

文章编号: 1007-4627(2005)01-0115-03

PdAgH_x 金属氢化物正电子湮没研究*

左 翼, 郑永男, 周冬梅, 杜恩鹏, 袁大庆, 段 晓, 朱升云

(中国原子能科学研究院, 北京 1024130)

摘 要: 在 77—295 K 温区和氢浓度 0—0.35 范围采用正电子湮没寿命测量方法研究了 Pd_{0.75}Ag_{0.25}H_x 氢化物合金. 充氢后正电子湮没寿命谱可以用两个寿命成分表征. 短寿命成分 τ_1 不随温度和氢浓度变化, 是自由正电子湮没寿命; 长寿命成分 τ_2 及其相对强度 I_2 不随温度变化, 但随氢浓度的增加分别增大和减小, τ_2 是氢气泡捕获的正电子湮没寿命, τ_2 增大和 I_2 减小说明随氢浓度增大氢聚集成气泡的尺度增大, 而浓度减小. 实验结果表明, 氢脆的微观机理是氢气泡致脆.

关键词: 金属氢化物 PdAgH_x; 氢气泡; 氢脆; 正电子湮没寿命

中图分类号: TL99

文献标识码: A

1 引言

氢能源是 21 世纪的重要能源. 氢能源系统是将自然界中取之不尽的氢转化为各种形式的能量. 氢能源具有经济、安全、洁净和不需电网任何时候与任何地方都能使用的方便灵活性等优点. 金属氢化物是一种新型的能源和氢输运材料, 它不仅可以作为贮氢材料和输送氢的载体, 还是一种电能、机械能、化学能和热能转换的功能材料, 有广泛的应用前景^[1]. 氢的贮存是氢能源开发和应用的关键, 因而了解贮存过程中氢在材料中的行为和提高材料贮氢效率是当前氢能源研究的热点课题. 在工程上, 氢脆及其微观机理是一个受到广泛关注的问题, 目前对氢脆微观机理有许多不同的解释, 需要实验验证. 这些研究都需要了解氢在材料中的行为及其引起的材料微观结构和宏观性能的变化. 金属氢化物研究具有重要的实用价值和理论意义. PdAg 是一种有潜力的能源材料, 也是一种重要的聚变堆材料. 本工作采用正电子湮没方法, 在 77—295 K 温区和氢浓度为 0—0.35 范围, 系统地研究了这种氢化物性能随温度和氢浓度的变化. 正电子湮没寿命方法从原子尺度研究材料的微结构, 对材料微结构十分敏感, 能够研究材料结构变化的最初阶段及发展过程, 得到材料宏观性能变化的微观机制^[2].

2 实验

Pd_{0.75}Ag_{0.25} 合金样品采用氩气保护下的溶解压锭法制备. 将纯度为 99.9% 的 Pd 粉和 Ag 粉按 3:1 重量比均匀混合溶解压锭, 由于银的熔点为 961 °C, 而 Pd 的熔点为 1 582 °C, 为防止 Ag 挥发丢失, 溶解压锭过程在加压氩气保护下进行. 溶解压锭过程反复 2 至 3 次, 以保证样品的均匀性. 然后将 Pd_{0.75}Ag_{0.25} 锭辗压成厚度为 1 mm 的薄片. Pd_{0.75}Ag_{0.25} 薄片在氩气保护下退火, 保证样品晶格的完整性, 消除辗压在样品中产生的缺陷. 实验样品大小为 10 mm × 10 mm × 1 mm.

待充氢的 Pd_{0.75}Ag_{0.25} 样品清洗后放入充氢系统. 充氢前首先将系统抽真空到 10⁻³ Pa, 然后充入 1 × 10⁵ Pa 的氢气, 待样品吸氢至一定浓度后取出. 样品吸氢使系统氢气压降低, 由氢气压变化和放入样品的重量可以确定充氢浓度 x , x 定义为氢原子数与样品原子数比. 4 组实验样品的氢浓度 x 分别为 0, 0.1, 0.2 和 0.35.

正电子湮没寿命测量采用快-快符合正电子湮没寿命谱仪. 谱仪的探测器由氟化钡闪烁体和 XP2020Q 光电倍增管组成. 采用 ⁶⁰Co 测量了谱仪的时间分辨, 实验测得的谱仪时间分辨为 210 ps.

收稿日期: 2004 - 08 - 31; 修改日期: 2004 - 10 - 26

* 基金项目: 中国核工业集团公司基金资助项目(4160205030103)

作者简介: 左 翼(1979—), 男(汉族), 天津人, 硕士研究生, 从事原子核物理与粒子物理的研究; E-mail: zuoyi@iris.ciae.ac.cn

实验测量中采用 ^{22}Na 正电子源,源强为 8×10^5 Bq. 测量时两块相同样品和源形成三明治夹心结构.

每组样品在 77—295 K 温度范围内 77, 150, 210 和 295 K 4 个温度点进行了正电子湮没寿命测量. 温度控制精度好于 ± 1 K, 每个寿命谱总计数为 10^6 .

实验测量的正电子湮没寿命谱用 LT 程序拟合^[3]. 除源成分外, 用两寿命成分拟合, 拟合参数为 τ_1 , τ_2 , $I_2(I_1 + I_2 = 1)$. 拟合优度好于 1.3.

3 结果和讨论

图 1 是 PdAgH_x 中正电子湮没短寿命成分 τ_1 随温度和氢浓度的变化, 图 2 是正电子湮没长寿命成分 τ_2 随温度和氢浓度的变化. 由图可见, 在未充氢的样品中只有一个短寿命成分 τ_1 , 样品充氢后有两个寿命, 除短寿命成分 τ_1 外, 出现一个长寿命成分 τ_2 . 在实验误差范围内, τ_1 不随温度和氢浓度变化, 这是正电子在 PdAgH_x 中的体寿命. 对所有 τ_1 求平均, 得到 $\tau_1 = 125.8(2.1)$ ps. 由图 3 可以看到, 长寿命成分 τ_2 基本不随温度变化, 而随氢浓度增加而变大, 其相对强度 I_2 同样不随温度变化, 但是随氢浓度增大而减小. 由于氢在晶体材料中的溶解度很小, 充的氢很容易在晶界等处析出, 形成氢气泡. τ_2 是氢气泡捕获的正电子湮没的寿命, 随氢浓度增加 τ_2 变大, 表明氢气泡尺度随氢浓度增加变大. 而 I_2 随氢浓度增大而减小, 表明充入的氢主要使氢原子聚团增大氢气泡的尺度、浓度随氢浓度增加变小. 我们充氢是在室温下进行的, 在室温时材料中的氢是很活泼的, 氢扩散和晶界析出等主要发生在这个时候, 氢气泡就是在这个时候形成的. 温度降低只能使氢的活动冻结, 不引起氢气泡尺度和浓度的变化, 所以长寿命成分 τ_2 及其相对强度 I_2 不随温度变化. 短寿命成分 τ_1 不随温度变化, 表明在 77 K 到室温的温度范围 PdAg 合金没有发生结构相变.

氢脆及其机理是一个受到广泛关注的问题. 氢脆微观机理有多种不同的观点, 先后提出了氢气泡引起氢脆的模型^[4]、固溶氢致脆模型^[5, 6]、氢复合体模型^[7]、应力诱发氢脆模型^[8]、氢弱化裂纹尖端的原子结合键、促进位错形核和裂纹同空位合并模型^[9]等. 我们的实验数据支持了氢气泡引起氢脆的微观机理.

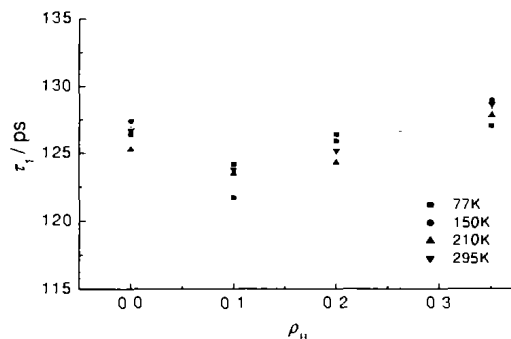


图 1 PdAgH_x 中正电子湮没寿命 τ_1 随温度和氢浓度的变化

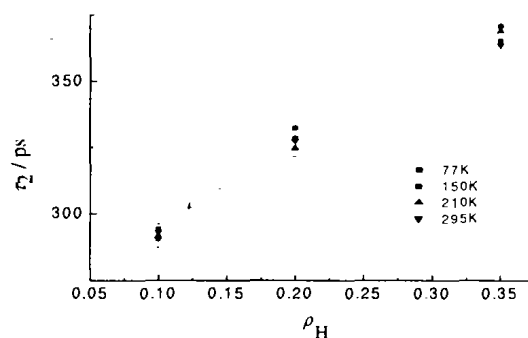


图 2 PdAgH_x 中正电子湮没寿命 τ_2 随温度和氢浓度的变化

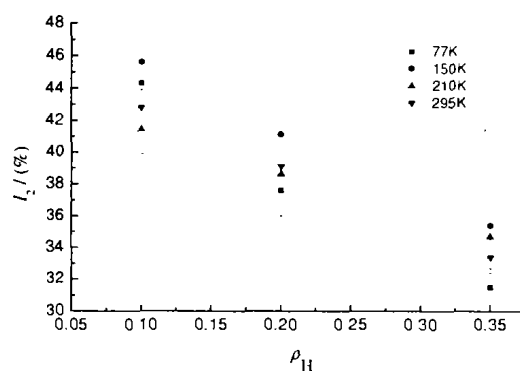


图 3 PdAgH_x 正电子湮没寿命成分 τ_2 的强度 I_2 随温度和氢浓度的变化

采用正电子湮没寿命测量方法在温度 77—295 K、氢浓度 0—0.35 范围研究了 $\text{Pd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{H}_x$ 氢化物合金. 短寿命成分 τ_1 是自由正电子湮没寿命, 不随温度和氢浓度变化, 表明 PdAg 合金没有发生结构相变. 长寿命成分 τ_2 是氢气泡捕获的正电子湮没寿命, τ_2 及其相对强度 I_2 随氢浓度增大分别增大和减小, 表明 τ_2 随氢浓度增大氢聚集成气泡的尺度增大而浓度减小. 实验结果有力地支持了氢气泡引起氢脆的微观机理.

参 考 文 献:

- [1] 胡子龙. 贮氢材料. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] Gainotti A, Ghezzi C, Manfredi M, *et al.* Nuovo Cimento, 1968, LVI B: 147.
- [3] Kansy J. Nucl Instr & Methods, 1996, A374: 235.
- [4] Scamans C M, Alani R, Swann P R. Corr Sci, 1976, 16: 443.
- [5] Alani R, Swann P R. Brit Corr, 1977, 12: 80.
- [6] Christodoulou L, Flower H M. Acta Met. 1980, 28: 481.
- [7] Viswanadham R K, Sun T S, Green A S. Met Trans, 1980, 11A: 85.
- [8] Ciaraldi S W, Nelson J L, Yeske R A. Hydrogen Effect in Metals, New York: ASM, 1980, 437.
- [9] Lynch S P. J Mater Sci, 1985, 20: 3 329.

Investigation of Metal Hydride PdAgH_x by Positron Annihilation *

ZUO Yi, ZHENG Yong-nan, ZHOU Dong-mei, DU En-peng, YUAN Da-qing,

DUAN Xiao, ZHU Sheng-yun

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The metal hydride PdAgH_x with a hydrogen concentration x ranging from 0 to 0.35 has been investigated by positron annihilation lifetime method in the temperature region between 77 K and 295 K. The measured lifetime spectra in metal hydride PdAgH_x are characterized by two lifetimes τ_1 and τ_2 . The short lifetime τ_1 is independent of both hydrogen concentration and temperature, which is ascribed to the annihilation lifetime of free positrons. The long lifetime τ_2 and its intensity I_2 do not change with temperature, while τ_2 increases and I_2 decreases with increasing of hydrogen concentration. τ_2 is attributed to the lifetime of positrons trapped at the hydrogen bubble. The increase of τ_2 indicates the growth of the hydrogen bubble, and the decrease of I_2 shows the reduction of the hydrogen bubble concentration. The experimental result shows a microscopic mechanism that the hydrogen bubble produced causes hydrogen embrittlement.

Key words: metal hydride PdAgH_x; hydrogen bubble; hydrogen embrittlement; positron annihilation lifetime