# Mg-Ti 二元系合金的研究进展

杜晓明<sup>1</sup>, 吴尔冬<sup>2</sup>, 郭广思<sup>1</sup>

(1. 沈阳理工大学,辽宁 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, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要:对近年来 Mg-Ti 二元合金的研究开发概况、制备技术、结构与性能等方面进行了系统阐述。介绍了采用机械 合金化法、物理气相沉积法、高压合成法以及放电等离子烧结等方法获得的亚稳态 Mg-Ti 二元合金,分析了不同制备 技术对 Mg-Ti 二元合金的结构演变、储氢性能、氢致光变特性和力学性能的主要影响因素,并对 Mg-Ti 二元合金研究 中存在的问题以及今后的发展方向进行了探讨与展望。

关键词: Mg-Ti 二元合金; 机械合金化; 物理气相沉积; 储氢性能 中图法分类号: TF123.7 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2009)06-1124-05

镁合金具有高的比强度、比刚度、储氢量大,且 还具备低密度等特点。作为结构材料,在航空航天、 汽车工业中得到广泛应用;作为功能材料,在氢气的 存储、电子器件、电极材料等方面应用较多。然而, 由于镁合金抗腐蚀性很差,以及耐热性差,在温度超 过 100 ℃后,一般镁合金的强度和抗蠕变性能都大幅 度下降,使其应用受到限制。另外在镁合金的储氢研 究中发现,镁系合金存在吸放氢温度高、反应动力学 性能差等缺点,难以应用。因此,为了改善镁合金的 抗腐蚀性、耐热性以及储氢性能,近年来,通过形成 新的合金和新的结构来改善镁的性能成为许多学者研 究焦点,例如采用不同方法在 Mg 中加入抗腐蚀性、 耐热性以及储氢活化性能优良的 Ti,制备出 Mg-Ti 二 元合金<sup>[1]</sup>。

## 1 Mg-Ti 合金的制备方法

要想实现 Mg 和 Ti 的合金化,往往受到两方面的 限制,其一是 Mg 在 Ti 晶格中或 Ti 在 Mg 晶格中的固 溶度极小,研究表明,常规条件(500℃)下, Mg 在 Ti 中的固溶度仅为 0.3at%,而 Ti 在 Mg 中的固溶度仅 为 0.1at%。其二是 Mg 的沸点低于 Ti 的熔点。因此, 传统制备方法不可能制备出 Mg-Ti 合金。国内外报道 的 Mg 和 Ti 的合金化方法归纳起来主要有以下 4 种。

#### 1.1 机械合金化法

机械合金化 (Mechanical Alloying, 简称 MA) 是 一种非平衡态下的粉末固态合金化方法。它是利用球 磨技术, 使不同成分的粉末在球磨桶中被磨球碰撞, 发生塑性变形并冷焊合, 形成复合粉, 经进一步球磨, 促进不同成分之间发生扩散和固态反应, 在原子量级 水平上实现合金化, 形成合金粉。从 20 世纪 80 年代 初, 机械合金化作为制备亚稳平衡相的有效方法引起 人们的极大关注。其中, 利用机械合金化诱导固溶度 扩展是研究的重点之一。机械合金化可以大大提高第 2 种成分在母相中的固溶度, 形成过饱和固溶体。如 Mg 在 Ti 中的平衡固溶度为 0.3at%。利用机械合金化 可以将固溶度扩展到 6at%。

Zhou 等<sup>[2]</sup>对纯 Mg 粉和纯 Ti 粉分别预球磨一定时 间后,再将其混合球磨,得到了 Mg 在 Ti 中的最大固 溶度为 3.6at%的过饱和固溶体合金。并且指出,降低 球磨温度, Mg 在 Ti 中的固溶度呈下降趋势。Sun 等<sup>[3]</sup> 采用机械合金化法制备了 Ti-xMg(x=4, 9, 12, 15, 21, 24, at%)系列化合金,结果表明,在球磨过程中的晶粒 细化所产生的晶界的增加是 Mg 在 Ti 中实现扩展固溶 的重要条件, Mg 原子最初是溶解在 hcp 结构 Ti 的晶 界,随着晶粒细化到几个纳米,Mg 原子扩散进入 Ti 晶粒中,实现扩展式固溶。Liang 等<sup>[4,5]</sup>采用高能球磨 机制备了 Mg-Ti 二元合金, Ti 在 Mg 晶格中的最大扩 展固溶度为 12.5at%,并指出该固溶体合金在 250 ℃ 以下可达到稳定态,而在350 ℃时开始分解成钛和镁 粉。Kalisvaart 等<sup>[6]</sup>分别采用高能和低能球磨法制备了 Mg-Ti二元合金,指出球磨过程控制剂(PCA)对 Mg-Ti 二元合金的获得具有决定性作用,以硬脂酸为球磨过

收稿日期: 2008-10-22

基金项目: 沈阳理工大学博士启动基金 (200803)

作者简介: 杜晓明, 男, 1976年生, 博士, 副教授, 沈阳理工大学材料学院, 辽宁 沈阳 110168, E-mail: du511@163.com

程控制剂可获得 Mg-Ti 二元合金,而以石墨为球磨过 程控制剂则无法获得 Mg-Ti 二元合金。而 Wilks<sup>[7]</sup>在 球磨过程中强调球磨气氛一定要"洁净"并且不使用 球磨过程控制剂,他认为只有这样才能显著提高 Mg 在 Ti 中的固溶度,通过使用高纯氩气作保护气氛且不 使用球磨过程控制剂获得的 Mg-Ti 二元合金中 Mg 的 最大固溶度为 16.7at%。Rousselot<sup>[8]</sup>使用高能球磨的方 法获得的 Mg 在 Ti 中的固溶度最大的 Mg-Ti 二元合 金,其最大固溶度为 50at%。

由于不同研究者所采用的球磨工艺参数及球磨环 境(如球磨气氛和球磨过程控制剂)不同,可能导致 Mg 在 Ti 中的固溶度不同。但是,以上研究者所得到 的一个共同结果是,机械合金化可实现 Mg 在 Ti 中的 扩展式固溶。目前,学术界对使用机械合金化法制备 过饱和固溶体的机制看法不一,多数学者认为,机械 合金化会诱导第二相在母相中的固溶度扩展是其实现 扩展式固溶的主要机制。

#### 1.2 物理气相沉积法

物理气沉积(Physical Vapor Deposition,简称 PVD) 法是一种非平衡凝固方法,通过物理方法如直接加热 或者用离子束、电子束、等离子体等能量束来激发固 体,使之蒸发,蒸发的物质以原子或分子状态,或直 接在基板上沉积或与反应性气体相互作用,并且在基 板上沉积。在 Mg-Ti 合金的制备进展中,国外学者应 用的物理气相沉积法主要有电子束沉积、离子束沉积、 磁控溅射和气相淬火工艺等方法。

Vermeulen<sup>[9]</sup>采用电子束沉积技术将纯 Mg 粉和纯 Ti 粉沉积在石英管上获得了厚 200 nm 的 Mg<sub>v</sub>Ti<sub>1-v</sub> (0.50≤y≤0.95) 薄膜, XRD 测定结果表明, 通过电 子束沉积得到的是单相合金。而 Richardon 等<sup>[10]</sup>采用 磁控溅射技术制备的 Mg-Ti 合金薄膜经 XRD 测定为 非晶结构,并且没有形成等计量化合物。Farangis等<sup>[11]</sup> 采用同样的制备方法得到了 Mg-Ti 合金薄膜, 对 Mg0.73Ti0.27 和 Mg0.84Ti0.16 合金薄膜采用扩展式 X 射线 吸收精修结构(EXAFS)方法,测定的结果表明也没 有形成合金。Ward<sup>[12,13]</sup>采用气相淬火工艺把 Ti 和 Mg 的蒸气混合在一起,再使过饱和的 Ti-Mg 固溶体冷凝 到金属载体上。X 射线晶格参数数据表明,在固溶体 内能够保持含有 43.8at%的 Mg。Garces 等[14]采用物理 气相沉积法获得了 Mg-6.4at%Ti 合金, X 射测定数据 表明,该合金具有单一的固溶体相,钛原子固溶到镁 晶格中导致镁晶格压缩。

从以上研究结果可看出,采用不同的物理气相沉 积方法,制备的 Mg-Ti 合金薄膜结构也不同,这可能 与沉积基底、沉积温度、沉积过程金属与高能粒子的 作用等因素有关。另外,这也为制备晶化和非晶结构的 Mg-Ti 二元合金提供了备选方法。

### 1.3 烧结技术

目前应用于 Mg-Ti 合金制备中的烧结技术主要是 "放电等离子烧结" (Spark Plasma Sintering, 简称 SPS),其主要特点是利用体加热和表面活化,实现材 料的超快速致密化烧结。Ding 等<sup>[15]</sup>采用 SPS 技术,在 560、540、580、600 ℃和 30 MPa 的烧结条件下制备 了7种不同成分配比(Mg90Ti10、Mg80Ti20、Mg70Ti30、 Mg<sub>60</sub>Ti<sub>40</sub>、Mg<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>、Mg<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub>、Mg<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub>)的Ti-Mg 系功能梯度材料(FGM)。研究结果表明, Ti含量在 75%以下且烧结温度为 560 ℃可得到最致密的烧结产 物。经 XRD 物相分析表明,烧结产物为α-Ti 和 Mg 的机械混合物,没有形成任何新相。邓继承等人[16]采 用真空热压烧结方法在 625 ℃下制备了 Ti-Mg 系复 合材料,对不同配比的各中间层进行 XRD 物相检测 表明,它们的物相组成也是α-Ti和 Mg相。没有形成 新相。但从背散射电子像分析认为, 部分小颗粒的金 属 Ti 和金属 Mg 发生固溶反应,边界已经不清晰。

## 1.4 高压合成法

Kyoa 等<sup>[17]</sup>利用 MgH<sub>2</sub>和 TiH<sub>1.9</sub>在高压釜中在 873 K,8 GPa 的氢气压下合成了一种新型的 Mg<sub>7</sub>TiH<sub>x</sub> 三元 化合物。通过 SEM 和 EDS 分析发现,部分 Ti 原子占 据了 Mg 晶格中 Mg 原子的位置,形成了有序相。该 化合物结构是面心立方结构 (*a*=0.47658 nm),接近 于 TiH<sub>1.9</sub>的结构 (*a*=0.4448 nm)。然而在 XRD 测定 中出现了超结构反射峰,表明 Ti 置换 Mg 后形成的结 构是长程有序,且 Ti 和 Mg 存在 Mg<sub>7</sub>Ti 的原子关系。 对 Mg<sub>7</sub>TiH<sub>x</sub> 三元化合物在 605 K 下进行脱氢试验,其 储氢质量分数为 5.5%,且在脱氢后没有发现 Mg<sub>7</sub>Ti 二元合金,表明 Mg<sub>7</sub>TiH<sub>x</sub>与其它复杂氢化物的形成条 件类似,必须在氢气氛下形成。

Choi 等<sup>[18]</sup>采用高能高压(HEHP)机械球磨法以 MgH<sub>2</sub>和TiH<sub>1.92</sub>为原料在13.8 MPa 氢气氛中制备了纳 米结构的 Mg-Ti-H 化合物,在球磨12h后,经XRD 分析,发现仅出现了晶粒的细化,甚至出现了非晶, 并没有观察到新相。随后对球磨产物进行加热脱氢, Mg-Ti-H 化合物的储氢质量分数为 5.91%,且脱氢后 的产物为 Mg 和 TiH<sub>2</sub>,脱氢温度仅为144 ℃,远低于 MgH<sub>2</sub>的脱氢温度(300 ℃以上)。这种方法实际上是 机械合金化法的一个特例。

# 2 Mg-Ti 合金的结构及性能

#### 2.1 Mg-Ti 合金的结构

由于 Mg-Ti 合金是在非平衡条件下制备的亚稳态

新型合金,其晶体学结构受制备方法和工艺条件的影 响较大,因此,目前国外多数研究者得到的结构主要 有密排六方(hcp)、面心立方(fcc)和体心立方(bcc) 结构。

Vermeulen 等<sup>[9,19]</sup>比较了电子束沉积和磁控溅射 2 种技术制备的 Mg<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub> (0.50≤y≤1.0) 合金薄膜的晶 体结构。XRD 测定结果表明,这2种方法得到的 Mg-Ti 合金薄膜都是Ti 原子固溶于Mg 晶格中的密排六方 (hcp)结构。其特征峰(002)的位置(20)由纯镁的 34.4° 和纯钛的 38.4°移到了 35.4°。并且随着晶格中 Ti 含量 的增加,(002)峰向右移动,这是由于较小的 Ti 原子固 溶于 Mg 晶格中, 使镁晶格不断地受到压缩。这 2 种 方法制备的Mg-Ti合金薄膜的区别是特征峰(002)的强 度和线宽不同。这主要是电子束沉积和磁控溅射的试 验条件的差别,电子束沉积得到的 Mg-Ti 合金薄膜的 晶粒尺寸为 52 nm, 而磁控溅射得到的 Mg-Ti 合金薄 膜的晶粒尺寸为 28 nm。Borsa 等<sup>[20]</sup>对磁控溅 射制备 的 Mg<sub>v</sub>Ti<sub>1-v</sub> (0.55 ≤ y ≤ 0.95) 合金薄膜的 XRD 分析表 明,该合金薄膜的特征峰(002)的位置与 Vermeulen 确 定的相同, Borsa 等认为该合金是在六方的 Mg 和 Ti 的基础上形成的一种随机合金。然而, de Boer 等<sup>[21]</sup> 对该合金计算的形成焓大于 30 kJ/g。因此 Borsa 等认 为该合金实际是一种 Mg 和 Ti 的连续交替混合物。但 经过 TEM 测定该合金也具有 hcp 结构。Sun 等<sup>[3]</sup>对机 械合金化法制备的 Ti-xMg(x=4, 9, 12, 15, 21, 24, at%) 系列化合金的 XRD 分析表明, Ti-xMg 合金具有 hcp 结构,且随着 Mg 在 Ti 中固溶度的增加,晶格参数 c 显著增大,而 a 却变化不明显。Liang 等<sup>[4,5]</sup>研究了高 能球磨法制备的 Mg-Ti 二元合金的晶格参数与球磨时 间、Ti 含量的关系,发现随球磨时间的增加,晶格参 数 c 和 a 都在下降。且对于不同的 Ti 含量,达到稳定 c/a 值的时间也不同。对于 Mg-10at%Ti, 球磨 15 h 后, c/a 值由最初的 Mg 晶格的 1.624 下降到 1.618。而对 于 Mg-20at%Ti, 球磨 12 h 后, c/a 值由 1.624 下降到 1.612.

Kalisvaart 等<sup>[6]</sup>采用高能球磨的方法分别以石墨和 硬脂酸为球磨过程控制剂研究了 Mg-Ti 合金的结构演 变过程。结果表明。以硬脂酸为球磨过程控制剂可获 得面心立方结构(fcc)的 Mg-Ti 二元合金,晶格参数 为 0.44 nm。Kalisvaart 同时也指出,添加少量面心立 方结构的元素对形成 fcc 结构的 Mg-Ti 合金具有重要 作用。他在 Mg-Ti 二元合金中添加少量的 Ni 得到了 2 种 fcc 结构的新相,其晶格参数分别为 0.44 和 0.425 nm。Hida 等<sup>[22]</sup>对机械合金化法制备的不同 Mg 含量的 Mg-Ti 二元合金的结构特性研究表明,在 Mg-Ti 二元 合金中, hcp、fcc 和 bcc 3 种结构都有存在的可能性, 主要与合金中的 Mg 含量和制备工艺条件有关。Mg 在合金中的含量为 30 at%时合金保持 hcp 结构的固溶 度极限。Mg在合金中的含量为 40at%~60at%时, Mg-Ti 合金的结构转变为 bcc 结构。这是由于随着球磨过 程的进行, Ti 和 Mg 颗粒细化到纳米尺度, 同时在纳 米晶粒中存在大量的应变,会诱导机械化学现象的发 生,导致合金结构由 hcp 向 fcc 或 bcc 结构转变。对于 Mg 含量为 50at%的 Mg-Ti 合金, XRD 测定结果为 bcc 结构, 晶格参数为 0.344 nm, 而采用 TEM 法的 SAD (selected area diffraction pattern) 技术确定的是 bcc 和 fcc 结构共存, 晶格参数分别为 0.344 nm 和 0.426 nm。 这 2 种结构的共存实际上表明球磨过程中晶粒尺寸和 形变是不均匀的。Asano 等<sup>[23]</sup>为了制备出具有 bcc 结 构的 Mg96Li4Ti100 合金, 他们首先采用熔炼法制备了 bcc 结构的 Mg-Li 合金, 然后将 Ti 粉与 Mg-Li 合金进 行球磨获得了有 bcc 结构的 Mg-Ti 合金。添加 Li 元素, 一方面可以使 hcp 的 Mg 转变为 bcc 结构的 Mg-Li 合 金,当 Mg 固溶于 Ti 晶格中后,可获得 bcc 结构的 Mg96Li4Ti100 合金; 另一方面, 添加 Li 元素, 可使 Mg 更加容易变形,进而缩短球磨时间。

除上述 3 种结构外,部分研究人员使用前述方法 制备的 Mg-Ti 合金中也发现了非晶相。这主要与具体 的制备工艺参数有关。

## 2.2 Mg-Ti 合金的性能

Mg-Ti 合金作为一种新型合金,其众多的性能和 特点尚未被认识,目前多数研究者广泛关注的主要是 其储氢性能和光电性能。

Liang 等<sup>[4,5]</sup>将高能球磨法制备的 Mg-Ti 二元合金 在 290 ℃,1 MPa 的氡压下活化,最大储氡质量可达 到 6at% (质量分数,下同)以上,并可获得较好的放 氢平台压力(0.1 MPa 左右)。Kalisvaart 等<sup>[6]</sup>对高能 球磨和低能球磨法制备的 Mg-Ti 二元合金采用电化学 法测定的储氢容量仅为 1.7%。Vermeulen 等<sup>[9,19]</sup>研究 了电子束沉积和磁控溅射制备的 Mg<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub> (0.50≤y≤ 1.0) 合金薄膜的电化学储氢性能,他们发现 Mg<sub>v</sub>Ti<sub>1-v</sub> 合金薄膜的储氢量与 Mg 的含量有关,当对纯镁进行 电化学储氢时,储氢量很小,仅为 0.85%,主要原因 是在 Mg 的表面形成了 MgH2 层, 它阻碍了氢的进一 步扩散。而当加入金属 Ti 时,可形成 TiH<sub>2</sub>,有利于氢 的进一步扩散。这是由于氢化物的晶体结构的变化显 著改变了氢的输运特性。Mg80Ti20 合金薄膜具有最好 的储氢性能,其储氢量在 5.3%以上。Rousselot 等<sup>[8]</sup> 对机械合金化法制备的 Mg50Ti50 的电化学储氢特性 研究结果表明,对于球磨过程不添加金属 Pd 的

Mg<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> 合金粉末,其电化学储氢活性很低,储氢量 在 0.04%以下。而添加金属 Pd 后,其电化学储氢活性 显著提高,经过 3 个充/放电循环后,其储氢量可达到 在 1.46%以上。

Mg-Ti 二元合金除具有可观的储氢量外, 在吸氢 后形成的金属氢化物也具有氢致光变特性,即金属吸 氢后,由金属态对光具有反射作用转变为黑体态的吸 收或透射作用。这一重要发现对于研究太阳能的收集、 存储和各种波长光的过滤具有重要作用。Borsa 等和 Baldi 等<sup>[20,24,25]</sup>对磁控溅射制备的 Mg<sub>v</sub>Ti<sub>1-v</sub> (y=0.7, 0.8, 0.9) 合金薄膜氢化后的光变特性进行了研究。结果表 明, Mg, Ti1, 合金薄膜吸氢后具有极强的光转换特性, 且通过改变合金成分和薄膜厚度可以调节光转换特 性。在最佳成分和薄膜厚度条件下,吸氢后的合金薄 膜可吸收 87%的太阳辐射,而在金属态下只能吸收 32%的太阳辐射。这可显著提高对太阳能的吸收效率。 此外, Mg-Ti-H 薄膜具有很低的热发射率, 在 123℃ 下仅有10%的黑体辐射被发射掉。这些特性可以与先 进的日光涂层,如陶瓷-金属复合材料相媲美。然而 Mg-Ti-H 薄膜最大的优点是其对光具有"开关"转变 特性。利用这些特性,可以将 Mg-Ti-H 薄膜应用于太 阳能收集器的开关智能涂层上。此外,由于 Mg-Ti-H 薄膜具有在反射态与吸收态间的转换速度快,在氡气 传感器的应用上也前景广阔。Borsa 等<sup>[20]</sup>也研究了 Mg-Ti-H 薄膜的电学特征,测定 Mg-Ti 薄膜的电阻为 50~100 μΩ·cm, 而充氢后, Mg-Ti-H 薄膜的电阻较充 氢前提高了5倍之多。这表明充氢后的 Mg-Ti 薄膜中 的自由载流子的数量显著下降。基于 Mg-Ti-H 薄膜这 一特性,可将其作为优良的半导体材料应用于电子器 件上。而且通过调节薄膜中氡含量,可对薄膜的电阻 值实现调控。

在力学性能方面, Ward 等<sup>[12]</sup>研究了基底沉积温 度、Mg 含量、等温等时热退火温度以及退火环境对 Mg-Ti 薄膜显微硬度的影响。发现对于 Mg 含量在 4%~ 15%时,薄膜的硬度随退火温度的升高而增加,以 Mg 含量为 4%时薄膜的硬度增加最为显著,在 600 ℃时 维氏硬度值可达到 6500 MPa。而当 Mg 含量在 21%~ 27%范围时,薄膜的硬度先降低后升高。因此,Ward 等<sup>[12]</sup>认为 Mg-Ti 合金薄膜硬度的变化主要是由于 Mg 的存在引起的。另外,对 Mg 含量为 4%的 Mg-Ti 合金 在空气中热压、在空气中退火后的显微硬度随退火时 间增加而增加,而在真空中热压、在空气中退火后的 显微硬度几乎没有变化,但在真空中退火后的显微硬 度呈现下降趋势。

在对硬度与强度关系的研究中发现,对于在 500~

600 ℃热压强化后, Mg 含量在 4%~9%的 Mg-Ti 合金的抗拉强度在 900~1100 MPa 之间,这一数值相当于三元钛合金的强度值,由于 Ti-9Mg 合金的密度要比纯钛的密度值低 12%,因此这种合金实际上具有很高的比强度,与 Ti-6Al-4V 合金的比强度相当。

在钛中添加镁可降低钛合金的密度,Ward 等<sup>[12]</sup> 对 Mg 含量为 7%和 20%的 Ti-Mg 合金薄膜的密度变 化研究发现,Ti-Mg 合金薄膜的密度较纯钛的降低了 12%~18%。几乎接近于添加 1%的 Mg,较钛合金的密 度降低 1%。这对于提高钛合金的比强度具有重要的 意义。张联盟等人<sup>[15,16,26]</sup>采用 SPS 方法制备的 Ti-Mg 系密度梯度功能材料是一种有着广泛用途的复合材 料,这种变密度梯度材料在动态高压技术中可以获得 超高压和超高速。材料的密度沿厚度方向从 3.416 g/cm<sup>3</sup>连续地过渡到 1.74 g/cm<sup>3</sup>。对 Ti-Mg 系密度梯度 功能材料的力学性能测定结果表明,在 Mg 中加入高 强度、高熔点、高弹性模量的 Ti,显著提高了材料的 抗拉强度、弹性模量和显微硬度,且它们随 Ti 含量的 增加而增加。这一结果与 Ward 等的研究结果一致。

# 3 Mg-Ti 合金的应用前景

从前述的 Mg-Ti 合金的结构和性能的分析中可 知, Mg-Ti 合金在物理性能、力学性能和电化学储氢 性能方面都较 Mg 和 Ti 有了较大的提升,与目前已发 展的稀土金属系(*AB*<sub>5</sub>型)、钛系(*AB* 型)、锆系(*AB*<sub>2</sub>型) 储氢合金相比, Mg-Ti 合金的储氢容量可达到到 5%以 上,有望实现国际能源机构(IEA)确定的未来新型 储氢材料的标准(储氢容量大于 5%)的目标。可作为 轻质、高效、大容量储氢介质的候选材料,因此在二 次电池、电动汽车、空调、热泵、制冷、氢气提纯、 燃料电池催化剂等许多方面将会得到广泛应用。而且 Mg-Ti 合金同时也具备了氢致光变特性,可应用于太 阳能收集器的开关智能涂层和氢气传感器方面。

## 4 Mg-Ti 合金的研究发展趋势

Mg-Ti 合金由于兼具价格低廉、高的质量分数储 氢容量和氢致光变特性,其基础及应用研究前景十分 广阔,但由于该合金粉末或薄膜在热力学上处于亚稳 态,且制备工艺对其结构演化的影响较大,因此有许 多问题还需进一步深入研究。综上所述,可归纳为以 下几点:

1) 结构稳定性研究。多数研究者认为 Mg-Ti 合金 是 Ti 或 Mg 固溶于 Mg 基或 Ti 基晶格后形成的单相 hcp 结构,且在一定条件下可从 hcp 结构向 bcc 或 fcc 结构转变。而在储氢性能的研究中发现, fcc 结构最有 利于吸氢。但也有研究结果显示 Mg-Ti 合金是非晶相。因此加强结构稳定性研究是该领域的一个基础课题。

2) Mg-Ti 合金储氢性能的研究。部分研究结果认为机械合金化得到的 Mg-Ti 合金在常规条件下不能够吸氢,而只有在高氢压下才能吸附氢气,PVD 法制备的 Mg-Ti 合金薄膜表面沉积一层 Pd 才能够大量吸附 氢气,因此对 Mg-Ti 合金储氢的催化与活化研究是提高 Mg-Ti 合金储氢性能的关键问题。

3) 优化制备工艺参数的研究。制备方法的不同对 Mg-Ti 合金的结构、热稳定性和吸放氢性能产生很大 的影响,因此优化制备工艺参数的研究也是今后研究 的一个重点。

#### 参考文献 References

- [1] Dias L et al. Advanced Materials Forum I[J], 2002, 230: 283
- [2] Zhou E H et al. Mater Lett[J], 1995, 23: 27
- [3] Sun F, Froes F H. J Alloys Compd[J], 2002, 340: 220
- [4] Liang G, Schulz R. J Metastable Nanocrystalline[J], 2002, 12: 93
- [5] Liang G, Schulz R. J Mat Sci[J], 2003, 38: 1179
- [6] Kalisvaart W P et al. J Mater Res[J], 2007, 22: 1640
- [7] Wilkes D M J et al. Mater Lett[J], 1996, 27: 47
- [8] Rousselot S et al. J Power Sour[J], 2008, 175: 621
- [9] Vermeulen P et al. Electrochem Commun[J], 2006(8): 27

- [10] Richardson T J et al. J Alloy Compd[J], 2003, 356~357: 204
- [11] Farangis B et al. Solid State Ionics[J], 2003, 165: 309
- [12] Ward-Close C M. Mat Sci Eng[J], 1994, 89: 247
- [13] Ward-Close C M, Partridge P G. Mater Lett[J], 1991(11): 295
- [14] Garces G et al. Scripta Mater[J], 2001, 45: 1001
- [15] Ding L Y, Luo G Q, Zhang L M et al. Key Eng Mater[J], 2003, 249: 291
- [16] Deng Chengji(邓承继), Zhang Lianmeng(张联盟) et al. Research on Iron and Steel (钢铁研究)[J], 2005, 146(5): 1
- [17] Daisuke K, Toyoto S et al. J Alloy Compd[J], 2004, 372: 213
- [18] Choi Y J et al. J Power Sour[J], 2008, 180: 491
- [19] Vermeulen P et al. Electrochem Solid-State Lett[J], 2006(9): A520
- [20] Borsa D M et al. Phys Rev B[J], 2007, 75: 205 408
- [21] de Boer F R et al. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys[M]. Amsterdam: North-Holland Physics, 1988: 21
- [22] Hida M et al. Mater Trans, JIM[J], 1996, 37: 1679
- [23] Asano K et al. Mater Trans[J], 2007, 48: 121
- [24] Borsa D M et al. Appl Phys Lett [J], 2006, 88: 241910
- [25] Baldi A et al. Int J Hydrogen Energy[J], 2008, 33: 3188
- [26] Ding Liyun (丁莉芸). Study on Ti-Mg System Alloys by Spark Plasma Sintering Method(放电等离子烧结技术制备 Ti-Mg 系合金的研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004

## **Research Advancement for Mg-Ti Binary Alloys**

Du Xiaoming<sup>1</sup>, Wu Erdong<sup>2</sup>, Guo Guangsi<sup>1</sup> (1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China) (2. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The research and development, preparation technologies, structures and properties of Mg-Ti binary alloys in the recent years are expatiated systematically. It is introduced that mechanical alloying method, physical vapor deposition (PVD) method, high pressure synthesis method and spark plasma sintering method can be used to obtain metastable Mg-Ti binary alloys. And the main factors affecting structural evolvement, hydrogen storage properties, switchable optical properties and mechanical properties of Mg-Ti binary alloys are analyzed. In addition, the pivotal problems in these researches are discussed and the development trend in the future is proposed. **Key words:** Mg-Ti binary alloys; mechanical alloying; physical vapor deposition; hydrogen storage properties

Biography: Du Xiaoming, Candidate for Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, P. R. China, E-mail: du511@163.com