

Ti-Mo 合金氢化物微观缺陷的小角 X 射线散射研究 *

杜晓明^{1,2)} 吴尔冬^{2)†} 董宝中³⁾ 吴忠华³⁾ 苑学众^{2)‡}

1) 沈阳理工大学材料科学与工程学院 沈阳 110168)

2) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室 沈阳 110016)

3) 中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室 北京 100049)

4) 沈阳建筑大学理学院 沈阳 110168)

(2007 年 12 月 14 日收到 2008 年 6 月 3 日收到修改稿)

采用小角 X 射线散射(SAXS)方法对 Ti-Mo 合金氢化物的微观缺陷进行了研究。结果表明, 氢化物样品中 Mo 含量为 5 at% 时, 所测定的 SAXS 强度在高散射角区明显低于其他样品的 SAXS 强度。氢化物中的晶粒及其内部的亚结构是引起 SAXS 现象的散射体, 而这些亚结构是由合金氢化时引入的大量位错所产生。Mo 含量为 5 at% 合金主要为 hcp 结构而其他合金为 bcc 结构, 但两种合金氢化后都成为 fcc 结构的氢化物。据此, 认为 hcp 结构与 bcc 结构 Ti-Mo 合金在氢化时氢化物结构相同但引入的位错缺陷特征不同。

关键词: Ti-Mo 合金氢化物, 小角 X 射线散射, 微观缺陷

PACC: 6110, 7210F, 7520E

1. 引言

小角散射(SAS)技术, 包括小角 X 射线散射(SAXS)与小角中子散射(SANS)是研究金属或合金微观缺陷的重要方法, 它具有统计性好、理论处理简单、信息量大等优点^[1]。对于最常见的一维位错缺陷, 已建立了描述单个位错、位错偶和位错墙等位错组态的 SAS 理论模型^[2-4]。由于位错所引起的散射强度对位错方向与散射矢量间的位置关系存在较大的依赖性, 只有垂直于散射矢量的滑移面上的位错才能对散射强度具有最大贡献, 因此目前对位错的研究大都集中在单晶材料, 如 Thomson 等^[2-4]根据 SAXS 的位错模型合理地解释了变形单晶 Al 中位错的结构及分布。Heuser 等^[5-7]使用 SANS 技术分析单晶 Pd-氢(或氘)化物的位错密度及分布并揭示了氢(或氘)与位错的相互作用。对于多晶材料 SAS 也被用来对多晶材料中的位错等微观缺陷做定性分析^[8,9]。但目前应用更多的是对团簇等亚结构缺陷的研究, 如 Gray^[9]采用 SANS 技术分析了经充放氢活

化的 LaNi₅ 粉末, 描述了活化过程产生的 Ni 的团簇特征, 而 Fultz 等^[8]则利用 SANS 分析了 LaNi₅ 与 LaNi_{4.75}Sn_{0.25} 氩化物中氩的分布特征。

Ti-Mo 合金可吸收大量的氢形成具有较低平衡压的氢化物。氢与合金相互作用形成氢化物过程中会在氢化物晶格中引入大量的微观缺陷, 如空位、位错或层错等, 研究这些微观缺陷的种类、数目及分布对于了解 Ti-Mo 合金氢化物的储氢性能、储氢机理以及晶体结构的变化具有重要作用^[10,11]。X 射线、中子衍射法和 TEM 观察法已被用来研究 Ti-Mo 合金氢化物的结构与微观缺陷并获得了一些重要信息^[12-15]。鉴于 SAS 技术在研究微观缺陷方面的独特之处, 我们也采用 SAXS 技术对 Ti-Mo 合金氢化物中的微观缺陷进行了研究。本文报道此项研究结果。

2. 实验

真空电弧炉熔炼法制备的 4 种 Ti-Mo 合金样品的 Mo 含量(原子分数, at%)分别为 5, 10, 15, 25。将

* 国家自然科学基金(批准号 50371086)资助的课题。

† 通讯联系人, E-mail: lewu@imr.ac.cn

上述 4 种样品分别放在体积法氢化装置^[12]中, 在氢平衡压为 10⁵ Pa, 300—400℃的条件下活化并充氢至饱和, 在室温下取出后为 SAXS 实验待用。其中部分 Mo 含量 15at% 氢化物经升温到 900℃ 真空退火 1.5 h 脱氢处理作为比较样品。具体的样品制备和充氢、脱氢实验细节, 见文献^[13]。

SAXS 测试是在北京同步辐射装置(BSRF)的 4B9A 光束线上的小角散射实验站上完成, 储存环的电子能量为 2.2 GeV, 平均束流强度为 60 mA, 长狭缝准直系统。散射矢量 $q = 4\pi \sin\theta/\lambda < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, 入射 X 射线波长 λ 为 1.54 Å, 采用成像板(image plate)检测散射强度。散射强度进行空白和样品吸收的校正, 但不进行狭缝准直的校正。由于初始散射曲线除包含因样品本身电子密度不均匀引起的有效散射信号外, 还包括非样品及其他背底散射信号的贡献, 因此, 从实验测量散射强度谱数据中扣除相同条件下空样品室的散射信号, 并考虑到入射 X 射线强度的变化, 进行归一化处理, 从而得到纯样品材料的小角散射数据^[16]。

3. 结果与讨论

图 1 为四种 Ti-Mo 合金氢化物及经退火后的 Mo 含量 15at% 的氢化物在 log-log 坐标下的 SAXS 曲线。需要说明的是, 本文只截取了 $q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 部分的 SAXS 数据进行分析, 这是因为对于 $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 部分的 SAXS 强度很小, 主要是背底散射信号的贡献, 对 Ti-Mo 合金氢化物缺陷分析的作用较小。从图中可以直观地看出, 在 $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ 的散射区几种样品的 SAXS 强度相差不大;但在 $0.01 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 散射区, 退火后的 Mo 含量 15at% 的氢化物的 SAXS 强度明显高于其他样品的 SAXS 强度, 而 Mo 含量为 5at% 的氢化物的 SAXS 强度则明显低于其他样品。

SAXS 理论认为^[1], 物质中的小角散射现象是由其内部存在纳米尺度的电子密度不均匀区引起。而引起材料中电子密度不均匀的主要因素有材料结构的无序、材料中的微孔洞、裂纹、缺陷以及沉淀物或析出相等。基于上述因素和 Ti-Mo 合金氢化物结构缺陷的考虑, 本研究中的 Ti-Mo 合金氢化物的 SAXS 强度主要是由该氢化物中的缺陷与其基体间的电子密度差产生。对 Ti-Mo 合金氢化物的 SAXS 强度实验测量谱进行理论拟合, 拟合公式如下^[17]:

$$I(q) = I_0 \cdot q^{-D}, \quad (1)$$

式中, I_0 和 D 是常数, 对散射强度曲线作 $\ln I(q)$ - $\ln q$ 关系变换, 即 $\ln I(q) = \ln I_0 - D \ln q$, 得到一关系曲线, 称为分形曲线, 由该曲线的直线部分的斜率 D , 可求得散射体系的分形维数。 D 的大小决定散射体系的分形性质。当 $1 \leq D \leq 3$ 时为质量分形, 分形维数 $D_m = D$; 当 $3 < D \leq 4$ 时为表面分形, 分形维数 $D_s = 6 - D$ 。对于某些散射体系, 散射曲线上呈现出多个线性段, 这表明散射体系中的散射体较为复杂, 可能仅由不同大小的颗粒组成即质量分形, 也可能既存在质量分形也存在表面分形。

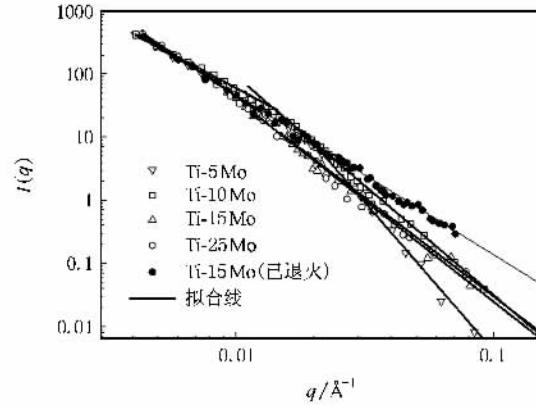


图 1 不同样品的 SAXS 曲线

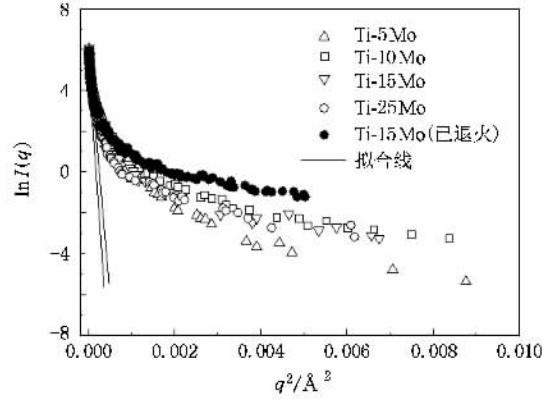


图 2 不同样品的 Guinier 曲线

由(1)式拟合到四种 Ti-Mo 合金氢化物及经退火后的 Mo 含量 15at% 氢化物的实验数据结果如图 1 所示。从图中可知, 四种未退火的 Ti-Mo 合金氢化物的 SAXS 拟合线都在 q 约为 0.01 \AA^{-1} 处分为斜率不同的两个线性区, 而退火后的 Mo 含量 15at% 氢化物的散射曲线在 $q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 范围内具有单一的线性区。所有样品的各个线性区的分形维数如表 1 所示。

从表中可知,所有 Ti-Mo 合金氢化物,在 $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ 区 $2 < D_m < 3$,表明散射体具有质量分形特征。对于已退火的 Mo 含量 15at% 氢化物,在整个散射区中,散射体都只具有质量分形特征。而对于四种未退火的 Ti-Mo 合金氢化物,在 $0.01 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 区 $3 < D < 4$,表明这些氢化物还具有表面分形特征,且分形维数在 1—3 之间。

为了得到散射体的特征尺寸,我们采用 Guinier 定律分析了上述样品的 SAXS 数据:

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{R_g}{3}q^2\right), \quad (2)$$

式中, I_0 是常数, R_g 是散射体的回转半径,与散射体

形状相关的几何参数。

这些样品的 $\ln I(q) - q^2$ 关系曲线如图 2 所示。由图可知,Guinier 曲线的斜率具有连续变化的特点,表明这些散射体系中散射体具有不同的尺度范围。我们使用多级斜率法,将(2)式分别拟合到 $q < 0.016 \text{ \AA}^{-1}$ 和 $0.016 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 区中的散射数据所得的 R_g 值列于表 1 中。由表 1 可知,在 $q < 0.016 \text{ \AA}^{-1}$ 区中,五种氢化物样品的 R_g 值在 20—27 nm 之间。而在 $0.016 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 区中, R_g 值在 10 nm 以下。

从表 1 可知,在 $q < 0.016 \text{ \AA}^{-1}$ 散射区内的散射

表 1 Ti-Mo 合金氢化物的 SAXS 参数

样品	质量分形维数 D_m	表面分形维数 D_s	回转半径 R_g/nm	
			$q < 0.016 \text{ \AA}^{-1}$	$0.016 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$
Ti-5Mo	2.3	1.3	20	5.9
Ti-10Mo	2.2	2.5	27	10
Ti-15Mo	2.7	2.9	22	5.5
Ti-25Mo	2.7	2.8	25	4.6
Ti-15Mo(已退火)	2.5	-	24	7.3

体的回转半径在 20—27 nm 之间。由于该特征尺寸是在较低的散射区得到的,表征的是体系中较大的散射体,因此可能是由氢化物的颗粒散射产生。若将散射体假设为球形粒子形状,可得到其直径为

$$d = 2\sqrt{5/3} R_g, \quad (3)$$

因此与表 1 中 R_g 在 20—27 nm 之间所对应的球形散射体的直径为 51—70 nm。在以前工作中由 XRD 得到的晶粒尺寸为 30—60 nm^[12],与本文得到的结果相比偏小。在 100 nm 的尺寸范围以内,XRD 法通过衍射线宽所反映的是小晶粒在与衍射矢量平行的晶面方向产生相干散射区域的厚度,而 SAXS 法是小晶粒本身不同部分或晶粒与其所在介质之间由电子密度反差所造成的散射效应所反映的尺度。在对粉末多晶材料测量时,两种方法所反映的都是多个晶粒相关尺寸的平均值。当粉末多晶材料的每个晶粒内部在纳米尺度内的电子密度差异明显小于它与介质的电子密度差异的情况下,SAXS 法所得到的散射体尺寸与我们常规所说的颗粒度更为符合,这里所说的晶粒既可以是小单晶,也可以是由若干具有取向差异的小单晶晶粒紧密结合形成的颗粒,甚至可以是非晶颗粒。而 XRD 法测量得到的厚度只对应于小单晶晶粒,因此其数值通常小于颗粒度。这与我

们观察到的结果是符合的。另外,XRD 法测量的衍射线宽化中还包含由微观应力引起的宽化,由此产生的误差也可能影响测试结果。

在 $0.016 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 散射区中散射体的回转半径在 10 nm 以下,在该散射区中,散射体的特征尺寸应该与氢化物晶粒中存在的亚结构有关。根据 Ti-Mo 合金氢化物结构的中子衍射与透射电镜分析,Ti-Mo 合金 δ 相氢化物中氢原子占据 fcc 晶格中的四面体间隙位置,并造成基体晶格的强烈变形,因此可形成大量的位错等亚结构组织^[12—15]。Thomson 等和 Long 等^[2,3]采用紫外小角 X 射线散射(ultra-small-angle X-ray scattering, USAXS)技术研究了单晶 Al 在塑性变形过程中位错的结构,他们发现,单晶 Al 的晶体学位置与散射矢量间的夹角对其 SAXS 强度存在较强的依赖关系,只有散射矢量垂直于活动滑移面时,才能将单晶 Al 中的位错引起的 SAXS 强度最大化,并且推导出单个位错、位错偶、位错墙所产生的 SAXS 强度分别与 q^{-2} , q^{-3} , q^{-4} 具有线性关系。这一结果是基于单晶材料中的位错散射得到的。而对于本研究中的 Ti-Mo 合金氢化物是多晶材料,各个晶粒中的晶面是随机排列的,因此各个滑移系统中的滑移面也是杂乱的。这样所得的 SAXS 强度必

定不能够完全反映出晶体中的位错数量,但可以肯定的是,这些杂乱排列的滑移面必定会有一部分垂直于散射矢量,这对于了解氢化物中位错类缺陷结构是有意义的。

由表 1 可知,经退火后的 Mo 含量 15at% 氢化物在整个散射区中都呈现质量分形,且散射体的特征尺寸较退火前略有增加。这是因为氢化物经退火后,其氢含量显著降低,由 fcc 结构的 δ 相氢化物转变为 bcc 结构的 β 相固溶体,从而造成位错类缺陷逐渐消失。因此散射区呈现的质量分形是与其较为理想的晶体结构相联系的。而在未退火的 Ti-Mo 合金氢化物中,三种 Mo 含量在 10at%—25at% 之间的氢化物,在此 Mo 含量变化区间内的不同 SAXS 曲线没有明显变化(见图 1),说明 Mo 含量对测定的 SAXS 强度没有显著影响。而且如表 1 所示三种氢化物都具有较为典型的表面分形,分形维数都接近 3。按照 Thomson 等的观点,该区中的散射体应该具有位错墙类的面缺陷组态。这类面缺陷会在晶粒内部形成亚晶界,从而在较大的散射区间引起小角散射。充氢后 Mo 含量为 15at% 与 25at% 氢化物样品的 TEM 观察也表明,样品中存在大量以位错网和层错形式存在的面缺陷^[12,13],与 SAXS 的分析结果基本一致。

如表 1 所示,与三种 Mo 含量在 10at%—25at% 之间的氢化物明显不同的是,Mo 含量 5at% 氢化物的表面分形维数为 1.3,按照表面分形维数的定义,已不属于表面分形范围。但从分形理论可知,分形维数介于 1 和 2 之间的结构应该是一维线性结构,相应的位错结构应当为单个位错或位错偶。因此 SAXS 测试表明,Mo 含量 5at% 氢化物与其他三种氢化物的差别主要体现在氢化物中存在的不同位错类缺陷结构上。Mo 含量 5at% 氢化物虽然与其他三种氢化物具有相同的 δ 相 fcc 晶体结构,但其原始合金的晶体结构却与其他三种氢化物不同,如图 3 的 XRD 谱线所示。Mo 含量在 10at%—25at% 之间的氢化物的原始合金都为 bcc 的 β 相结构,而 Mo 含量 5at% 氢化物原始合金却是以 hcp 的 α 相结构为主并包括部分 bcc 结构 β 相的两相合金(见图 3(a))。而在吸氢后都转变为具有相同的 δ 相 fcc 晶体结构(见图 3(b))。从图 3(b)可见,Mo 含量 5at% 氢化物的 XRD 谱线峰形明显要比其他三种氢化物的谱线峰形展宽得多,而且谱线峰型基本为反映微观缺陷的高斯峰型。Krivoglaz^[18] 在分析衍射峰宽化与微观缺陷的关系时指出,影响衍射线峰宽化的主要因素是晶体中

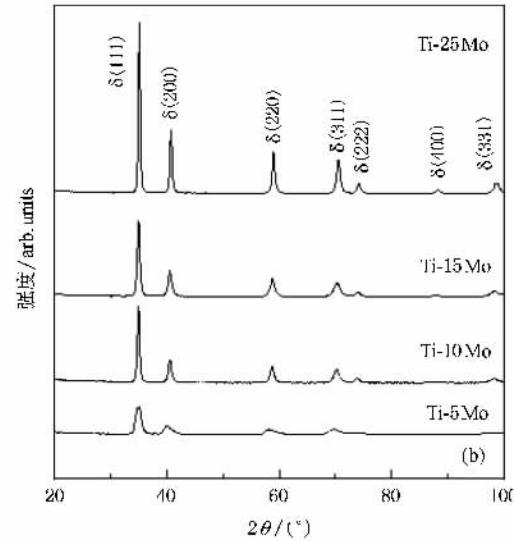
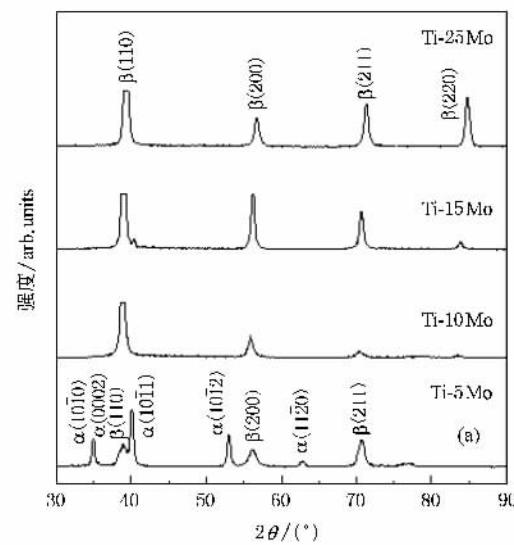


图 3 样品的 XRD 谱线 (a) 原始 Ti-Mo 合金 (b) Ti-Mo 合金氢化物

存在的直位错、位错墙、层错等微观缺陷。换言之,位错类缺陷的发展与变化是通过衍射线的峰型宽化反应出来的。由此可知,不同原始合金在转变为 δ 相氢化物的氢化过程中都要经历不同晶体结构间的相变,并会在晶格膨胀的相变过程中引入位错类缺陷结构。不同温度下 Ti-Mo 合金氢化物 XRD 分析表明^[15],Mo 含量为 10at% 以上的 β 相单相合金氢化物在形成 δ 相氢化物的过程中,会产生一个 bct 结构的 ϵ 过渡相,而在 Mo 含量为 5at% 的 α 相为主的双相合金中,则很难能观察到 ϵ 过渡相。另一方面,Mo 含量为 5at% 的合金中两相分别氢化形成的氢化物的点阵常数可能略有差异,从而使衍射峰叠加峰形展宽,而由此产生的微观缺陷也会与氢化相变造成

的微观缺陷不同。上述分析表明 Mo 含量 5at% 氢化物与其他三种氢化物的相变的生成相都是 δ 相, 但形成机理不同, 因而会造成引入的位错类缺陷结构的差别。而这一缺陷结构的差别除了体现在 XRD 谱线峰宽化的变化上, 也反映在 SAXS 强度的变化上, 并更为明确。在文献 [19] 的研究中也发现, 具有 $\alpha + \beta$ 两相的 Ti-Mo 合金经吸放氢循环后的氢化物颗粒强度较单一 β 相氢化后的颗粒强度高, 表明吸放氢过程中产生的内应力较小。这也说明这类两相 Ti-Mo 合金在吸放氢过程中产生的缺陷特征与单一 β 相氢化物不同, 从而也证实了 SAXS 所测定的氢化物缺陷结构结果是可靠的。

4. 结 论

对四种 Ti-Mo 合金氢化物及经退火后的 Mo 含量 15at% 氢化物进行的 SAXS 分析结果表明:

1. 合金氢化物散射体的分形维数反应氢化物的结构特征, 氢化物中的晶粒是产生质量分形的散射体, 而其内部的位错类亚结构是产生表面分形的散射体。

2. 经退火后的 Mo 含量 15at% 氢化物只有质量分形, 表明其较为理想的晶体结构, 而 Mo 含量为 5at% 的氢化物的表面分形维数对应于单个位错或位错偶类缺陷, 明显低于其他氢化物样品所具有的面位错缺陷特征的表面分形维数。

3. Mo 含量为 5at% 合金主要是 hcp 结构而其他合金是 bcc 结构, 但这两类合金氢化后都成为 fcc 结构的氢化物。据此, 认为 hcp 结构与 bcc 结构 Ti-Mo 合金在氢化时形成的氢化物结构相同但引入的位错缺陷特征不同。

感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室提供 SAXS 实验条件。

-
- [1] Guinier A ,Fournet G 1955 *Small-angle scattering of X-rays* (New York :Wiley Press)
 - [2] Long G G ,Levine L E 2005 *Acta . Cryst. A* **61** 557
 - [3] Long G G ,Levine L E ,Thomson R 2000 *J. Appl. Cryst.* **33** 456
 - [4] Dexter D L 1953 *Phys. Rev.* **90** 1007
 - [5] Heuser B J ,King J S ,Summerfield G C ,Boué F ,Epperson J E 1991 *Acta . Metall. Mater.* **39** 2815
 - [6] Heuser B J ,King J S 1997 *J. Alloys Compd.* **261** 225
 - [7] Heuser B J ,King J S ,Chen W C 1999 *J. Alloys Compd.* **292** 134
 - [8] Fultz B ,Witham C K ,Udovic T J 2002 *J. Alloys Comp.* **335** 165
 - [9] Gray E M 1988 *Materials Science Forum* **27-28** 433
 - [10] Kisi E H ,Wu E ,Kemali M 2002 *J. Alloys Compd.* **330-332** 202
 - [11] Makenas B J ,Birnbaum H K 1980 *Acta Metallurgica* **28** 979
 - [12] Yuan X Z ,Wu E ,Guo X M ,Wang S C 2006 *Acta Metall. Sin.* **42** 850 (in Chinese)[苑学众、吴尔冬、郭秀梅、王苏程 2006 金属学报 **42** 850]
 - [13] Yuan X Z 2006 *Dissertation* (Institute of Metal Research ,Chinese Academy of Sciences)(in Chinese)[苑学众 2006 学位论文(中国科学院金属研究所)]
 - [14] Wu E ,Yuan X Z ,Liu S ,Guo L P ,Sun K 2006 *J. Alloys Comp.* **424** 141
 - [15] Wu E ,Xu X ,Yuan X Z ,Guo X M ,Wang S C 2008 *J. Alloys Comp.* **458** 161
 - [16] Xia Q Z ,Chen B ,Zeng G Y ,Luo S H ,Dong H S ,Rong L X ,Dong B Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3273 (in Chinese)[夏庆中、陈波、曾贵玉、罗顺火、董海山、荣利霞、董宝中 2005 物理学报 **54** 3273]
 - [17] Schmidt P W 1991 *J. Appl. Cryst.* **24** 414
 - [18] Krivoglaz M A 1969 *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals* (New York :Plenum Press)
 - [19] Zhao Y 2002 *Dissertation* (Institute of Metal Research ,Chinese Academy of Sciences)(in Chinese)[赵越 2002 学位论文(中国科学院金属研究所)]

Microscopic defects in Ti-Mo alloy hydrides studied by small-angle X-ray scattering^{*}

Du Xiao-Ming^{1) 2)} Wu Er-Dong^{2) †} Dong Bao-Zhong³⁾ Wu Zhong-Hua³⁾ Yuan Xue-Zhong^{2) 4)}

1) School of Materials Science and Engineering ,Shenyang Ligong University ,Shenyang 110168 ,China)

2) Shenyang National Laboratory for Materials Science ,Institute of Metal Research ,Chinese Academy of Sciences ,Shenyang 110016 ,China)

3) Institute of High Energy Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100049 ,China)

4) School of Science ,Shenyang Jianzhu University ,Shenyang 110168 ,China)

(Received 14 December 2007 ; revised manuscript received 3 June 2008)

Abstract

In this work ,the microscopic defects in Ti-Mo alloy hydrides were studied by using small-angle X-ray scattering (SAXS) technique . The results show that the SAXS intensity measured for hydride of 5at% Mo alloy was lower than that of other hydrides in the high scattering angle range . The crystal grains and its internal sub-structures in the hydrides are the scatterers which cause SAXS . The sub-structures are induced by the large number of dislocations in the hydrides produced during hydrogenation . The crystal structure of Mo 5at% alloy is mainly hcp ,but that of the other alloys is bcc . The hydrides of all these alloys ,however ,have a fcc crystal structure . Therefore ,it is indicated that the Ti-Mo alloys with hcp and bcc crystal structures form the same hydride structure ,but induce different types of dislocation defects during hydrogenation .

Keywords :Ti-Mo alloy hydride , small-angle X-ray scattering , microscopic defects

PACC :6110 , 7210F , 7520E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371086).

† Corresponding author. E-mail :ewu@imr.ac.cn