

锻造温度对新能源汽车电池镁基贮氢合金性能的影响

张慧丽^{1,2}, 周正南³

(1. 河南省电厂节能环保工程技术研究中心, 河南 郑州 450000; 2. 郑州电力高等专科学校 科研处, 河南 郑州 450000;
3. 重庆大学 机械工程学院, 重庆 400044)

摘要: 为了研究锻造温度对 $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ 镁基贮氢合金充放电循环稳定性和耐腐蚀性能的影响, 采用不同的始锻温度和终锻温度对机械球磨-压片-烧结三步法制备的 $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ 镁基贮氢合金试样进行锻造试验, 并对合金试样的充放电循环稳定性和室温耐腐蚀性能进行了测试和对比分析。结果表明: 锻造可以明显降低 $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ 镁基贮氢合金的放电容量衰减率, 促使贮氢合金腐蚀电位正移, 明显改善贮氢合金的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能; 与未锻造的贮氢合金相比, 在始锻温度为 400 °C、终锻温度为 310 °C 下制备的 $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ 镁基贮氢合金, 其放电容量衰减率降低了 35.68%、腐蚀电位正移了 114 mV, 综合性能最优。

关键词: 镁基贮氢合金; 充放电循环稳定性; 始锻温度; 终锻温度; 耐腐蚀性能

DOI: 10.13330/j.issn.1000-3940.2024.02.004

中图分类号: TH164

文献标志码: A

文章编号: 1000-3940 (2024) 02-0031-06

Influence of forging temperature on performance of magnesium-based hydrogen storage alloys for new energy vehicle battery

Zhang Huili^{1,2}, Zhou Zhengnan³

(1. Henan Power Plant Energy Conservation and Environmental Protection Engineering Technology Research Center, Zhengzhou 450000, China; 2. Dept of Academic Research, Zhengzhou Electric Power College, Zhengzhou 450000, China;
3. Department of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In order to investigate the influence of forging temperature on the charge-discharge cycle stability and corrosion resistance of $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ magnesium-based hydrogen storage alloy, the $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ magnesium-based hydrogen storage alloy specimens prepared by the three-step method of mechanical ball milling, tableting and sintering were forged under different initial and final forging temperatures, and the charge-discharge cycle stability and corrosion resistance at room temperature of alloy specimens were tested and comparatively analyzed. The results, show that forging can significantly reduce the decay rate of discharge capacity for $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ magnesium-based hydrogen storage alloys, promote the positive shift of corrosion potential for hydrogen storage alloys, and significantly improve the charge-discharge cycle stability and corrosion resistance of hydrogen storage alloys. Compared with the unforged hydrogen storage alloy, the discharge capacity decay rate of $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ magnesium-based hydrogen storage alloy prepared at the initial forging temperature of 400 °C and the final forging temperature of 310 °C decreases by 35.68%, and the positive shift of corrosion potential is 114 mV, and the overall performance is optimal.

Key words: magnesium-based hydrogen storage alloy; charge-discharge cycle stability; initial forging temperature; final forging temperature; corrosion resistance

镁基贮氢合金是一种极具应用前景的新能源汽车电池用贮氢合金, 因其具有较高的储氢量、较小的比重、较丰富的资源储备且清洁环保等优点, 备

受业界瞩目。Pan S X 等^[1]研究了铸态、挤压态和锻态 Mg-Y-Zn 合金的储氢性能。Yu Y C 等^[2]探索了 Mg-Ni-Y 贮氢合金的微观结构特点、储氢热力学和动力学特性。李谦等^[3]探讨了如何调控镁基材料中储氢相及其界面与储氢性能。李英杰等^[4]分析了稀土掺杂对稀土-镁基合金储氢性能的影响。鲁航等^[5]研究和探讨了 AB4 相对 A5B19 型稀土镁镍系合金储氢性能的影响。郭衍科等^[6]总结了镁基贮氢合金动力学行为改性研究进展。董卓超等^[7]研究和分

收稿日期: 2023-08-24; 修订日期: 2023-11-25

基金项目: 郑州电力高等专科学校 2023 年度科研项目 (ZEPCKY-2023-02); 2024 年度河南省科技攻关项目; 河南省高等学校重点科研项目 (22B480005)

作者简介: 张慧丽 (1978-), 女, 硕士, 副教授

E-mail: huiliwelcome@yeah.net

析了改性氢化镁基储氢材料的点火和爆炸特性。朱晓梅等^[8]进行了镁基贮氢合金 La0.47- α Sm0.53Mg α Ni3.35Al0.15 的制备和退火工艺研究。张秋雨等^[9]总结和归纳了镁基固态储氢材料的研究进展。胡建江等^[10]概述了镁基储氢材料的改性研究进展。范志丹等^[11]探讨和分析了复合镍对汽车用镁镍系合金电化学储氢行为的影响规律。张振奋等^[12]研究和探索了一种镁基贮氢合金的长储性能退化规律。朱敏等^[13]研究了镁基贮氢合金动力学调控及电化学性能。申炳泽等^[14]进行含镁高熵合金 Mg α -TiVNAlCr 储氢性能的研究。王继晨等^[15]基于无网格法进行了镁合金等温锻造成形模拟分析。但是,目前镁基贮氢合金的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能,还无法满足商业化应用的需要。机械球磨是镁基贮氢合金的常用制备方法,但机械球磨的镁基贮氢合金的性能并不理想。锻造是合金材料改性的有效方法,但目前关于镁基贮氢合金锻造改性的研究还鲜有报道。为此,本文对机械球磨新能源汽车电池用 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 镁基贮氢合金进行了不同温度下的锻造试验,研究和分析了锻造温度对机械球磨新能源汽车电池用 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 镁基贮氢合金充放电循环

稳定性和耐腐蚀性能的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验以机械球磨新能源汽车电池用 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 镁基贮氢合金为研究对象,该合金试块采用机械球磨-压片-烧结的三步法制备得到。机械球磨时,采用粒径为 $\Phi 35\sim\Phi 45\text{ }\mu\text{m}$ 的工业级 Mg 粉、V 粉和 Ni 粉,球料比为 4:1,球磨转速为 120 r \cdot min⁻¹,球磨时间为 20 h,保护气体为 0.2 MPa 的 99.999% 高纯氩,球磨机选用 GT-600 行星式球磨机。压片时,先将合金粉末倒入方形金属压片模具中进行压片,制得到方形合金试块(尺寸为 200 mm \times 200 mm \times 30 mm),压力设置为 50 kN,保压时间为 3 min。烧结时,烧结温度为 560 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 5 h,炉冷,保护气体为 0.2 MPa 的 99.999% 高纯氩。采用 ARL QUANT'X 型能量色散 X 荧光光谱仪对机械球磨-压片-烧结三步法制备的 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 镁基贮氢合金试块进行化学成分分析,其化学成分测试结果如表 1 所示。

表 1 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 镁基贮氢合金试样的化学成分(%,质量分数)

Table 1 Chemical compositions of Mg_{0.9}V_{0.1}Ni magnesium-based hydrogen storage alloy specimens(%, mass fraction)

元素	V	Ni	Si	Fe	Cu	Mn	Al	Mg
要求成分	5.95 \pm 0.30	68.84 \pm 0.30	\leq 0.050	\leq 0.005	\leq 0.050	\leq 0.015	\leq 0.015	25.20 \pm 0.30
实测成分	5.89	68.87	0.012	0.001	0.016	0.011	0.008	25.192

将合金试块线切割成 25 mm \times 25 mm \times 25 mm 的方形合金试样,在 1500 t 液压机上进行锻造试验(具体锻造方式为单向拔长)。为了研究始锻温度和终锻温度对机械球磨新能源汽车电池用 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 镁基贮氢合金性能的影响,在锻造过程中保持模具预热温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 和变形量 40% 不变,改变始锻温度和终锻温度,具体锻造工艺参数如表 2 所示。

1.2 试验方法

1.2.1 充放电循环稳定性

测试前首先制备充放电循环稳定性测试试样,具体步骤为:(1)从未锻造及锻造 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 镁基贮氢合金上随机切取 25 g 测试试样;(2)机加工成合金颗粒(粒径为 $\Phi 1\sim\Phi 3\text{ mm}$),为避免机加工过程对试验产生不良影响,所有合金测试试样在机加工过程中均采用完全相同的机加工工艺参数,并确保试样未发生明显的塑性变形;(3)将第 2 步制得

表 2 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 镁基贮氢合金试样的锻造工艺参数

Table 2 Forging process parameters of Mg_{0.9}V_{0.1}Ni magnesium-based hydrogen storage alloy specimens

试样编号	始锻温度/ $^{\circ}\text{C}$	终锻温度/ $^{\circ}\text{C}$	模具预热温度/ $^{\circ}\text{C}$	变形量
1	360	310	250	40%
2	380	310	250	
3	400	310	250	
4	420	310	250	
5	440	310	250	
6	400	270	250	
7	400	290	250	
8	400	330	250	
9	400	350	250	
10	对比试样,未进行锻造			

的合金颗粒与粒径为 $\Phi 35 \sim \Phi 45 \mu\text{m}$ 的纯金属镍粉按照质量比 1 : 1 均匀混合；（4）将第 3 步制得的混合粉末均匀涂覆在方形泡沫镍（ $15.0 \text{ mm} \times 15.0 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ ）上，并置于 MEC-II 多功能微机电化学分析仪上进行 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金的充放电循环稳定性测试。不同始锻温度和终锻温度下， $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样在充放电试验过程中采用完全相同的充放电试验参数，具体参数如表 3 所示。充放电循环稳定性的评价指标为放电容量衰减率。放电容量衰减率数值越小， $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金的充放电循环稳定性越佳；反之，放电容量衰减率数值越大， $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金充放电循环稳定性越差。 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金放电容量衰减率的具体计算公式如式（1）所示。

表 3 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金充放电试验参数

Table 3 Charge-discharge test parameters of $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ magnesium based hydrogen storage alloy

参数	充电电流/ mA	放电电流/ mA	终止电压/ V	充放电循环次数
数值	90	40	-0.3	60

$$A = \frac{C_{\max} - C_{60}}{C_{\max}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： A 为放电容量衰减率； C_{\max} 为最大放电容量； C_{60} 为进行 60 次充放电循环后的放电容量。

1. 2. 2 耐腐蚀性能

采用线切割方法在未锻造和锻造 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样上随机切取方形试样（ $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ）。采用 MEC-II 多功能微机电化学分析仪进行三电极体系的 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的室温电化学腐蚀试验，腐蚀试验的具体参数如表 4 所示。试验前进行恒电位极化的目的是去除 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样表面的氧化物。耐腐蚀性能的评价指标为放电电压。放电电压越正， $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金的耐腐蚀性能越佳；反之，放电电压越负， $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金的耐腐蚀性能越差。电化学腐蚀试验后，采用 SU5000 扫描

表 4 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的电化学腐蚀试验参数

Table 4 Electrochemical corrosion test parameters of $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ magnesium-based hydrogen storage alloy specimens

参数	工作电极	辅助电极	参比电极	试验前恒电位极化电压/ V	试验前恒电位极化时间/ s
数值	合金试样	铂黑电极	甘汞电极	-1.0	240

电子显微镜进行 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样腐蚀后的表面形貌观察。

2 试验结果及讨论分析

2.1 锻造温度对充放电循环稳定性的影响

在保持终锻温度为 $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、模具预热温度为 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 及变形量为 40% 均不变的前提下，仅改变始锻温度， $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的充放电循环稳定性测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看出：与未锻造 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样（放电容量衰减率为 40.65%）相比，在 $360 \sim 440 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 始锻温度下锻造可以显著降低合金试样的放电容量衰减率，明显提高合金试样的充放电循环稳定性；当始锻温度为 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，合金试样的放电容量衰减率从 40.65% 降低至 4.97%，放电容量衰减率降低了 35.68%，合金试样的充放电循环稳定性得到显著改善。此外，从图 1 还可看出，随始锻温度逐渐提高，合金试样的放电容量衰减率呈现先降低后升高、充放电循环稳定性先升高后下降的变化趋势。由此可以看出，从提高 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金充放电循环稳定性的角度出发，机械球磨-压片-烧结三步法制备 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金的始锻温度优选为 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

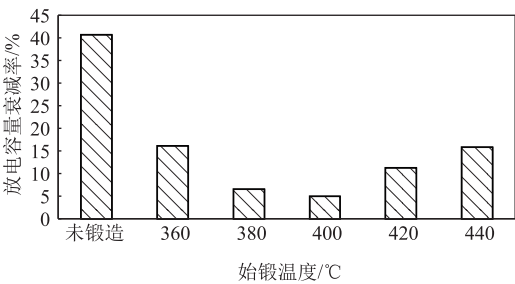


图 1 不同始锻温度下 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的充放电循环稳定性测试结果

Fig. 1 Test results of charge-discharge cycle stability for $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ magnesium-based hydrogen storage alloy specimens under different initial forging temperatures

在保持始锻温度为 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、模具预热温度为 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 及变形量为 40% 均不变的前提下，仅改变终锻温度， $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的充放电循环稳定性测试结果如图 2 所示。从图 2 可以看出：与未锻造 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样相比，在 $270 \sim 290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 终锻温度下进行锻造可以降低合金试样的放电容量衰减率，提高合金试样的充放电循环稳

定性;当终锻温度为 310 ℃ 时,合金试样的放电容量衰减率从 40.65% 降低至 4.97%,放电容量衰减率降低了 35.68%,合金试样的充放电循环稳定性得到显著改善;当终锻温度低于 290 ℃ 时,合金试样的放电容量衰减率的降低幅度较小,合金试样的充放电循环稳定性的改善效果不够明显。此外,从图 2 还可以看出,随着终锻温度的逐渐提高, $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的放电容量衰减率也呈现先降低后升高的变化趋势、 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的充放电循环稳定性先提高后下降。由此可以看出,从提高 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金充放电循环稳定性的角度出发,机械球磨-压片-烧结三步法制备 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金的终锻温度优选为 310 ℃。

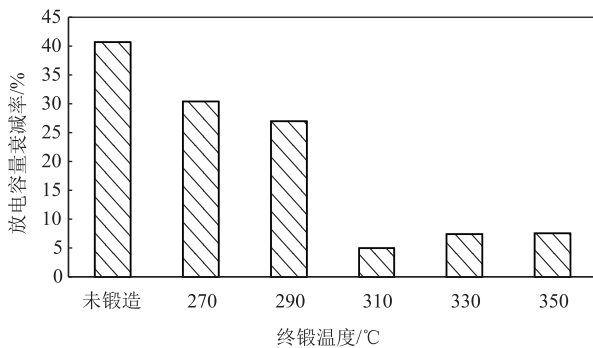


图 2 不同终锻温度下 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样充放电循环稳定性测试结果

Fig. 2 Test results of charge-discharge cycle stability for $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ magnesium-based hydrogen storage alloy specimens under different final forging temperatures

2.2 锻造温度对耐腐蚀性能的影响

在保持终锻温度为 310 ℃、模具预热温度为 250 ℃ 及变形量为 40% 均不变的前提下,仅改变始锻温度, $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的耐腐蚀性能测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,与未锻造 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样相比,在 360 ~ 440 ℃ 始锻温度下进行锻造可以促使合金试样的腐蚀电位发生明显正移,显著提高合金试样的耐腐蚀性能;当始锻温度为 400 ℃ 时,合金试样的腐蚀电位从 -1.548 V 正移至 -1.434 V,腐蚀电位正移了 114 mV,合金试样的耐腐蚀性能得到显著改善。此外,从图 3 还可看出,采用 360 ~ 440 ℃ 始锻温度对 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样进行锻造时,随着始锻温度的逐渐提高,该合金试样的腐蚀电位先正移后负移、合金试样的耐腐蚀性能先提高后下降。

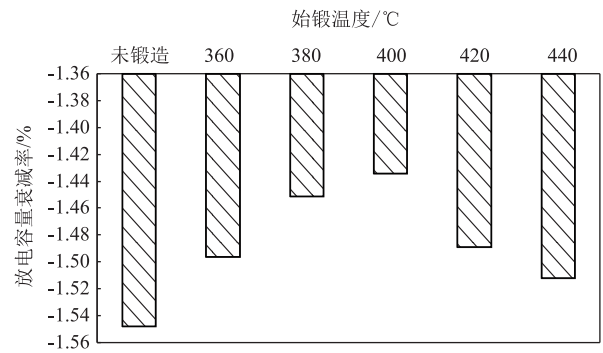


图 3 不同始锻温度下 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样耐腐蚀性能测试结果

Fig. 3 Corrosion resistance test results for $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ magnesium-based hydrogen storage alloy specimens under different initial forging temperatures

在保持始锻温度为 400 ℃、模具预热温度为 250 ℃ 及变形量为 40% 均不变的前提下,仅改变终锻温度, $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样的耐腐蚀性能测试结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,锻造促使 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金腐蚀电位发生了较为明显的正移,锻造显著提高了合金试样的耐腐蚀性能。此外,从图 4 还可看出:当终锻温度低于 290 ℃ 时,合金试样的腐蚀电位的正移幅度较小,合金试样的耐腐蚀性能的改善效果不够理想;当终锻温度为 310 ℃ 时,合金试样的腐蚀电位发生大幅度正移,合金试样的耐腐蚀性能大幅提高;当终锻温度进一步提高至 330 和 350 ℃ 时,合金试样的腐蚀电位较 310 ℃ 终锻时稍有负移,合金试样耐腐蚀性能稍有下降。与未锻造 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样相比,当终锻温度为 310 ℃ 时合金试样的腐蚀电位从 -1.548 V 正移至 -1.434 V,腐蚀电位正移了 114 mV,合金试样的耐腐蚀性能得到显著改善。

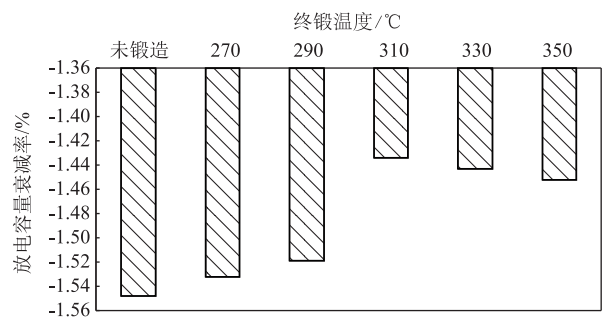


图 4 不同终锻温度下 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金试样耐腐蚀性能测试结果

Fig. 4 Corrosion resistance test results for $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ magnesium-based hydrogen storage alloy specimens under different final forging temperatures

图5为未锻造(10号试样)及锻造(3号试样,始锻温度为400℃,终锻温度为310℃)Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样电化学腐蚀后的表面形貌。从图5a和图5b的对比可以看出,未锻造合金试样在电化学腐蚀后,其表面出现密集的较大尺寸的不规则腐蚀孔洞,试样表面的腐蚀情况较为严重;而在始锻温度为400℃和终锻温度为310℃条

件下进行锻造后合金试样在电化学腐蚀后表面未出现较大尺寸的不规则孔洞,仅有细小的点状腐蚀孔,表面腐蚀情况明显减轻。由此可以看出,从提高Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金耐腐蚀性能的角度出发,机械球磨-压片-烧结三步法制备Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金的始锻温度优选为400℃、终锻温度优选为310℃。

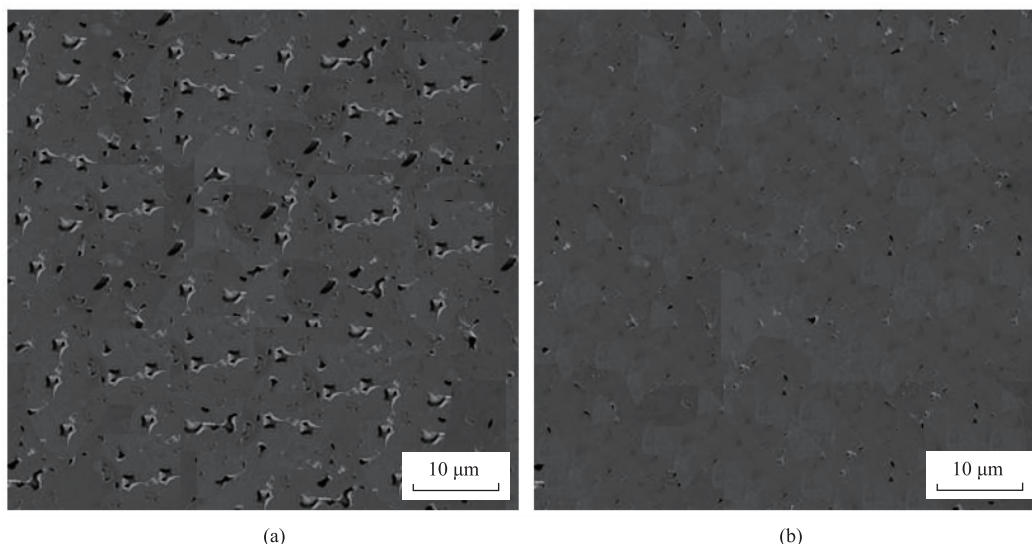


图5 未锻造(a)和锻造后(b)Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样电化学腐蚀后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of unforged (a) and forged (b) Mg_{0.9}V_{0.1}Ni magnesium-based hydrogen storage alloy specimens after electrochemical corrosion

始锻温度是Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金合金试样锻造过程中的重要工艺参数。在锻造过程中如果始锻温度过低,一方面可能无法完全奥氏体化,导致合金试样内部的晶粒尺寸差异较大且晶粒无法完全细化,势必引起其在充放电循环过程中出现放电容量的快速衰减以及电化学腐蚀过程中的快速腐蚀,降低合金试样的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能;另一方面,过低的始锻温度将导致合金试样的塑性变差,在锻造过程中可能产生开裂或者产生内部微裂纹,从而导致其在充放电循环过程中出现放电容量的快速衰减以及电化学腐蚀过程中的加速腐蚀,导致合金试样的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能不佳。在锻造过程中若采用过高的始锻温度,Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样在锻造过程中容易发生过热或过烧,导致内部晶粒粗化或晶界局部融化,加快合金试样放电容量的衰减和电化学腐蚀,导致其充放电循环稳定性和耐腐蚀性能下降。所以,在锻造过程中,Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样的始锻温度不宜过低,也不宜过高。

终锻温度也是Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金合金试样锻造过程中的重要工艺参数。在锻造过程中如果终锻温度过低,Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样内部容易出现加工硬化,试样塑性下降、变形抗力急剧增加,容易在锻造过程中开裂或产生内部裂纹,势必加速Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样的放电容量衰减以及电化学腐蚀,导致Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样难以获得理想的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能。如果终锻温度过高,停锻之后,Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样内部的晶粒会继续长大,会出现粗晶组织,加快合金试样的放电容量衰减和电化学腐蚀,降低合金试样的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能。因此,Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金试样的终锻温度不宜过低,也不宜过高。

3 结论

(1) 通过机械球磨-压片-烧结三步法制备的Mg_{0.9}V_{0.1}Ni镁基贮氢合金,锻造可以明显降低其放

电容量衰减率、促使腐蚀电位正移,明显改善贮氢合金的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能。

(2) 与未锻造的 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金相比,在始锻温度为 400 °C 和终锻温度为 310 °C 条件下进行锻造后,贮氢合金的放电容量衰减率从 40.65% 降低至 4.97%,放电容量衰减率降低了 35.68%;腐蚀电位从 -1.548 V 正移至 -1.434 V,腐蚀电位正移了 114 mV。

(3) 在 360~440 °C 始锻温度范围内对机械球磨-压片-烧结三步法制备的 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金进行锻造时,贮氢合金的放电容量衰减率先降低后升高、腐蚀电位先正移后负移,贮氢合金的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能均先提高后下降。

(4) 机械球磨-压片-烧结三步法制备 $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ 镁基贮氢合金的始锻温度优选为 400 °C,终锻温度优选为 310 °C。

参考文献:

- [1] Pan S X, Zhang J, Zhou X J, et al. Investigation on hydrogen storage properties of as-cast, extruded and swaged Mg-Y-Zn alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47 (81): 34545-34554.
- [2] Yu Y C, Ji Y Q, Zhang S H, et al. Microstructure characteristics, hydrogen storage thermodynamic and kinetic properties of Mg-Ni-Y based hydrogen storage alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47 (63): 27059-27070.
- [3] 李谦, 孙璇, 罗群, 等. 镁基材料中储氢相及其界面与储氢性能的调控 [J]. 金属学报, 2023, 59 (3): 349-370.
Li Q, Sun X, Luo Q, et al. Regulation of hydrogen storage phase and its interface in magnesium-based materials for hydrogen storage performance [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2023, 59 (3): 349-370.
- [4] 李英杰, 姚继伟, 雍辉, 等. 稀土掺杂对稀土-镁基合金储氢性能的影响 [J]. 材料导报, 2022, 36 (20): 183-190.
Li Y J, Yao J W, Yong H, et al. Effect of rare earth doping on hydrogen storage properties of Re-Mg based hydrogen storage alloys [J]. Materials Reports, 2022, 36 (20): 183-190.
- [5] 鲁航, 王文凤, 陶旭杰, 等. AB₄ 相对 A5B₁₉ 型稀土镁镍系合金储氢性能的影响研究 [J]. 稀土, 2023, 44 (1): 157-164.
Lu H, Wang W F, Tao X J, et al. Effect of AB₄ phase on hydrogen storage properties of A5B₁₉-type Re-Mg-Ni-based alloy [J]. Chinese Rare Earths, 2023, 44 (1): 157-164.
- [6] 郭衍科, 罗文博, 王昕阳, 等. 镁基贮氢合金动力学行为改性研究进展 [J]. 热力发电, 2022, 51 (11): 11-24.
Guo Y K, Luo W B, Wang X Y, et al. Research progress on dynamic behavior modification of magnesium based hydrogen storage alloys [J]. Thermal Power Generation, 2022, 51 (11): 11-24.
- [7] 董卓越, 吴星亮, 徐飞扬, 等. 改性氢化镁基储氢材料的点火和爆炸特性 [J]. 含能材料, 2021, 29 (10): 977-984.
Dong Z C, Wu X L, Xu F Y, et al. Ignition and explosion characteristics of modified magnesium hydride based hydrogen storage materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021, 29 (10): 977-984.
- [8] 朱晓梅, 罗统钊, 蒋志军, 等. 镁基储氢合金 $\text{La}_{0.47-x}\text{Sm}_{0.53}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ 的制备和退火工艺研究 [J]. 稀土, 2022, 43 (4): 121-128.
Zhu X M, Luo T Z, Jiang Z J, et al. Preparation and annealing technology of magnesium-based hydrogen storage alloy $\text{La}_{0.47-x}\text{Sm}_{0.53}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.15}$ [J]. Chinese Rare Earths, 2022, 43 (4): 121-128.
- [9] 张秋雨, 任莉, 李映辉, 等. 镁基固态储氢材料研究进展 [J]. 科技导报, 2022, 40 (23): 6-23.
Zhang Q Y, Ren L, Li Y H, et al. Research progress in magnesium based solid hydrogen storage materials [J]. Technology Review, 2022, 40 (23): 6-23.
- [10] 胡建江, 姬晓隆, 刘明硕, 等. 镁基储氢材料改性研究进展 [J]. 中国材料进展, 2023, 42 (2): 89-97.
Hu J J, Ji X L, Liu M S, et al. Research progress in modification of magnesium based hydrogen storage materials [J]. Progress in Materials in China, 2023, 42 (2): 89-97.
- [11] 范志丹, 王鹏程. 复合镍对汽车用镁镍系合金电化学储氢行为的影响 [J]. 实验室研究与探索, 2021, 40 (3): 62-66.
Fan Z D, Wang P C. Effect of composite nickel on electrochemical hydrogen storage behavior of magnesium nickel series alloys for automotive applications [J]. Laboratory Research and Exploration, 2021, 40 (3): 62-66.
- [12] 张振奋, 宋力骞, 钱华, 等. 一种镁基贮氢合金长储性能退化规律研究 [J]. 火工品, 2021 (2): 1-4.
Zhang Z F, Song L Q, Qian H, et al. Study on the degradation law of long-term storage performance of a magnesium based hydrogen storage alloy [J]. Initiating Explosive Device, 2021 (2): 1-4.
- [13] 朱敏, 欧阳柳章. 镁基贮氢合金动力学调控及电化学性能 [J]. 金属学报, 2021, 57 (11): 1416-1428.
Zhu M, Ouyang L Z. Kinetic regulation and electrochemical properties of magnesium based hydrogen storage alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57 (11): 1416-1428.
- [14] 申炳泽, 樊建锋, 郭卉君. 含镁高熵合金 $\text{Mg}_x\text{TiVNiAlCr}$ 储氢性能的研究 [J]. 铸造技术, 2021, 42 (7): 565-569.
Shen B Z, Fan J F, Guo H J. Study of the hydrogen storage properties of magnesium-containing $\text{Mg}_x\text{TiVNiAlCr}$ high entropy alloy [J]. Foundry Technology, 2021, 42 (7): 565-569.
- [15] 王继晨, 刘飞, 鲍益东, 等. 基于无网格法的镁合金等温锻造成形模拟分析 [J]. 锻压技术, 2023, 48 (2): 10-15.
Wang J C, Liu F, Bao Y D, et al. Simulation and analysis on isothermal forging for magnesium alloy based on meshless method [J]. Forging & Stamping Technology, 2023, 48 (2): 10-15.