

# 27keV Ar<sup>+</sup>轰击 Mg-Ni共晶合金表面 引起的氢化效应增强

王震遐 潘冀生 章骥平 许浔江

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

朱京平 张慧明

(杭州大学中心实验室 杭州 310028)

**摘要** 研究发现 27keV Ar<sup>+</sup>轰击 Mg-Ni合金表面引起的氢化效应增强与束流剂量有关,建议用催化相表面变化模型来讨论由离子轰击引起的氢化增强现象.

**关键词** 氢化 离子轰击 表面拓扑

## 1 引言

某些中间金属化合物,由于具有可逆的储氢能力,作为一种有希望的能量载体物质,曾受到人们的重视.然而研究者大多致力于材料基体特性的分析,对其表面的作用注意甚少.实际上,对储氢材料而言,表面在其吸氢过程中是非常重要的.吸氢过程可分为相继发生的几个阶段:表面吸附氢分子 H<sub>2</sub>;氢分子分解为氢原子, H<sub>2</sub>→2H;氢原子从表面向材料内部扩散;氢化物形成以及在金属-氢化物界面处金属向氢化物转化.由此可见氢气首先与表面作用,因此表面状态,诸如表面元素偏析<sup>[1]</sup>和局域富集<sup>[2]</sup>等现象,都将对储氢动力学产生决定性的影响.

已知,荷能离子轰击可以对材料表面产生重大影响<sup>[3]</sup>.对储氢材料而言,应当特别重视由离子轰击引起的下述结果:(1)表面溅射和拓扑学变化.溅射和表面原子运动可形成原子尺寸的凹凸表面形貌,促进氢化反应活性的增强;(2)表面元素局域富集效应.由于择优溅射可造成不稳定的局域相<sup>[3,4]</sup>,促进表面组份元素富集,甚至产生新相,这种效应可能有利于促进氢化反应.镁基合金是一种广泛研究的充氢材料<sup>[5]</sup>,但其氢化机制至今仍然不太清楚.本文主要讨论 Mg-Ni合金表面的荷能离子处理,通过不同剂量离子束的轰击对表面拓扑、特别是对表面局域相的影响,来探索氢化过程的机制.

## 2 实验结果和讨论

用高纯元素按规定配比冶炼的 Mg-Ni 合金块材, 切割 3 片样胚 (直径 15mm, 厚 1mm),

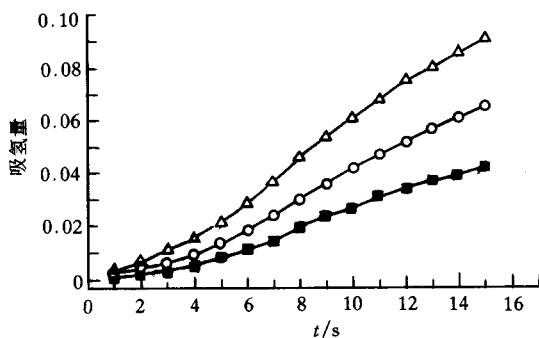


图 1 不同剂量 Ar 离子轰击 Mg-Ni 合金表面的氢化率和剂量的关系

■ 剂量为 0; ● 剂量为  $1 \times 10^{15}$  ions /  $\text{cm}^2$ ;  
▲ 剂量为  $1 \times 10^{17}$  ions /  $\text{cm}^2$ . 起始氢压  
3.2MPa, 温度 150℃.

经金相抛光和化学处理后, 给出相同平整表面. 样品用由电磁同位素分离器引出的 27keV Ar<sup>+</sup> 进行轰击, 靶室真空度为  $1.33 \times 10^4$  Pa. 在离子轰击过程中, 样品采用两次电子阻止措施. 束流用微电流积分器测定, 强度控制在  $30 \mu\text{Acm}^{-2}$  以下, 保证样品 (同时用液氮间接冷却) 在轰击过程中升温不超过 30℃. 3 片样品的轰击剂量分别为 0 (未轰击)、 $1 \times 10^{15}$  ions /  $\text{cm}^2$ 、 $1 \times 10^{17}$  ions /  $\text{cm}^2$ .

离子轰击之后, 样品均放在真空容器中, 然后在浙江大学材料系进行氢气反应实验, 结果见图 1 所示. 由图可以看出, 不同剂量离子轰击 (包括未轰击)

的 Mg-Ni 合金表面, 氢化效率显然不同, 且剂量加大氢化率也随之增强.

为了研究 Ar<sup>+</sup> 轰击的 Mg-Ni 合金表面影响其氢化反应的细节, 本文分别对各个样品的轰击表面用扫描电子显微镜 (SEM) 进行了观察, 图 2 给出了未轰击和各种剂量轰击样品表面的典型照像片.

由于 Mg-Ni 为共晶合金, 表面应由 Mg 富集和 Mg<sub>2</sub>Ni 富集两类微相区组成. 图 2(a) 为未轰击表面, 白色的 Mg<sub>2</sub>Ni 微相区和黑色的 Mg 微相区清晰可见. 未轰击样品表面的电子探针 (EPMA) 点分析证明了这一点 (表面黑色区为 Mg 富集, 白色区的 Mg / Ni 之比约为 2, 为 Mg<sub>2</sub>Ni 富集区). 已知荷能离子对共晶合金表面存在选择性溅射 (Mg 择优溅射)<sup>[6,7]</sup>, 因而 Mg<sub>2</sub>Ni 相区在离子轰击过程中形成了凸起的平台, 反之, Mg 相区则变为凹陷的深沟 (其中分布着一些可能是 Mg<sub>2</sub>Ni 或 Ni 的突起小颗粒). 图 2(b, c) 和 (d, e) 分别是轰击剂量  $Q_2 = 1 \times 10^{15}$  ions /  $\text{cm}^2$  和  $Q_3 = 1 \times 10^{17}$  ions /  $\text{cm}^2$  时表面形貌及其细节的放大. 应该指出的是, 当剂量达  $1 \times 10^{17}$  ions /  $\text{cm}^2$  时, 黑色区底部出现了一些裂缝, 这可能对氢化效率的增大起着重要的作用.

所有样品表面均存在 Mg<sub>2</sub>Ni 富集微相区, 在吸氢实验中自然存在这样的反应过程:  $\text{Mg}_2\text{Ni} + 2\text{H}_2 = \text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , 对氢化起促进作用. 但是, 吸氢实验结果表明, Ar<sup>+</sup> 轰击的样品比未轰击的样品氢化率有所增大, 而且轰击剂量增大时氢化率也有提高. 显然, 解释这种现象不能单纯地讨论 Mg<sub>2</sub>Ni 相的促进作用, 同时还必须考虑到 27keV Ar<sup>+</sup> 轰击, 包括轰击剂量大小, 给 Mg<sub>2</sub>Ni 相外表面所带来的影响.

为了定性解释 Mg-Ni 合金的氢化率增强与轰击离子剂量的关联, 在图 3 中给出了一个表面 Mg<sub>2</sub>Ni 相氢化动力学模型. 实际上图 3 相当于共晶合金 Mg-Ni 的表面微结构图, 包

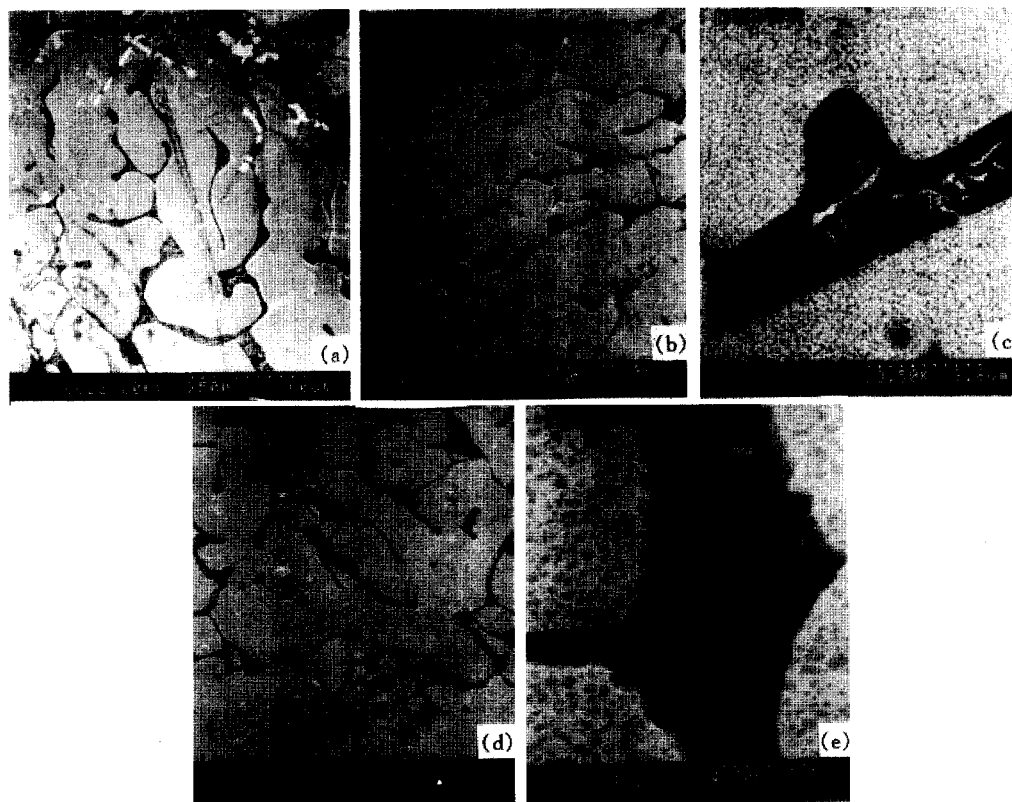


图 2 不同剂量 Ar 离子轰击 Mg-Ni 合金表面的形貌特征

(a)  $Q_1 = 0$ ; (b)  $Q_2 = 1 \times 10^{15}$  ions / cm<sup>2</sup>; (c) 图(b)的放大; (d)  $Q_3 = 1 \times 10^{17}$  ions / cm<sup>2</sup>;  
(e) 图(d)的放大.

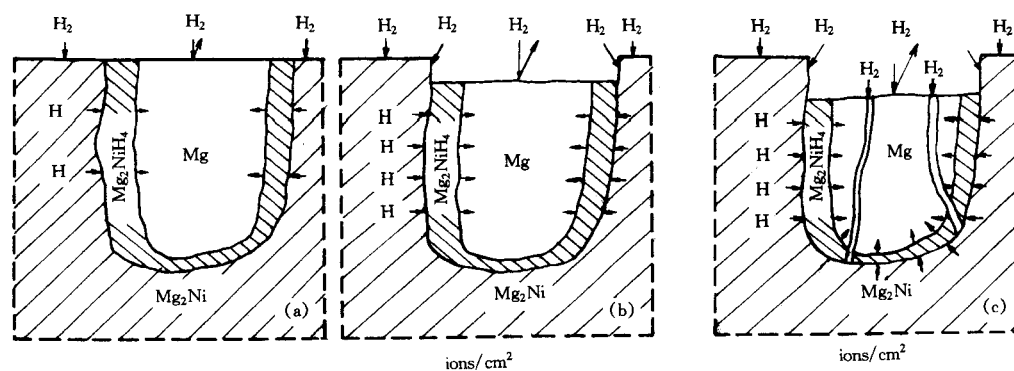


图 3 Mg-Ni 合金表面的氢化动力学模型

(a) 未经离子轰击的表面; (b) Ar<sup>+</sup>轰击(剂量为  $1 \times 10^{15}$  ions / cm<sup>2</sup>)后的表面;  
(c) 轰击剂量为  $1 \times 10^{17}$  ions / cm<sup>2</sup>时的表面.

括 Mg 和 Mg<sub>2</sub>Ni 两类微相区. 不管是离子轰击还是未轰击的表面, Mg<sub>2</sub>Ni 相区的外表面在氢化实验中都将完成下列过程: 吸氢(H<sub>2</sub>), 把 H<sub>2</sub> 分解为氢原子(H)并扩散, 在 Mg<sub>2</sub>Ni / Mg

界面形成三元合金  $Mg_2NiH_4$ 。虽然在未轰击表面和不同剂量的离子轰击表面,上述氢化过程都是相同的。但是从图 3 可以看出,这些表面的形貌却存在着差异。在未轰击的表面上,各微相区外表面处于同一平面(见图 3(a))。而在轰击表面,由于选择性溅射而引起的凹凸程度却因轰击离子的剂量大小而变化。 $Mg-Ni$ 合金表面的吸氢作用,发生在 $Mg_2Ni$ 微相区外表面。当轰击离子剂量为  $1 \times 10^{15}$  ions /  $cm^2$ 时, $Mg_2Ni$ 微相区相对凸起(见图 3(b)),比未轰击时其外表面有所增大(增加的部分为平台周围的侧面积),从而增强了氢化率。当轰击离子达  $1 \times 10^{17}$  ions /  $cm^2$ 时, $Mg_2Ni$ 微相区凸起更明显(见图 3(c)),周围的侧面积有更大的增加,因而使其氢化率比前者又有增强。另外,由于在  $Mg$  富集微相区此时产生了一些裂缝(见图 2(e)),其深度直抵相邻的  $Mg_2Ni$  相区边界。实际上这些裂缝的存在使  $Mg_2Ni$  微相区的外表进一步增大,因而氢化率也应更强。正如实验结果所给出的(图 1)那样。

### 3 结论

由上述讨论可见, $Ar^+$ 轰击可以提高  $Mg-Ni$ 合金的氢化率,其作用机制是通过选择性溅射增大了  $Mg_2Ni$  微相区外表面面积,当轰击剂量增大到一定程度时,在  $Mg$  微相区产生深陷的裂缝,促使  $Mg_2Ni$  微相区外表面面积更加增大。因而更加提高了  $Mg-Ni$ 合金的氢化率。

作者感谢浙江大学材料科学系陈长聘教授和刘宾鸿博士在氢化实验中所给予的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] Lam N Q, Nguyen T, Leaf G K et al. Nucl. Instr. Meth., 1988, **B31**(3): 415—424
- [2] Wang Zhenxia, Pan Jisheng, Zhang Jiping et al. Nucl. Instr. Meth., 1993, **B74**(3):380—384
- [3] Yacouit A M, Lam N Q. Nucl. Instr. Meth., 1992, **B71**(2):148—154
- [4] Wang Zhenxia, Pan Jisheng, Zhang Jiping et al. Phys. Lett., 1993, **A177**(3):275—278
- [5] Karty A, Grunzweig-Genossar J, Rudman P S. J. Appl. Phys., 1979, **50**(11):7200—7207
- [6] Wang Zhenxia, Li Xinnian, Wang Chuashan. J. Mater Sci. Lett., 1995, **14**:892—894
- [7] Behrisch(ed) R, Sputtering by Particle Bombardment, Vol. II, (Springer, Heidelberg, 1983)

## Enhanced-Hydrogenation of Bombarded Surface of Mg-Ni Eutectic Alloy

Wang Zhenxia    Pan Jisheng    Zhang Jiping    Xu Xunjiang

*(Shanghai Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)*

Zhu Jingping    Zhang Huiming

*(Central Laboratory, Hangzhou University, Hangzhou 310028)*

**Abstract** Hydrogenated effect of the Mg-Ni alloy surface caused by 27keV Ar<sup>+</sup> ions bombardment has been studied. The enhancement of hydrogenated effect depends on fluence. A model of change-surface of catalyzed-phase due to ion bombardment is proposed to describe this phenomenon of hydrogenated enhancement in the present work.

**Key words** hydrogenation, ion bombardment, surface topography