合金元素对钒基固溶体储氢合金组织与电化学性能的影响

董玉臻

(潍坊科技学院，山东 潍坊 262700)

摘　要： 制备了添加不同含量合金元素 Sc、Y 的 $V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金，通过显微组织观察，以及电化学腐蚀性能、充放电循环稳定性的测试与分析发现：合金元素 Sc 或 Y 的添加，有利于提高合金的电化学腐蚀性能、充放电循环稳定性，复合添加合金元素 Sc 和 Y 的效果较单一添加好。与 $V_3TiNi_{0.56}$ 合金相比，复合添加合金元素 Sc 和 Y 可以使合金腐蚀电位正移 193 mV，充放电循环 20 次后合金的放电容量衰减率从 95% 减小至 21%。

关键词： 钒基固溶体储氢合金；$V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}Y_{0.1}$；合金元素；电化学腐蚀性能；充放电循环稳定性

中图分类号： TF841.3，TG139$^+$.7　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1004－7638(2015)04－0043－05

DOI： 10.7513/j.issn.1004－7638.2015.04.008

Effect of Alloy Elements on the Microstructure and Electrochemical Performance of Vanadium-based Solid Solution Hydrogen Storage Alloy

Dong Yuzhen

(Weifang University of Science & Technology, Weifang 262700, Shandong, China)

Abstract: The $V_3TiNi_{0.56}$ series vanadium-based solid solution hydrogen storage alloys were prepared with different contents of alloying elements of Sc or Y, and the microstructure, electrochemical corrosion resistance and charge-discharge cycling stability of the alloys were tested and analyzed. The results show that adding alloying elements of Sc or Y could improve the electrochemical corrosion resistance and charge-discharge cycling stability of the alloy. And the effect is better with the composite additives of Sc and Y than a single adding of Sc or Y. Compared with the $V_3TiNi_{0.56}$ alloy, the corrosion potential of the alloy with composite additives of Sc and Y is positively shifted by 193 mV, and attenuation rate of discharge capacity is decreased from 95% to 21% after 20 times of charge-discharge cycling.

Key words: vanadium-based solid solution hydrogen storage alloy, $V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}Y_{0.1}$ alloy, alloy element, electrochemical corrosion resistance, charge-discharge cycling stability

0　引言

$V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金，因其具有可逆储氢量大、可室温吸放氢等优势，是公认的新一代极具应用前景的储氢合金，吸引了众多科研工作者和工程技术人员的研究兴趣，为此进行了较多的研究，也取得了较多的研究成果[1-4]。但是，$V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金的电化学性能还较差，严重阻碍了钒基固溶体储氢合金的商业化应用[5]。合金化是金属材料改性的一个有效途径。Sc 和 Y 是合金化的常用元素，但是关于合金元素 Sc 和 Y 的添加对 $V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金的组织与性能的影响研究还

收稿日期： 2015－06－11

作者简介： 董玉臻(1984—)，女，汉族，山东寿光人，主要从事化学工程与材料工艺研究。

鲜有报道。为此，笔者尝试采用机械振动辅助浇注法制备了含不同合金元素添加量的 $V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金，并研究了合金元素 Sc 和 Y 对 $V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金组织与性能的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试样材料

选用工业级原材料，在 GW-0.25L 型感应熔炼炉中进行了 $V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金的熔炼，采用铁模浇注，浇注过程中采用机械振动辅助浇注，机械振动频率为 35 Hz。制备出的合金试样，采用 SPECTRO iQ II 型 X 射线荧光光谱仪进行化学成分分析，分析结果如表 1 所示。

1.2 试验方法

添加不同含量的合金元素 Sc、Y 的钒基固溶体储氢合金，其显微组织采用 PG18 型金相显微镜和 JSM6510 型扫描电子显微镜进行分析。合金试样的电化学性能在 Reference 600 型号电化学工作站上进行，其中电化学腐蚀性能采用三电极体系，工作电极为试样制备的电极、辅助电极为氢氧化镍电极、参比电极为甘汞电极，电解液选用 6 mol/L 的氢氧化钾溶液、扫描速度为0.001 V/s；充放电循环稳定性测试的试验参数为：充电电流为 80 mA、放电电流为 60 mA、终止电压为 -0.4 V。

表 1 试样的化学成分

Table 1 Chemical composition of the alloy samples %

试样型号	Ti	Ni	Sc	Y	其它杂质元素	V
$V_3TiNi_{0.56}$	20.512	14.103	0	0	<0.100	余量
$V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}$	20.124	13.837	1.886	0	<0.100	余量
$V_3TiNi_{0.56}Y_{0.1}$	19.763	13.585	0	3.662	<0.100	余量
$V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}Y_{0.1}$	19.405	13.337	1.818	3.596	<0.100	余量

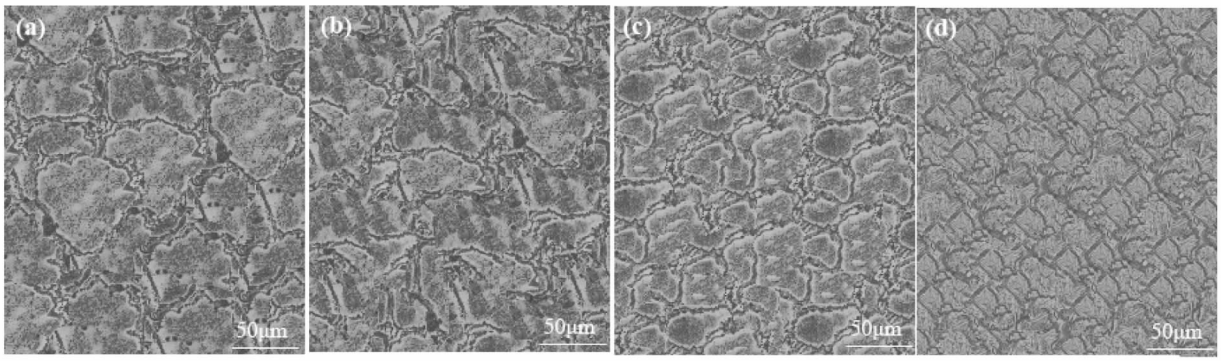
2 试验结果及讨论

2.1 显微组织

添加不同含量合金元素 Sc、Y 的 $V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金，其显微组织的金相照片和 SEM 照片，分别如图 1、2 所示。

从图 1、2 可以看出，合金元素 Sc 或 Y 的添加，有利于细化合金的组织，促进合金中更多三维网状结构第二相的形成。尤其是复合添加合金元素 Sc 和 Y，其晶粒细化和改善第二相分布的作用更为显著，比单一添加合金元素 Sc 或 Y 都好。

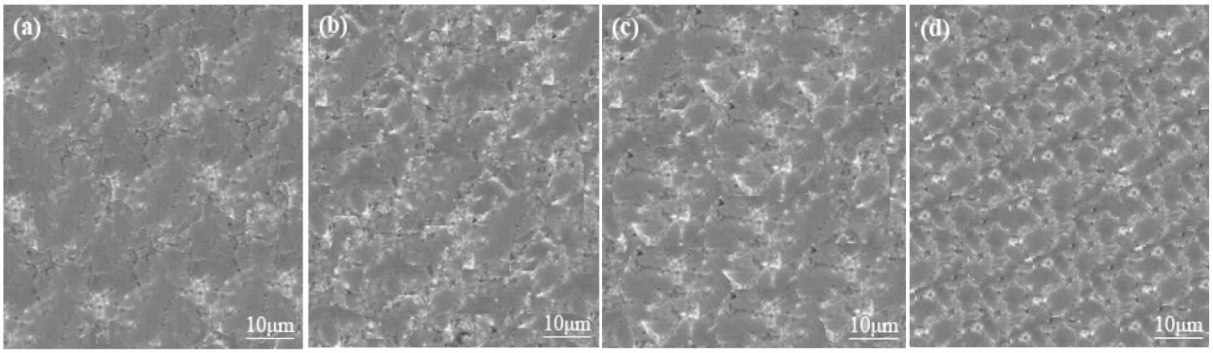
很多研究者已经证实，钒基固溶体储氢合金的基体为钒基固溶体相，是主要的吸氢相；呈三维网状结构分布的第二相的主要作用是提供氢原子进出通道，并通过电集流和电催化改善合金的电化学性能[6-7]。因此，更多三维网状结构第二相的生成，有利于改善钒基固溶体储氢合金的电化学性能。



(a) $V_3TiNi_{0.56}$ (b) $V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}$ (c) $V_3TiNi_{0.56}Y_{0.1}$ (d) $V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}Y_{0.1}$

图 1 试样的金相显微组织照片

Fig.1 Photograph of metallographic microstructure for the samples



(a) $V_3TiNi_{0.56}$　(b) $V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}$　(c) $V_3TiNi_{0.56}Y_{0.1}$　(d) $V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}Y_{0.1}$

图 2　试样显微组织 SEM 照片

Fig.2　SEM of microstructure for the samples

2.2　电化学腐蚀性能

添加不同含量合金元素 Sc、Y 的 $V_3TiNi_{0.56}$系钒基固溶体储氢合金，在 6 mol/L 的氢氧化钾溶液中的极化曲线测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出，与 $V_3TiNi_{0.56}$钒基固溶体储氢合金相比，添加合金元素 Sc 或 Y 可使合金的腐蚀电位发生正移；尤其是复合添加合金元素 Sc 和 Y 后，合金的腐蚀电位正移明显，从−0.917 V 正移至−0.724 V，正移了 193 mV。众所周知，金属材料的腐蚀电位愈正，材料的耐腐蚀性能越好；反之，腐蚀电位愈负，耐腐蚀性能越差。因此，可以认为复合添加合金元素 Sc 和 Y，有助于显著提高 $V_3TiNi_{0.56}$系钒基固溶体储氢合金的耐腐蚀性能，复合添加的改善效果明显好于单一添加合金元素 Sc 或 Y。

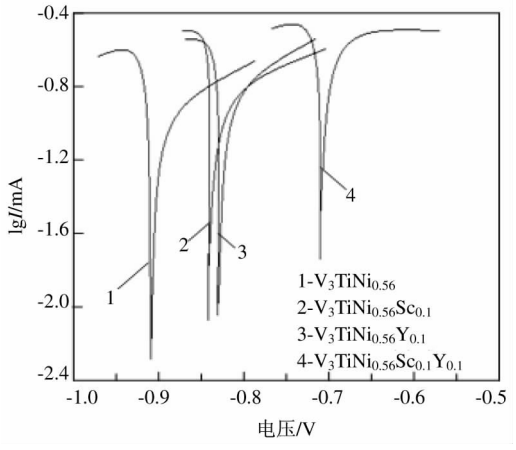


图 3　试样的极化曲线

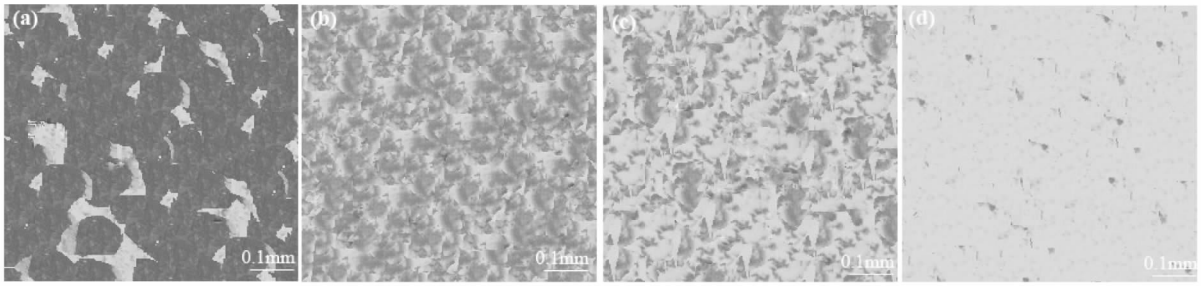
Fig.3　Polarization curves of the samples

图 4 是添加不同含量的合金元素 Sc、Y 的 $V_3TiNi_{0.56}$系钒基固溶体储氢合金电化学腐蚀后的表面形貌照片。从图 4 可以看出，与 $V_3TiNi_{0.56}$钒基固溶体储氢合金相比，添加合金元素 Sc 或 Y 后合金的电化学腐蚀现象明显减轻，无明显的团状或大片状腐蚀坑，尤其是复合添加合金元素 Sc 和 Y 的合金在电化学腐蚀后表面仅有少量的细小蚀点，腐蚀现象明显减轻。这与材料的极化曲线测试结果一致。

2.3　充放电循环稳定性

添加不同含量合金元素 Sc、Y 的 $V_3TiNi_{0.56}$系钒基固溶体储氢合金，在放电电流为 60 mA 时的充放电循环稳定性测试结果如图 5 所示。从图 5 可以看出，未添加合金元素以及添加合金元素 Sc 或 Y 的 $V_3TiNi_{0.56}$系钒基固溶体储氢合金，均在第 2 次充放电循环时就达到最大值，合金的活化性能均较好，合金的最大放电容量均在 580 mAh/g 左右。与 $V_3TiNi_{0.56}$钒基固溶体储氢合金相比，添加合金元素 Sc 或 Y 可使合金的放电容量衰减速度变缓，尤其是复合添加合金元素 Sc 和 Y 后，合金的放电容量衰减显著变慢，当充放电循环 20 次后，合金的放电容量从 29 mAh/g 增加至 462 mAh/g，合金的放电容量衰减率（即衰减的放电容量与最大放电容量的比值）从 95% 减小至 21%。由此可以看出，复合添加合金元素 Sc 和 Y，可以在保持合金较佳活化性能和最大放电容量的前提下，显著改善合金的充放电循环稳定性。这主要是因为复合添加合金元素 Sc 和 Y 后，合金的晶粒

得到明显细化，合金中呈三维网状结构分布的第二相明显增多，从而可以有效抑制合金在充放电循环过程中第二相网状结构的过快消失，从而显著改善合金的充放电循环稳定性。



(a) $V_3TiNi_{0.56}$ (b) $V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}$ (c) $V_3TiNi_{0.56}Y_{0.1}$ (d) $V_3TiNi_{0.56}Sc_{0.1}Y_{0.1}$

图 4 试样电化学腐蚀后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of the samples after electro chemical corrosion

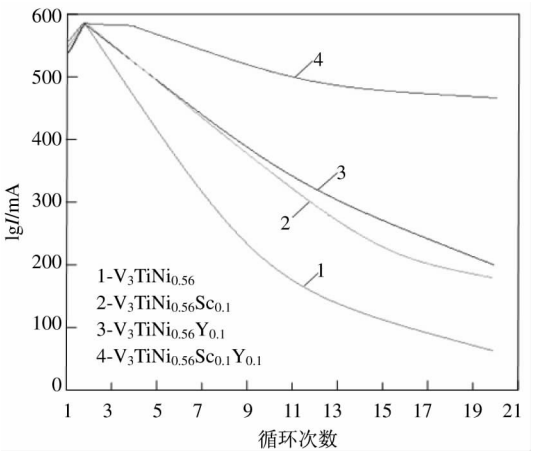


图 5 试样的充放电循环稳定性测试结果

Fig.5 Test results of charge-discharge cycling stability of the samples

3 结论

采用机械振动辅助浇注法制备了添加不同含量的合金元素 Sc、Y 的 $V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金，并进行了显微组织观察，以及电化学腐蚀性能、充放电循环稳定性的测试与分析，得到如下主要结论:

1) 合金元素 Sc 或 Y 的添加，有利于细化合金的组织，促进合金中更多三维网状结构第二相的形成。尤其是复合添加合金元素 Sc 和 Y，其晶粒细化和改善第二相分布的作用更为显著，比单一添加合金元素 Sc 或 Y 都好。

2) 与 $V_3TiNi_{0.56}$ 钒基固溶体储氢合金相比，添加合金元素 Sc 或 Y 可使合金的腐蚀电位发生正移; 尤其是复合添加合金元素 Sc 和 Y 后，合金的腐蚀电位正移明显，从-0.917 V 正移至-0.724 V，正移了 193 mV，显著提高了合金的耐腐蚀性能。

3) 未添加合金元素以及添加合金元素 Sc 或 Y 的 $V_3TiNi_{0.56}$ 系钒基固溶体储氢合金，均在第 2 次充放电循环时就达到最大值，合金的活化性能均较好，合金的最大放电容量均在 580 mAh/g 左右。与 $V_3TiNi_{0.56}$ 钒基固溶体储氢合金相比，添加合金元素 Sc 或 Y 可使合金的放电容量衰减速度变缓，尤其是复合添加合金元素 Sc 和 Y 后，合金的放电容量衰减显著变慢，充放电循环 20 次后合金的放电容量衰减率从 95%减小至 21%。

参考文献

[1] Liu Shouping, Tian Weiguo, Liu Zhihong, *et al*. Investigation on the corrosion resistance of $V_3TiNi_{0.56}M_x$ hydrogen storage alloy in alkaline solution [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009,38(1):15-18.

[2] Zhou Junfeng, Zhao Xiangyu, Ma Liqun, *et al*. Charge/discharge performances and corrosion behaviors of Ti_2Ni hydrogen storage alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012,41(5):817-842.
(周俊凤,赵相玉,马立群,等.Ti_2Ni 储氢合金的充放电特性及腐蚀行为 [J].稀有金属材料与工程, 2012,41(5):817-842.)

[3] Wu Jingran, Liu Chunzhe, Wang Guoyong. Hydrogen storage properties of $La(NiMn)_{5.6}$ alloys [J]. Hot Working Technology,

2010, 39(14): 56-58.
(吴静然,刘春哲,王国永.非化学计量 La(NiMn)$_{5.6}$合金的储氢性能[J].热加工工艺,2010, 39(14): 56-58.)
[4] Cao Xinxin, Yang Fusheng, Wu Zhen, *et al*. Experimental study on hydriding kinetics of mechanically alloying Mg_2Ni alloy[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2013(5): 44-50.
(曹鑫鑫,杨福胜,吴震,等.机械合金化 Mg_2Ni 储氢材料的吸氢动力学实验研究[J].西安交通大学学报,2013(5): 44-50.)
[5] Qu Xinxin, Ma Liqun, Yang Meng, *et al*. Effect of sintering temperature on electrochemical properties of TiNi hydrogen storage alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010,34(3): 331-335.
(瞿鑫鑫,马立群,杨猛,等.烧结温度对 TiNi 储氢合金电化学性能的影响[J].稀有金属,2010,34(3): 331-335.)
[6] Huang Zhiwei, Zhao Yuhong, Hou Hua, *et al*. Energetics and electronic structures of Cr alloying Mg_2Ni hydride from first-principles calculations[J]. Hot Working Technology, 2012(10): 26-30.
(黄志伟,赵宇宏,侯华,等.Cr 合金化 Mg_2Ni 氢化物能量与电子结构的第一性原理研究[J].热加工工艺,2012(10): 26-30.)
[7] Liu Shouping, Xu Anlian, Tian Zhongqing, *et al*. Charge-discharge performance and hydriding-dehydriding properties of $V_3TiNi_{0.56}Cr_x$ hydrogen storage alloys[J]. Journal of Functional Materials, 2007,38(2): 286-288.
(刘守平,徐安莲,田中青, 等.贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Cr_x$ 的充放电性能和吸放氢性能研究[J].功能材料,2007,38(2): 286-288.)

编辑　余文华

Savannah Resources 集团与力拓集团在莫桑比克合营采矿

英国 Savannah Resources 集团在一份声明中称,该集团将与力拓集团建立合营企业在莫桑比克勘探重砂矿。

该合营企业由力拓国际集团有限公司和 AME 东非(Savannah Resources 的 100%独资子公司)签署,其目的是为两个集团联手开发位于下列地点的相邻特许经营区: 莫桑比克南部伊尼扬巴内省的 Mutamba、Dongane 和 Jangamo,及南方加扎省 Chilubane 矿场,共有钛铁矿储量约 1.4~1.7 亿 t,含锆及金红石 1 000~1 500万 t。力拓拥有的 Mutamba、Dongane、Chilubane 三个矿场的矿产开采目标是 70~120 亿 t。该声明称,Savannah Resources 将负责把力拓开采的矿石,特别是钛矿销往全球。一旦所有条件满足,Savannah Resources 将获得合资公司 10%的股权,并营运该项目。

(张涛　摘自 Savannah Resources 官网)

美铝投资热等静压技术生产钛航空发动机零部件

为提升在航空业的地位,轻金属制造领军企业美铝(Alcoa)于 6 月 2 日在美国密歇根州 Whitehall 工厂投资 2200 万美元用于热等静压技术。

公司副总裁 Oliver Jarrault 表示,与美铝公司在在印第安纳州 LaPorte、维吉尼亚州 Hampton 工厂的扩建以及正在增长的 3D 打印能力相结合,这项投资能够使高品质钛、镍及 3D 打印零部件的生产能力得到极大提升。热等静压系统将会应用高压及温度控制等技术以提高零件(如航空发动机的结构件及螺旋桨叶片)的机械性能。3D 打印的零部件需要通过热等静压来保证零部件的长期质量安全。

根据 Business Wire 的报告,美铝已经拥有世界上最大的航空用热等静压系统。公司的另外八个热等静压系统也位于 Whitehall 工厂,有集中的技术及工程资源并被严密保护。

(张涛　摘自 Alcoa 官网)