

锻造

旋锻变形量对新能源汽车电池用钒基储氢合金性能的影响

成 林¹, 张文明², 宋建桐¹

(1. 北京科技职业大学 汽车工程学院, 北京 100176; 2. 北京科技大学 机械工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了研究旋锻变形量对汽车电池用钒基储氢合金性能的影响, 采用 5 种不同的旋锻变形量对汽车电池用 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金进行旋锻试验, 并进行了耐腐蚀性能和充放电循环稳定性的测试与对比分析。结果表明: 旋锻变形量对 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性产生了显著的影响。随旋锻变形量的增加, 合金试样被置于室温氢氧化钠腐蚀溶液中测得的腐蚀电位先正移后负移, 合金 5000 次充放电循环后的放电容量衰减率测试值先减小后增大, 合金具有先增高降后降低的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性。与旋锻变形量为 10% 时的合金试样相比, 旋锻变形量为 25% 时, 合金试样的腐蚀电位正移 82 mV、放电容量衰减率减小 40.7%。最终得出, V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的最优旋锻变形量为 25%。

关键词: V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金; 旋锻; 变形量; 耐腐蚀性能; 充放电循环稳定性

DOI: 10.13330/j.issn.1000-3940.2025.05.001

中图分类号: TH164

文献标志码: A

文章编号: 1000-3940 (2025) 05-0001-06

Effect of rotary forging deformation amount on performance of vanadium-based hydrogen storage alloy for new energy vehicle battery

Cheng Lin¹, Zhang Wenming², Song Jiantong¹

(1. School of Automotive Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100176, China;

2. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to study the influence of rotary forging deformation amount on the performance of vanadium-based hydrogen storage alloy for vehicle battery, the rotary-forging tests on V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy for vehicle battery were conducted using five different rotary forging deformation amounts, and the corrosion resistance performance and the stability of charge-discharge cycles were tested and compared. The results show that the rotary forging deformation amount has a significant impact on the corrosion resistance performance and the stability of charge-discharge cycles for V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy specimens. As the rotary forging deformation amount increases, the corrosion potential of alloy specimens in sodium hydroxide solution at room temperature first shifts positive and then negative, and the discharge capacity attenuation of alloy after 5000 charge-discharge cycles gradually decreases and then increases. The corrosion resistance performance and the stability of charge-discharge cycles of alloy both increase first and then decrease. Compared with the specimen with the rotary forging deformation amount of 10%, when the rotary forging deformation amount is 25%, the corrosion potential of the alloy specimen shifts 82 mV positively, and the discharge capacity attenuation decreases by 40.7%. It is concluded that the optimal rotary forging deformation amount of V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy specimen is 25%.

Key words: V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy; rotary forging; deformation amount; corrosion resistance performance; stability of charge-discharge cycles

钒基储氢合金因其特有的室温吸放氢且储氢容量较大等优点, 极具应用潜力。然而, 钒基储氢合金在实际工程中还存在一些迫切需要解决的技术问

题, 例如耐腐蚀性能不理想、充放电循环稳定性较差等^[1], 这对其商业化应用产生了极大影响。研究人员尝试通过合金成形方法的优化来提高储氢合金的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性。王艳丽^[2]研究了不同铸造工艺下制得的钒钛储氢合金的电化学性能, 发现超声铸造优于常规铸造, 可使合金的耐腐蚀性能和电化学循环稳定性均得到显著提高。吴正乾和程艳^[3]研究了机械振动对动力电池用钒基

收稿日期: 2024-06-18; 修订日期: 2024-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50475173)

作者简介: 成 林 (1981-), 男, 博士, 副教授

E-mail: 101482@bpi.edu.cn

储氢合金组织与性能的影响,发现机械振动辅助浇铸能有效提高合金的耐腐蚀性能和循环稳定性。孙成宁等^[4]采用不同振动频率和振动时间的机械振动辅助制备了汽车电池用 V3TiNi0.56 钒基储氢合金,并进行了耐腐蚀性能和充放电循环稳定性的测试与分析,确定优选的制备工艺参数为:振动频率为 40 Hz、振动时间为 20 s。魏胜君和刘利杰^[5]采用不同球磨转速和烧结温度制备了 V3TiNi0.56Al0.3 电池负极用钒基储氢合金,研究发现球磨转速和烧结温度对合金吸放氢性能和电化学稳定性产生了显著的影响。吴玲^[6]分析了空冷、水冷和液氮冷却 3 种凝固方式对钒基储氢合金电化学性能的影响,发现空冷效果最差、液氮冷却效果最佳,水冷效果介于二者之间。

旋锻是一种通过旋转和推进模具来加工金属的成形方法,是改善金属材料性能的一种有效变形处理方法。近年来,研究人员通过旋锻工艺对金属材料进行变形处理,可以显著提高金属材料的塑性变形能力,改善其综合性能。王明绪和刘强强^[7]分析了旋锻技术对钒基储氢合金充放电循环稳定性和耐腐蚀性能的影响规律,发现旋锻后的粉末冶金 V3TiNi0.56Al0.3 钒基储氢合金的充放电循环稳定性和耐碱液腐蚀性能得到显著提升。但目前尚无旋锻变形量对钒基储氢合金性能影响的报道。合理的旋锻变形量可以使材料获得理想的综合性能,并且有助于消除材料中的缺陷和应力集中^[8-9]。因此,本文将深入探究旋锻变形量对 V3TiNi0.56Cr0.3 钒

基储氢合金耐腐蚀性能和充放电循环稳定性方面的具体影响机制,为钒基储氢合金的工程应用提供可靠的理论基础和试验依据。

1 试样材料及试验方法

1.1 试验材料

旋锻坯料选用中频感应熔炼的 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样棒材。合金棒材在旋锻前进行了均匀化退火处理,均匀化退火工艺为 850 ℃×10 h。合金棒材的具体尺寸为:直径为 $\Phi 15$ mm、长度为 20 mm。表 1 为 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的要求和实测化学成分。在 PYT-20.1T 型旋锻机上进行 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的旋锻试验,旋锻具体工艺参数如表 2 所示。

旋锻是一种结合了锻造与轧制的成形方法,将锤头安装在围绕工件旋转的圆盘上,即锤头在围绕工件旋转的同时打击工件,使工件产生塑性变形^[10-11]。在旋锻过程中,旋锻变形量是一个极其重要的工艺参数,是指试样旋锻前后截面积之比,计算公式见式(1)。为了研究旋锻变形量对 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金所具有的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性的影响规律,在旋锻试验过程中,保持坯料加热温度、保温时间、轴向送进速度和旋锻道次等工艺参数均不变,仅改变试样的旋锻变形量。旋锻后的所有 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样均未进行热处理。

表 1 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样化学成分(%,质量分数)

Table 1 Chemical compositions of V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy specimens(%, mass fraction)

化学元素	Ti	Ni	Cr	其他杂质元素	V
要求成分	19.200±0.500	13.200±0.500	6.300±0.500	≤0.150	余量
实测成分	19.286	13.174	6.347	0.108	余量

表 2 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的旋锻工艺参数

Table 2 Rotary forging process parameters of V3TiNi0.56-Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy specimens

试样 编号	旋锻变形 量/%	坯料加热 温度/℃	保温时间/ min	轴向送进速度/ (mm·min ⁻¹)	旋锻道次/ 次
1#	10				
2#	15				
3#	20	950	10	900	1
4#	25				
5#	30				

$$A = \frac{S_0}{S_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A 为旋锻变形量; S_0 为旋锻前合金试样(锻坯)的横截面积; S_1 为旋锻后合金试样的横截面积。

1.2 试验方法

1.2.1 耐腐蚀性能测试

在不同旋锻变形量下制备得到的 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样中部切取腐蚀试样,试样为圆片状,尺寸为 $\Phi 10$ mm×5 mm。在室温条件下,采用三电极体系,在型号为 CHI440B 的电化学工作站上完成钒基储氢合金试样的腐蚀实验,所用的电化学

腐蚀液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液, 电化学腐蚀试验装置示意图如图 1 所示。电化学腐蚀试验后, 采用 TESCAN VEGA 型扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 拍摄合金试样腐蚀试验后的表面形貌。

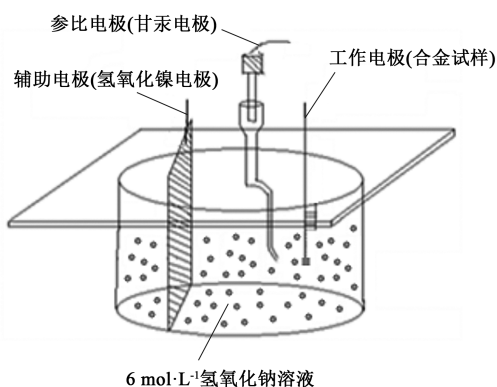


图1 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样电化学腐蚀试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical corrosion test device for V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy specimens

1.2.2 充放电循环稳定性测试

在不同旋锻变形量下制备得到的 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样中部切取充放电试验用的合金试样, 再将合金试样磨成合金粉末 (粒径为 $\Phi 60 \sim \Phi 80 \mu\text{m}$), 然后与金属镍粉 1:1 (质量比) 混合, 并添加适量的聚四氟乙烯乳液, 涂在泡沫镍片上 (涂覆厚度为 1 mm), 经 80°C 烘干后以 250 MPa 的压力将其压制成充放电循环稳定性测试用的电极。在 CHI440B 型电化学工作站上进行合金试样的充放电试验, 具体的参数设置为: 充电时间为 3 h、充电电流为 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、放电电流为 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、放电截止电位为 -0.4 V 、充放电循环次数为 5000 次。通过放电容量衰减率这一技术指标来表征 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样在反复循环充放电的过程中所展现出的稳定性, 放电容量衰减率的具体计算公式如式 (2) 所示。

$$\eta = \frac{C_{\max} - C_i}{C_{\max}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为放电容量衰减率; C_{\max} 为最大放电容量; C_i 为 5000 次充放电循环结束时的放电容量。

2 试验结果与分析

2.1 耐腐蚀性能

图 2 为采用不同旋锻变形量下制备得到的 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样在室温氢氧化钠溶液中的腐蚀试验结果。从图 2 可知, 随旋锻变形

量的增加, 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逐渐提高后下降。当旋锻变形量为 10% 时, 合金试样的腐蚀电位处于最负值 (-0.183 V), 此时合金试样的耐腐蚀性能最差; 当旋锻变形量增加至 25% 时, 合金试样的腐蚀电位处于最正值 (-0.101 V), 合金试样的耐腐蚀性能最佳, 比起旋锻变形量为 10% 时正移了 82 mV, 合金试样的耐腐蚀性能得到显著提升; 当旋锻变形量进一步增大至 30% 时, 合金试样的腐蚀电位较旋锻变形量为 25% 时出现了负向移动, 合金试样的耐腐蚀性能下降。

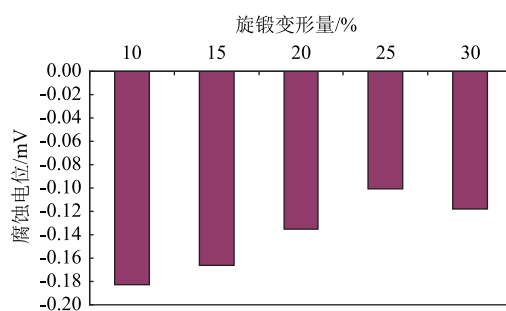


图2 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样在室温氢氧化钠溶液中的腐蚀试验结果

Fig. 2 Corrosion test results of V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy specimens in sodium hydroxide solution at room temperature

图 3 为采用不同旋锻变形量下制备得到的 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样经过室温氢氧化钠溶液腐蚀后的情况。由图 3 可知, 随着旋锻变形量的增加, 合金试样电化学腐蚀后表面的腐蚀情况先逐渐减轻后变严重。当旋锻变形量为 10% 时, 合金试样在电化学腐蚀的作用下, 其表面产生了较多大小不一的明显腐蚀深坑, 腐蚀较为严重; 当旋锻变形量增加至 25% 时, 合金试样电化学腐蚀后表面没有粗大腐蚀坑, 仅有部分点状腐蚀, 比旋锻变形量为 10% 时的腐蚀现象明显缓解, 合金试样抵抗碱液腐蚀的能力显著提升; 当旋锻变形量进一步增大至 30% 时, 合金试样电化学腐蚀后表面基本布满点状腐蚀和较小的腐蚀坑, 合金试样的耐腐蚀性能较旋锻变形量为 25% 时有所降低。

2.2 充放电循环稳定性

图 4 为采用不同旋锻变形量下制备得到的 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的充放电循环稳定性测试结果。从图 4 可知, 随着旋锻变形量的增加, 合金试样在 5000 次充放电循环试验后测出的放电容量衰减率先逐渐减小然后增大, 合金试样的充放电循环稳定性显示出一种先高后低的变化趋势。当旋

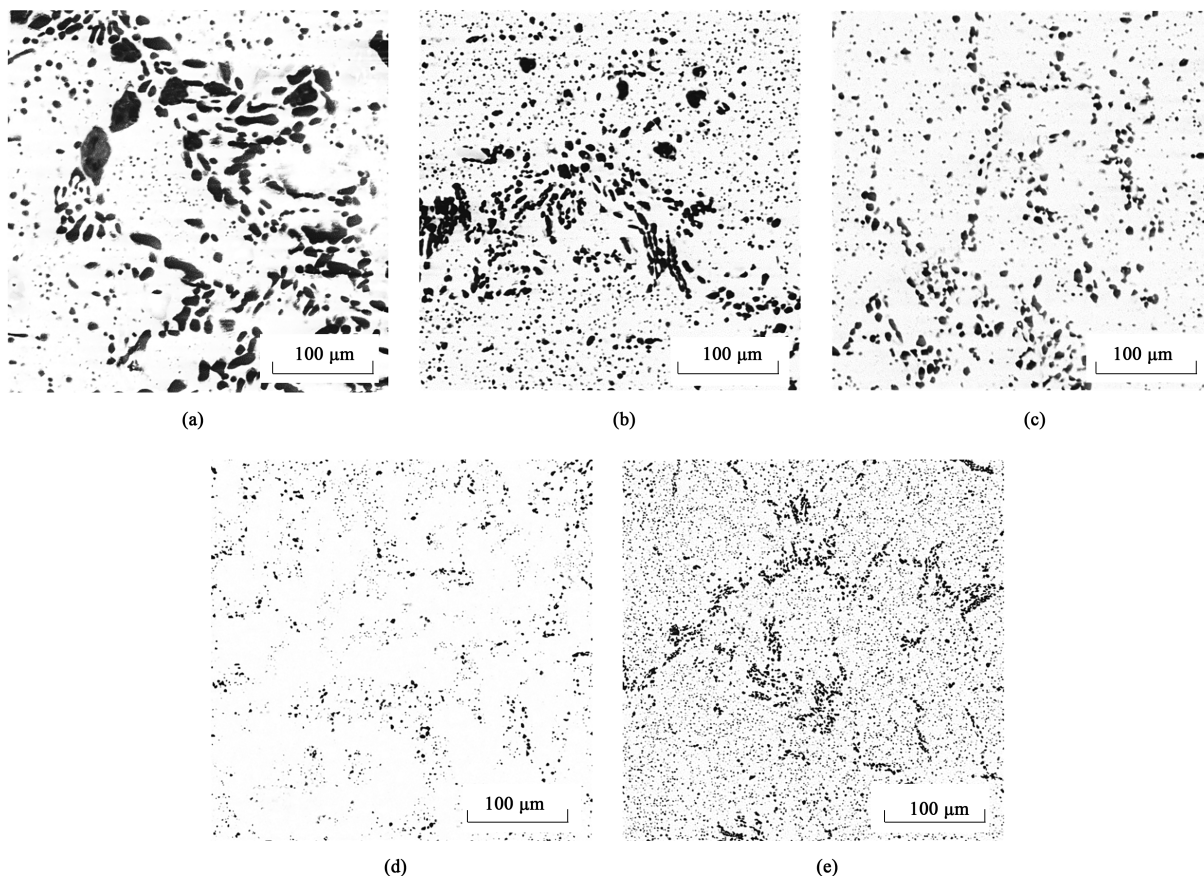


图 3 不同旋锻变形量下 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样电化学腐蚀后表面形貌 SEM 照片
(a) 10% 变形量 (b) 15% 变形量 (c) 20% 变形量 (d) 25% 变形量 (e) 30% 变形量

Fig. 3 SEM images of surface morphology for V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy specimens after electrochemical corrosion at different rotary forging deformation amounts

(a) Deformation amount of 10% (b) Deformation amount of 15% (c) Deformation amount of 20%
(d) Deformation amount of 25% (e) Deformation amount of 30%

锻变形量为 10% 时, 合金试样的放电容量衰减率处于最大值 (73.4%), 合金试样的充放电循环稳定性最差; 当旋锻变形量增加至 25% 时, 合金试样的放电容量衰减率处于最小值 (32.7%), 合金试样的充放电循环稳定性最佳, 放电容量衰减率比旋锻变形量为 10% 时减小了 40.7%, 合金试样的充放电循环稳定性得到显著提升; 当旋锻变形量进一步增大至 30% 时, 合金试样的放电容量衰减率较旋锻变形量为 25% 时增大, 合金试样的充放电循环稳定性下降。

2.3 讨论与分析

在旋锻过程中, V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的塑性变形对其耐腐蚀性能和充放电循环稳定性具有重要的影响。合理的旋锻变形量可以使合金试样获得理想的内部组织, 并且有助于消除材料中的缺陷和应力集中, 从而获得理想的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性^[8-9]。V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的旋锻处理可以提高其耐腐蚀性能和充放电循环稳定

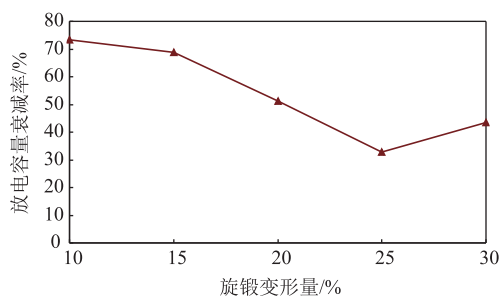


图 4 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样在 5000 次充放电循环试验后的放电容量衰减率

Fig. 4 Discharge capacity attenuation after 5000 charge-discharge cycles of V3TiNi0.56Cr0.3 vanadium-based hydrogen storage alloy specimens

性的机理主要涉及到合金试样的微观结构改变和表面状态改变^[9,12-13]。一方面, 旋锻是一种通过锻压成形的金属加工方法, 旋锻过程中对合金试样进行了一系列包括热处理和形变处理在内的热机械处理, 改变了

合金试样内部的微观组织结构, 促使合金试样内部晶粒更加细化、晶粒分布更加均匀, 内部原有缺陷得到减少或消除, 从而改善合金试样的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性; 另一方面, 在旋锻过程中, 合金试样经历了一系列包括热处理和形变处理在内的热机械处理, 合金试样表面更加均匀、致密, 减少了表面的缺陷和杂质, 从而提高了合金试样的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性^[6,9,12-13]。然而, 如果旋锻变形量过大, 可能会导致合金试样的晶粒破碎, 从而影响合金试样的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性。

已有的研究表明^[13], V-Ti-Ni-Cr 系钒基储氢合金为多晶结构的储氢合金, 在合金试样的内部存在大量的网状型晶界, 这些网状型晶界区域无论是物理属性还是化学属性, 均与晶粒本身有明显不同。该区域内的原子排布较为杂乱, 也结构相对疏松, 比晶粒本身具有更大的活性和不稳定性。将 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样置于室温氢氧化钠溶液中进行电化学腐蚀的过程中, 由于晶界与晶粒本身电极电位的不相同, 在合金试样表面可以形成一种腐蚀微电池, 造成合金试样在氢氧化钠溶液中的晶间腐蚀。随着旋锻变形量从 10% 逐渐增加至 30%, 合金试样的腐蚀电位先逐渐正移后出现负移, 合金试样的耐腐蚀性能呈现出先逐渐提高然后下降的趋势。这是因为随着旋锻变形量的增加, 一方面晶粒的细化和组织的均匀化程度得到了显著提高, 另一方面变形量的增加可以消除材料内部的缺陷和应力集中点, 从而提高了合金试样的耐腐蚀性能。但是, 过大的旋锻变形量将导致合金试样的晶粒破碎, 放大了晶界与晶粒本身的差异, 合金试样在氢氧化钠溶液中的晶间腐蚀加重, 使得氢氧化钠溶液更容易在电化学腐蚀过程中侵蚀合金试样内部, 导致合金试样的耐腐蚀性能下降。

另外, 已有研究表明^[1,13], V-Ti-Ni-Cr 系钒基储氢合金在充放电循环过程中的合金粉化和氧化腐蚀, 导致了合金在充放电循环过程中出现放电容量衰减, 导致合金充放电循环稳定性下降。随着旋锻变形量的增加, 一方面, 变形量的增加可以提高材料的变形能力, 使得材料更容易发生塑性变形; 另一方面, 晶粒的细化和组织的均匀化程度得到了显著提高; 而且变形量的增加可以消除材料内部的缺陷和应力集中点, 从而有效阻碍合金试样在充放电循环过程中的粉化和氧化腐蚀发生进度, 从而提高合金试样的充放电循环稳定性。但是过大的旋锻变形量将导致合金试样的晶粒破碎, 加速了合金试

样在充放电循环过程中的粉化和氧化腐蚀发生速度, 导致合金试样在充放电循环过程中出现较大的放电容量衰减, 导致合金试样充放电循环稳定性下降。

综上所述, 旋锻变形量的变化显著影响了 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性。在旋锻过程中选取恰当的旋锻变形量, 可以显著提高合金试样的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性。后续, 作者将进一步研究旋锻变形量对 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样吸放氢性能的影响, 以及旋锻其他工艺参数对合金试样综合性能的影响, 以进一步优化 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金在旋锻过程中的工艺参数, 助力极具应用潜力的 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金尽早步入商业化应用。

3 结论

(1) 旋锻变形量对 V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的耐腐蚀性能和充放电循环稳定性产生了显著的影响。V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的旋锻变形量优选为 25%。

(2) 随旋锻变形量的增加, V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样置于室温氢氧化钠溶液中测得的腐蚀电位先逐渐正向移动然后向负向移动, 合金试样的耐腐蚀性能先逐渐提高然后下降。旋锻变形量增加至 25% 时, V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的腐蚀电位比旋锻变形量为 10% 时正移了 82 mV。

(3) 随旋锻变形量增加, V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样在 5000 次充放电循环试验以后测出的放电容量衰减率先逐渐减小然后增大, 合金试样的充放电循环稳定性先逐渐提高然后下降。旋锻变形量增加至 25% 时, V3TiNi0.56Cr0.3 钒基储氢合金试样的放电容量衰减率与旋锻变形量为 10% 的合金试样的放电容量相比, 衰减率减小了 40.7%。

参考文献:

- [1] 任权兵, 钟鸣, 郑波, 等. 稀土元素改性钒基固溶体储氢合金研究进展 [J]. 应用化学, 2023, 40 (12): 1601-1612.
Ren Q B, Zhong M, Zheng B, et al. Research progress on rare earth element modified V-based solid solution hydrogen storage alloys [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2023, 40 (12): 1601-1612.
- [2] 王艳丽. 制备工艺对钒钛储氢合金电化学性能的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38 (5): 60-63.
Wang Y L. Effect of preparation method on the electrochemical performances of vanadium-titanium hydrogen storage alloy [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38 (5): 60-63.

(下转第 119 页)