

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2016.02.014

TiFe 基储氢合金的 BaZrO₃ 坩埚熔炼制备及其储氢性能

李重河^{1,2,3,4}, 周 汉^{1,2,3}, 陈光耀^{1,2,3}, 胡仁民^{1,2,3}, 吴 铸⁵, 李志林⁵

(1. 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072; 2. 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200072; 3. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; 4. 上海特种铸造工程技术研究中心, 上海 201605; 5. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

摘 要: 利用自制 25 kg 级 BaZrO₃ 坩埚, 通过 ZG-0.05 型真空感应熔炼制备 TiFe 基储氢合金。熔炼条件为: 0.6 MPa 氩气保护气氛, 精炼时间 5~10 min, 精炼温度 1 450 ℃ 左右。采用 ICP 原子发射光谱分析仪分析所熔合金的化学成分, 利用金相显微镜、扫描电子显微镜、XRD 衍射仪研究了合金的金相组织、表面形貌、微区元素分布、物相结构, 用气体反应控制器测定了合金的 PCT 曲线。研究表明: 由 BaZrO₃ 坩埚熔炼的 TiFe 基储氢合金氧质量分数与石墨坩埚熔炼的合金氧质量分数均小于 0.1%, 而石墨坩埚熔炼的合金碳质量分数为 0.417%。BaZrO₃ 坩埚熔炼后的合金完全由等轴晶构成, 而石墨坩埚熔炼后的合金则由等轴晶组织和在晶粒内或沿晶界分布的球形 TiC 颗粒组成。BaZrO₃ 坩埚所熔炼的合金不仅最大吸氢量比石墨坩埚熔炼的合金的最大吸氢量大, 而且吸放氢平台压力也低。

关键词: TiFe 合金; 储氢性能; BaZrO₃ 坩埚; 真空感应熔炼; 增碳

中图分类号: TG139

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2016)02-107-07

Preparation of TiFe based alloys melted by BaZrO₃ crucible and its hydrogen storage properties

LI Chonghe^{1,2,3,4}, ZHOU Han^{1,2,3}, CHEN Guangyao^{1,2,3}, HU Renmin^{1,2,3}, WU Zhu⁵, LI Zhilin⁵

(1. Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy & Materials Processing, Shanghai 200072, P.R.China;
2. Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy, Shanghai 200072, P.R.China;
3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P.R.China;
4. Shanghai Special Casting Engineering Technology Research Center, Shanghai 201605, P.R.China;
5. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20050, P.R.China)

Abstract: TiFe-based hydrogen storage alloy was prepared by using a self-made 25 kg BaZrO₃ crucible with ZG-0.05 type vacuum induction melting system. The melting conditions are argon atmosphere of 0.6 MPa, refining time of 5~10 min and temperature of 1 450 ℃. The chemical composition of the as-cast sample was examined by means of inductive coupled plasma emission spectrometer (ICP) first, and then its

收稿日期: 2015-10-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB643403); 国家自然科学基金项目(51225401, 51374142); 上海市科委基金项目(11520500100, 14JC1491400)。

Supported by National Program on Key Basic Research Project (2014CB643403), National Natural Science Foundation of China (51225401, 51374142), and Shanghai Science and Committee (11520500100, 14JC1491400).

作者简介: 李重河(1962-), 男, 上海大学教授, 博士生导师, 主要从事材料设计和高性能新材料的研制等领域的研究, (Tel)021-56332934, (E-mail)chli@staff.shu.edu.cn.

microstructure, surface topography, element distribution in micro-domains and phase were examined by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS), and finally its PCT curves were measured by gas reaction controller. The results show that, the oxygen contents of alloys prepared by the BaZrO₃ crucible and the graphite crucible are less than 0.1% (ω), meanwhile the carbon content of alloys obtained by the electro graphite crucible is 0.417% (ω), which exceeds the tolerance of commercial alloys (1 000 ppm). The microstructure of the alloy melted by the BaZrO₃ crucible is equiaxed crystal, but the alloy melted by the graphite crucible is composed of the equiaxed crystal and the spherical TiC particles distributed along grain boundaries or within the grain. The maximum amount of hydrogen absorption of the alloy melted by the BaZrO₃ crucible is larger than that of the alloy melted by the graphite crucible, and the hydrogen desorption and absorption plateau pressure of the alloy melted by the BaZrO₃ crucible is also lower.

Keywords: TiFe alloy; hydrogen storage property; BaZrO₃ refractory; vacuum induction melting; carbon contamination

作为 AB 型储氢合金的典型代表, TiFe 基储氢合金是美国国立布鲁克海文实验室的 Reilly 等^[1]在 1974 年首先提出来的。作为储氢材料, TiFe 合金的储氢密度极高(可达 5.7×10^{22} 氢原子/cm³)^[2], 超过了液氢的密度, 与固态氢的密度相近。经过活化后, 不需要气体钢瓶的高压和液氢的低温, 在室温下就能可逆地吸放大量的氢, 其理论值达 1.86%, 平衡氢压在室温下仅为 0.3 MPa^[3], 而且资源丰富, 价格低廉, 很接近工业实用。TiFe 合金还有难活化、易受杂质气体毒化和吸放氢平衡压差大的不足, 为了改善 TiFe 的活化特性, 常用第三组元部分置换 Fe 的方法来调整其相应的元素和成分, 形成 TiFe_{1-x}M_x 形式的合金。第三组元(M)多是过渡金属, 如 Mn、Ni、Co、Cr、Cu、Mo、Al、Nb、Zr 和 V 等元素。因此, 无论从储氢量、室温平衡压、原料资源等方面考虑, TiFe 系储氢合金都是最具有工业化应用前景的储氢材料之一^[4]。

感应熔炼法作为工业上最常用的 TiFe 合金的制备工艺^[5], 其熔炼规模可从几公斤到几吨不等, 具有可批量生产、成本低等优点。近些年, 机械合金化法^[6]、固相反应合成法^[7]、FFC 法^[8](熔盐电脱氧法)和 SOM 法^[9](固体透氧膜法)也逐步发展起来, 但机械合金化法需要较长的球磨时间, 效率低下, 还易引入 Fe、O 等元素的污染; 固相反应合成法制备 TiFe 储氢合金, 由于在反应时产物始终为固态, TiFe 的形成主要靠 Fe、Ti 原子之间的接触扩散来实现, 合金化很难完成; FFC 法也存在使用时阳极石墨易烧蚀和电解电位不易控制; SOM 法虽成功用于多种金属单质的制备, 但也局限于实验室或少量生产时使用。

熔炼法常采用水冷铜坩埚或石墨坩埚, 在惰性气体保护下熔炼 TiFe 合金, 但是水冷铜坩埚会带走大量的热, 造成能源浪费, 且热场不均匀, 合金组织难以控制, 影响其储氢性能^[10]。而使用石墨坩埚则会使 TiFe 储氢合金增碳, 生成大尺度脆性层, 从而降低 TiFe 基储氢合金的储氢性能^[11-13]。因此, 需要寻找一种熔炼 TiFe 基储氢合金的新方法来改变现状。

钛在熔融状态下具有极高的化学活性, 几乎与所有的耐火材料发生反应, 如 MgO、Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂ 等都会与液钛发生剧烈的反应, 故均不适合作为熔炼 TiFe 储氢合金的耐火材料^[14-16]。但在国外, 有一些研究中已经将 BaZrO₃ 作为耐火材料来生长高温超导材料 YBCO 单晶, 其与合金熔体表现出良好的反应惰性^[17-18]。张钊等^[19]采用自制 BaZrO₃ 坩埚进行 TiNi 合金真空感应熔炼实验, 实验表明, BaZrO₃ 耐火材料与 TiNi 合金熔体表现出较差的润湿性能, 熔体金属与坩埚之间无反应中间层存在。而将 BaZrO₃ 耐火材料应用于 TiFe 系储氢合金的熔炼制备的研究还未见报道。因此, 针对石墨坩埚熔炼 TiFe 基储氢合金导致铸锭增碳的缺点, 在对 BaZrO₃ 耐火材料用于熔炼钛及钛合金的研究结果的基础上^[20], 试图将 BaZrO₃ 坩埚用于熔炼 TiFe 基储氢合金, 并与石墨坩埚熔炼的合金作对比, 对两种坩埚熔炼后的 TiFe 合金进行金相组织分析、XRD 分析、化学成分分析、合金内 C、O 元素含量的测定及 PCT 储氢性能测试。

1 实验材料及方法

熔炼实验分别在自合成 25kg 级 BaZrO₃ 坩埚及三高石墨坩埚中进行。自合成 BaZrO₃ 坩埚是将粒径在

0~1 mm 与 1~3 mm 的 BaZrO₃ 粉体,按照体积比约为 1:2 进行混合、称量,以液体石蜡为黏结剂(1 500 ml/20 kg),采用等静压成型技术配合固相烧结技术,分段焙烧制成坩埚成品^[21]。熔炼所用合金组分以 99.9% 钛棒、99.9% 纯铁、电解锰、高纯钴为原料,4 种原料的碳、氧质量分数见表 1,按照 TiFe_{0.94}Mn_{0.02}Co_{0.04} 的设计成分进行称量、配料,合金铸锭质量为 15 kg 左右,实验铸锭熔炼前用名义成分为 TiFe 合金配料分别对 BaZrO₃ 及石墨坩埚进行 4~6 次洗坩,每次装炉量均为 15 kg。将自制 BaZrO₃ 坩埚熔炼的合金编号为 1# 样品,BaZrO₃ 坩埚的规格尺寸为:内径×高=150 mm×300 mm;铸锭尺寸规格约为:直径×高=150 mm×200 mm,坩埚外形及所浇注后的合金铸见图 1。熔炼装置为 ZG-0.05 型真空感应熔炼炉,熔炼时以高纯 Ar 气作保护气体,通过调节真空感应炉的功率控制熔炼温度,升温速度为 5 kW/5 min,直到熔化。精炼期功率控制在 20 kW,精炼时间 5~10 min,最后浇铸在周围有石英砂填充的黏土石墨铸型内,而三高石墨坩埚熔炼的合金则为 2# 样品。得到合金铸锭,后经过表面清理、切割、粗磨、细磨后备用。



图 1 BaZrO₃ 坩埚及浇注所得铸锭

Fig.1 BaZrO₃ crucible and the ingot

表 1 所用原料及碳、氧的质量分数

Table 1 Oxygen content of the raw materials

(mass fraction, %)

原料	C	O
99.9% 钛棒	0.035 3	0.072 6
99.9% 纯铁	0.004 9	0.033 5
电解锰	0.013 5	0.060 8
高纯钴	0.006 5	0.008 7

用 Leca 光学显微镜和 JSM6700F 型带能谱仪的扫描电镜分析 1# 和 2# 合金的金相组织及微区元素分布,然后用 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪对熔炼后的合金铸锭进行物相分析,1#、2# 样品熔炼前后合金内 C、O 元素含量由 CS-600 碳硫测定仪和 TC-436 氮氧测定仪测定,两组合金的化学成分则由 IRIS Advantage ICP-AES 型电感耦合等离子体(ICP)原子发射光谱分析仪分析,最后采用美国应用材料公司(ANIC)的气体反应控制器测定合金的 P-C-T 储氢曲线。

2 实验结果及分析讨论

2.1 化学成分分析

实验所用合金的理论配料和合金成分见表 2,配料过程各元素均未考虑烧损情况。

表 2 1# 和 2# 合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of the sample 1# and 2#

试样	项目	$\omega_{Ti}/\%$	$\chi_{Ti}/\%$	$\omega_{Fe}/\%$	$\chi_{Fe}/\%$	$\omega_{Mn}/\%$	$\chi_{Mn}/\%$	$\omega_{Co}/\%$	$\chi_{Co}/\%$
1#	实际成分	46.11	50.00	50.56	47.00	1.06	1.00	2.27	2.00
	名义成分	46.18	50.08	50.38	46.82	1.12	1.05	2.32	2.05
	名义成分与实际成分的偏差	+0.15	+0.16	-0.36	-0.38	+4.72	+5.00	+2.20	+2.50
2#	实际成分	46.11	50.00	50.56	47.00	1.06	1.00	2.27	2.00
	名义成分	46.23	50.13	50.27	46.72	1.11	1.05	2.39	2.10
	名义成分与实际成分的偏差	+0.26	+0.26	-0.57	-0.60	+4.72	+5.00	+5.29	+5.00

Busch 等^[22]认为 TiFe 基储氢合金的化学成分偏离化学计量比时,其有效储氢量也会明显减少,而真空感应熔炼技术能够很好地控制合金的化学成分,从表 2 可知,熔炼后 1# 合金的化学计量比为 $\text{TiFe}_{0.935}\text{Mn}_{0.0221}\text{Co}_{0.041}$,与目标成分配比 $\text{TiFe}_{0.94}\text{Mn}_{0.02}\text{Co}_{0.04}$ 相吻合,2# 合金的化学计量比为 $\text{TiFe}_{0.932}\text{Mn}_{0.021}\text{Co}_{0.042}$,与目标成分配比相吻合,这表明使用 BaZrO_3 坩埚和石墨坩埚真空感应熔炼后,两组合金的 Ti 和 Fe 两种元素的烧损率均低于 0.60%,只有 Mn 和 Co 的烧损率偏高(在 5.0%左右),合金成分与实际配料成分吻合。

2.2 XRD 分析

图 2 是用 BaZrO_3 坩埚和石墨坩埚熔炼后 1# 和 2# 合金样品的 XRD 图谱,图 2 表明:1# 和 2# 合金完全是由 CsCl 型结构的立方 FeTi 相构成,之所以没有其他物相存在,是因为 X 射线衍射仪检测精度有限,无法检测到含量很少物相的存在。

2.3 金相组织分析

沿 1# 和 2# 合金铸锭的纵切面切开,在中心部位进行取样,经粗磨、细磨、机械抛光,最后对样品进行化学腐蚀,腐蚀剂配比(体积比)为: $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:1:3$ 。利用 Leca 金相显微镜观察金相组织,图 3 是分别用 BaZrO_3 坩埚和石墨坩埚熔炼后得到的合金铸锭的金相组织,从图 3(a)和(b)看到,1# 样品金相组织为等轴晶组织,2# 样品则由等轴晶组织和在晶粒内或沿晶界分布的黑色颗粒物构成;从图 3(c)和(d)看到,1# 样品仍为等轴晶组织,而 2# 样品则由等轴晶组织和沿晶界或在晶粒内弥散分布的黑色颗粒物组成。

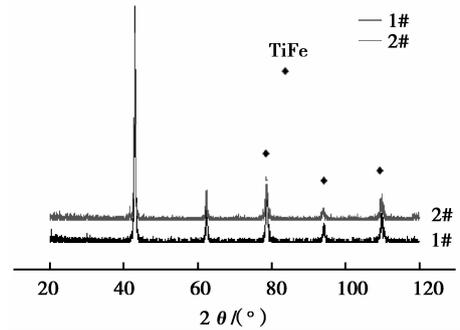


图 2 1# 和 2# 样品的 XRD 图谱
Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of the sample 1# and 2#

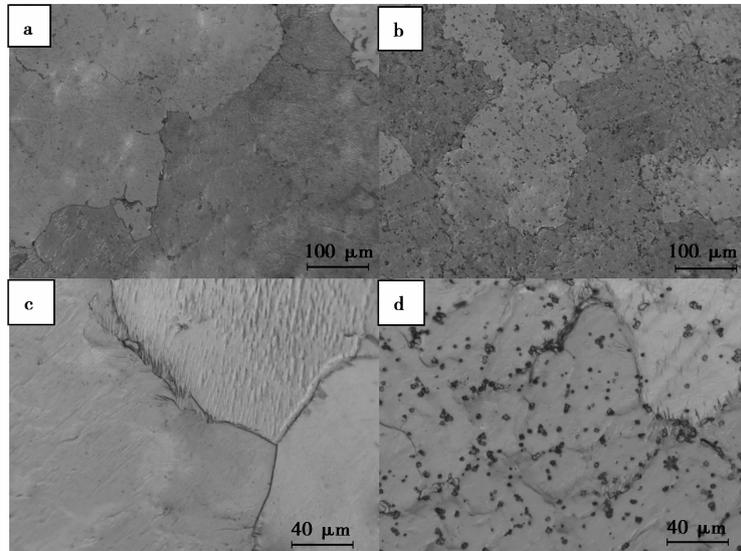


图 3 1# 和 2# 样品腐蚀后的金相组织
Fig.3 Optical micrographs of the sample 1# and 2# alloys

2.4 SEM 及 EDS 分析

本实验利用 HITEACHI SU-1500 钨丝灯扫描电子显微镜分析 TiFe 合金的表面形貌及微区元素分布,图 4 是 1# 和 2# 合金的显微组织,表 3 是 1# 和 2# 合金在不同区域的 EDS 分析结果,结合图 3 的金相组织可以分析,1# 合金由均匀分布的等轴晶组织构成,2# 合金则由等轴晶组织和沿其晶界或在晶粒内分布的白色球形颗粒物构成,值得注意的是,图 3 和图 4 所示 1# 和 2# 熔炼样品的晶体形貌明显不同,这是因为在 2# 合金熔体中存在大量细小的 TiC 颗粒,浇铸后合金凝固时,这些 TiC 颗粒将作为 2# 合金非均匀形核的核心,促进了结晶晶核的形成,这些晶核迅速长大至相互接触,形成细小的等轴晶组织。

表 3 1#和 2#合金的 EDS 分析
Table 3 EDS results of the sample 1# and 2#

试样	位置	$\omega_{\text{Ti}}/\%$	$\chi_{\text{Ti}}/\%$	$\omega_{\text{Fe}}/\%$	$\chi_{\text{Fe}}/\%$	$\omega_{\text{Mn}}/\%$	$\chi_{\text{Mn}}/\%$	$\omega_{\text{Co}}/\%$	$\chi_{\text{Co}}/\%$	$\omega_{\text{C}}/\%$	$\chi_{\text{C}}/\%$
1#	A	46.46	50.35	50.52	46.93	1.01	0.96	2.01	1.76	—	—
	B	57.41	61.20	38.11	34.82	1.58	1.47	2.90	2.51	—	—
2#	C	45.76	48.85	50.45	46.17	0.84	0.78	2.49	2.15	0.46	2.05
	D	72.40	48.63	3.97	2.29	1.99	1.17	4.72	2.58	16.91	45.33

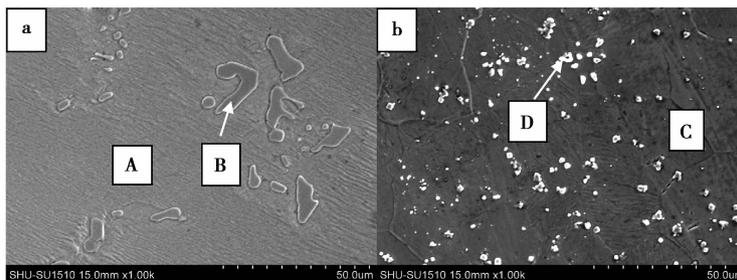


图 4 1#和 2#合金的 SEM 图
Fig.4 SEM images of the sample 1# and 2#

由表 3 可知,1#合金区域 A 的组成为 $\text{TiFe}_{0.932}\text{Mn}_{0.019}\text{Co}_{0.035}$,B 区域的组成为 $\text{TiFe}_{0.569}\text{Mn}_{0.024}\text{Co}_{0.041}$,即 1#合金中区域 A 处 Ti、Fe、Mn 和 Co 元素在基体中均匀分布,B 处 Fe 元素流失比较严重。同时由表 2 知,1#熔炼样品中 Fe 的配料成分为 46.11%,1#熔炼样品的化学成分分析表明,其 Fe 元素的成分为 46.18%,而 A、B 处 EDS 分析表明,A 处 Fe 质量分数为 50.52%,B 处 Fe 质量分数为 38.11%,考虑到 EDS 的测试误差,可以将 A 处的大小枝晶组织考虑为富 Fe 相,而 B 处的枝晶间则为贫 Fe 区域。

同时,由表 3 可知,2#合金 C 区域的组成为 $\text{TiFe}_{0.945}\text{Mn}_{0.016}\text{Co}_{0.044}\text{C}_{0.042}$,D 区域的组成为 $\text{TiFe}_{0.047}\text{Mn}_{0.024}\text{Co}_{0.053}\text{C}_{0.932}$,考虑到 EDS 的测试精度,可认为在 2#合金 D 区域的白色球形颗粒物只含 Ti 和 C 元素,且 Ti 和 C 元素的物质的量之比接近 1:1,由于石墨坩埚中 C 元素的引入,2#合金生成了一种 TiC 新相,因此,可以确定 2#合金中的白色球形颗粒物是 TiC。C 元素的引入,不仅结合一部分 Ti 元素,而且 TiC 没有吸放氢的能力,因此,会降低合金的最大吸氢量。

2.5 C、O 含量测定

有文献报道,采用石墨坩埚熔炼制备 TiFe 基储氢合金时,碳与 FeTi 在高温下反应生成高熔点的 TiC,而 TiC 相几乎不吸氢,从而降低 FeTi 合金的储氢能力^[22];而氧对氢化性质的影响较大,因为 FeTi 相是 TiFe 基储氢合金中最主要的吸氢相,液态 FeTi 对氧有非常高的亲和力和溶解度,氧的存在使 FeTi 储氢能力大幅度降低,因此,在制备 TiFe 基储氢合金时,要严格控制碳、氧的混入,要求碳、氧含量均应低于 0.1%,最好低于 0.01%。

由表 4 可以看出,1#合金和 2#合金的氧含量分别为 0.097%和 0.038%,可见两组合合金熔炼后的含氧量均低于 0.1%,符合 TiFe 基储氢合金对 O 元素含量的技术要求;但是 1#样品的碳含量仅为 0.016%,这是由于合金原料中碳含量决定的,2#样品的碳含量却为 0.417%,已超过 TiFe 基储氢合金对碳含量低于 0.1%的技术要求,这表明合金在经 BaZrO₃ 坩埚熔炼后,可以克服由石墨坩埚熔炼所带来的增碳,且符合将 TiFe 基储氢合金对杂质元素 C、O 含量控制在 0.1%以下的技术要求。

表 4 1#和 2#合金的 C、O 元素含量
Table 4 Oxygen and carbon content of the sample 1# and 2#

试样	ω_{O}	ω_{C}
1#	0.097	0.016
2#	0.038	0.417

2.6 PCT 储氢性能测试

利用美国应用材料公司(ANIC)的气体反应控制器测试了 1# 和 2# 合金在 333 K 下的吸放氢 P-C-T 曲线,如图 5 所示。由图可知,333 K 时,1#,2# 合金的吸氢平台压力分别为 $(5.83 \sim 7.67) \times 10^5$ Pa 和 $(8.19 \sim 9.92) \times 10^5$ Pa,放氢平台压力分别为 $(2.81 \sim 4.35) \times 10^5$ Pa 和 $(3.24 \sim 5.48) \times 10^5$ Pa,并且 1#,2# 合金的最大吸氢量分别为 1.854% 和 1.835%,可见,1# 合金不仅比 2# 合金的最大吸氢量要稍大,而且 1# 合金的吸放氢平台压力略低于 2# 合金的吸放氢平台压力,由此认为用 BaZrO_3 坩埚熔炼 TiFe 基储氢合金,可以克服石墨坩埚熔炼引起的增碳,同时,其熔炼的合金具有不弱于石墨坩埚熔炼合金的储氢性能。

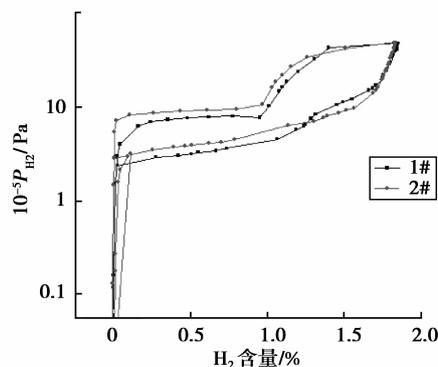


图 5 1# 和 2# 合金样品的吸放氢 P-C-T 曲线的比较

Fig.5 Absorption and desorption P-C-T curves of the sample 1# and 2#

3 结 论

1) 1# 熔炼样品的氧含量与 2# 熔炼样品的氧含量均符合要求且未见增碳,但 2# 样品的碳含量却为 0.417%,已超过 TiFe 基储氢合金对 C 含量要低于 0.1% 的技术要求,即 BaZrO_3 坩埚真空感应熔炼 TiFe 合金,能有效控制合金的化学成分及氧含量,同时,还能克服因石墨坩埚熔炼后合金铸锭的增碳。

2) 两种坩埚熔炼后合金的微观组织相差很大, BaZrO_3 坩埚熔炼后合金完全由等轴晶构成,而石墨坩埚熔炼后合金则由等轴晶组织和在晶粒内或沿晶界分布的球形 TiC 颗粒组成。

3) 1# 合金和 2# 合金的最大吸氢量分别为 1.854% 和 1.835%,吸氢平台压分别为 $(5.83 \sim 7.67) \times 10^5$ Pa 和 $(8.19 \sim 9.92) \times 10^5$ Pa,放氢平台压分别为 $(2.81 \sim 4.35) \times 10^5$ Pa 和 $(3.24 \sim 5.48) \times 10^5$ Pa,1# 合金的吸放氢平台压均比 2# 要低,即经 BaZrO_3 坩埚熔炼后的 TiFe 基储氢合金,具有不弱于石墨坩埚所熔炼合金的储氢性能,这表明 BaZrO_3 坩埚真空感应熔炼技术是一种制备 TiFe 基储氢合金的新型技术。

参考文献:

- [1] Reilly J J, Wiswall R H. Formation and properties of iron titanium hydride[J]. Inorganic Chemistry, 1974, 13: 218-222.
- [2] Surinach S, Baró M D, Segura J, et al. Amorphization of soft magnetic alloys by the mechanical alloying technique[J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 134(91): 1368-1371.
- [3] 赵强,薛建伟,杜志刚,等.TiFe 系贮氢合金研究进展[J].山西化工,2005,25(2):1-7.
ZHAO Qiang, XUE Jianwei, DU Zhigang, LI Jinping. Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloy[J]. Shanxi Chemical Industry, 2005, 25(2): 1-7. (in Chinese)
- [4] 马建新,王新华,葛红卫,等.FeTi 系贮氢合金的研究进展[J].材料科学与工程,1999,17(1):65-69.
MA Jianxin, WANG Xinhua, GE Hongwei, et al. Recent Research and Development on FeTi System Hydrogen Storage alloy [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 1999, 17(1): 65-69. (in Chinese)
- [5] Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 [J]. Inorganic Chemistry, 1968, 7(11): 2254-2256.
- [6] Cuevas F. Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials[J]. Progress in Materials Science, 2013, 58(1): 30-75.
- [7] Zou X, Lu X, Ding W. Direct synthesis of TiFe alloy from mixed metal oxides[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(1): 169-172.
- [8] 廖先杰,翟玉春,谢宏伟,等.700℃熔盐电解制备固态钛铁合金化合物[J].材料研究学报,2009,23(2):133-137.
LIAO Xianjie, ZHAI Yuchun, XIE Hongwei, et al. Preparation of solid state Fe-Ti alloy compound by FFC in molten salts at 700 °C[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2009, 23(2): 133-137. (in Chinese)

- [9] Pal U B, Iv A C P. The use of solid-oxide-membrane technology for electrometallurgy[J]. *Jom the Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 2007, 59(5): 44-49.
- [10] 胡子龙. 储氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
HU Zilong. Hydrogen storage materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)
- [11] Ye F, Yang M C, Sun X K, et al. The formation of TiFe nanoparticles by gas condensation method[J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 9(1-8): 113-116.
- [12] Liu T, Shao H, Li X. Synthesis and characteristics of Ti-Fe nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(1): 97-102.
- [13] 徐海鸥, 陈长聘, 王激, 等. Ti_{1.2}Fe+x%Mg(x=1,3,5)合金的贮氢特性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(3): 220-223.
XU Haiou, CHEN Changpin, WANG Wei, et al. Hydrogen storage properties of Ti_{1.2}Fe+x%Mg(x=1,3,5) alloys[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2003, 32(3): 220-223. (in Chinese)
- [14] Kuang J P, Harding R A, Campbell J. Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting (—TiAl alloys)[J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 16(9): 1007-1016.
- [15] Barbosa J, Ribeiro C S, Teodoro O M N D, et al. Evaluation of Y₂O₃ as front layer of ceramic crucibles for vacuum induction melting of TiAl-based alloys[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 157(2): 241-249.
- [16] Sadrnezhad S K, Raz S B. Interaction between refractory crucible materials and the melted NiTi shape-memory alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2005, 36(3): 395-403.
- [17] Os'kina T E, Wehler D, Piel H, et al. A new method of YBa₂Cu₃O_{7-x} single-crystal growth in Al₂O₃ crucibles with layered protective covers[J]. *Physica C: Superconductivity*, 1995, 242(1/2): 85-89
- [18] Liang R, Dosanjh P, Bonn D A, et al. Growth and properties of superconducting YBCO single crystals[J]. *Physica C: Superconductivity*, 1992, 195(1/2): 51-58.
- [19] 张钊, 朱凯亮, 刘岚洁, 等. BaZrO₃坩埚的制备及与钛合金熔体的界面反应[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(9): 1278-1283.
ZHANG Zhao, ZHU Kailiang, LIU Lanjie, et al. Preparation of BaZrO₃ crucible and its interfacial reaction with molten Titanium alloys[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(9): 1278-1283. (in Chinese)
- [20] 刘岚洁, 陈光耀, 张钊, 等. BaZrO₃耐火材料与TiM(M=Fe, Ni)熔体的界面反应[J]. *热加工工艺*, 2013, 42(11): 49-54.
LIU Lanjie, CHEN Guangyao, ZHANG Zhao, et al. Interface reaction between refractory BaZrO₃ and TiM(M=Fe, Ni) melt[J]. *Hot Working Technology*, 2013, 42(11): 49-54. (in Chinese)
- [21] 邢方圆, 陈光耀, 朱凯亮, 等. 大尺寸BaZrO₃坩埚的制备及其在TiNi形状记忆合金熔炼中的应用[J]. *太原理工大学学报*, 2014, 45(2): 172-175.
XING Fangyuan, CHEN Guangyao, ZHU Kailiang, et al. Preparation of large size BaZrO₃ crucible and its application to the melting of TiNi shape memory alloy[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2014, 45(2): 172-175. (in Chinese)
- [22] Busch G, Schlapbach L, Stucki F. Hydrogen storage in FeTi; Surface segregation and its catalytic effect on hydrogenation and structural studies by means of neutron diffraction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1979, 4(1): 29-39.