr 配位，在 $NiZrD_{4.3}$ 中，H 同位素D有 0.5 个 Ni 和 3.8 个 Zr 配位，也支持了 H（或 D）原子优先占据 Zr 原子多面体（主要是 4Zr-四面体）空隙的结论．

我们的氢化样品的干涉函数 $I_H(s)$ 可以分解成 $I'(s)$ 和 $I''(s)$，其约化径向分布函数 $G_H(r)$ 也可以分解成 $G'(r)$ 和 $G''(r)$，并且 $I''(s)$ 和 $G''(r)$ 峰位分别和淬态样品的 $I_0(s)$ 和 $G_0(r)$ 峰位一致．据此我们认为可以从下述模型出发来解释氢化样品的结构．

氢化样品分解成了两个非晶相，一个是 Zr-H 相，另一个是含有少量H的 Ni-Zr 相．从峰位来判断 $I'(s)$ 和 $G'(r)$ 是 Zr-H 相的结构函数，$I''(s)$ 和 $G''(r)$ 是 Ni-Zr-H 相的结构函数．那么 $G'(r)$ 中的第一峰位（$r_1'=0.350$nm）应是 Zr-H 相中 Zr-Zr 原子距离．据此算出，处在 4Zr-四面体顶点的 Zr 原子和中心的H原子的距离为 0.214nm，这一 Zr-H 距离与 Kaneko[3] 求出的 D-Zr 距离 0.210nm 相吻合，与晶体 NiZrH 中的 Zr-H 距离 0.218nm 很接近．Aoki 等人[4]指出高温（或低氢压）下氢化易产生 ZrH_2 和 NiZr 晶相．所以在原则上和我们认为本工作研究的氢化 NiZr 金属玻璃分解成 Zr-H 和 Zr-Ni-H 两非晶相也是不矛盾的．

Zr-H 相与 Ni-Zr-H 相 $G(r)$ 第一峰高之比约为 0.6，由此估计在氢化样品中含有少量H（占据 Ni-3Zr 四面体中心）的 Ni-Zr 相的 Zr 原子相对含量应该比淬态样品中的含量少，因而使 $G(r)$ 第一峰位减小．但这影响被氢化样品中 Zr-Ni 相含有的少量H引起的 $G(r)$ 第一峰位增大作用所抵消，因而使得氢化样品中，Ni-Zr 相的 $G''(r)$ 第一峰位非常接近淬态样品的 $G_0(r)$ 的第一峰位置．

$Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ 金属玻璃氢化时会发生非晶相分离现象，这从氢化时的条件来分析也是合理的．晶态纯锆的氢化物比镍的氢化物有更大的负混合热，这表明 Zr 和H之间比 Ni 和 H之间有更大的亲合力．在氢化时，这种大的亲合力有驱动 Zr 原子在 H 周围形成四面体的倾向，而氢化时约 200℃ 的长时间加热又保证了 Zr 原子有一定的动能，足以使这种倾向成为现实．

作者之一（薛宏勇）感谢罗远苏、唐承欢老师对论文的指导和帮助

参　考　文　献

[1] 黄胜涛主编，固体 X 射线学（一），高等教育出版社，（1985），第十二章．
[2] B. Grzeta *et al.*, *J. Phys. F*, **15**(1985), 2069.
[3] H. Kaneko *et al.*, *J. Less-Common. Met.*, **89**(1983), 237.
[4] K. Aoki *et al.*, in Proc 4th Int. Conf. on R. Q. M. Japan Inst. Metals, (1982), Vol. 2, p. 1649.

STRUCTURE DETERMINATION OF HYDROGENATED METALLIC GLASS $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$

HUANG SHENG-TAO XUE HONG-YONG

(Department of Physics, Wuhan University)

CAO MING-ZHONG WANG GEN-SHI

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The radial distribution function of hydrogenated metallic glass $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$ was determined with X-ray scattering technique to investigate the influence of hydrogenation on the structure of metallic glass $Ni_{24.3}Zr_{75.7}$ and the local surroundings of hydrogen atoms in the structure of metallic glass $Ni_{24.3}Zr_{75.7}H_{0.65}$.