

文章编号: 1003-7837(2004)01-0051-04

MINi_{5-x}(CoMnAl)_x 贮氢合金铸锭的组织与性能

彭成红, 朱敏

(华南理工大学机械工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 用 XRD, SEM 对感应熔炼法制备的 MINi_{5-x}(CoMnAl)_x (MI 为富镧混合稀土) 贮氢合金的结构和组织进行了研究. 结果表明该合金是单相 CaCu₅ 型贮氢合金, 其晶格常数为: $a = 0.50328 \text{ nm}$, $c = 0.39812 \text{ nm}$. 用混合酸 ($V_{\text{硝酸}}: V_{\text{氢氟酸}}: V_{\text{甘油}} = 1:2:3$) 腐蚀能观察到合金的金相组织形貌. 铸态合金表层为细晶粒区, 心部为粗晶粒区. EPMA 分析表明铸态合金中的成分分布不均匀, 心部稀土成分明显偏离平均成分. 用 BS-9300 对合金各部位的样品粉末进行电化学性能测试, 心部的电化学性能较差.

关键词: 贮氢合金; 金相组织; 电化学性能

中图分类号: TG146.45 **文献标识码:** A

1969 年荷兰 Philips 实验室 H. Zijlstra 等科学家发现 SmCo₅ 能大量吸收氢气, 引起人们的极大兴趣. 1984 年该实验室研制的 LaNi₅ 系多元贮氢电极材料在循环寿命上取得重大突破后, 以贮氢合金为阳极的 MH/Ni 二次电池开始了飞速的发展. 美国 Ovinic 公司和日本的松下、三洋、东芝公司在 1990 年 10 月将此类电池投放市场. 我国自 20 世纪 70 年代开始对贮氢合金进行研究的有南开大学、机电部十八所、浙江大学和华南理工大学等^[1,2], 广州有色金属研究院等单位也相继开展了对合金制备和电池装配工艺方面的研究, 并取得了巨大的成功. 贮氢合金, 尤其是 MINi_{5-x}(CoMnAl)_x 系贮氢合金已经在我国电池行业广泛应用. 由于我国贮氢合金和 MH/Ni 电池的价格便宜且性能优良, 使日本逐渐退出了这一市场的领先地位.

目前, 主要采用感应熔炼法制备该合金. 先用刚玉坩埚在氩气保护下熔融, 然后注入水冷铸模, 最后将合金铸锭直接粉化或退火粉化后投入使用. 铸锭组织与合金的性能有着必然的联系, 同一合金铸锭其内部不同部位的性能必然有所不同. 本文针对这一问题进行研究, 对熔炼工艺的控制有一定的指导意义.

1 试验方法

收稿日期: 2003-07-04

作者简介: 彭成红(1966-), 女, 四川西昌人, 工程师, 硕士.

1.1 合金熔炼

本合金分子式可写为: MINi_{5-x}(CoMnAl)_x ($0 < x < 0.35$, MI 为富镧混合稀土合金, 其余为纯度 99% 以上的金属). 合金是在氩气保护下的真空感应炉中熔炼而成. 合金铸锭经粉碎后, 取少量粉末进行 XRD 分析.

富镧混合稀土中的主要元素是 La, 其次是 Nd 和 Pr, 其含量见表 1.

表 1 富镧混合稀土中的主要元素及含量

Table 1 Primary elements and content of lanthanum - rich mixed rare earth

| 稀土元素 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Y |
|--------|-----|----|----|-----|-------|-------|
| 含量 w/% | >70 | <4 | <9 | 8.5 | <0.15 | <0.15 |

1.2 合金铸锭各部位组织的微观结构分析

在铸锭的表层、中间和心部分别取样, 并将其磨光、抛光后腐蚀. 所采用的腐蚀液分别为: 体积分数 3% 硝酸酒精、3% 硝酸水溶液和混合酸 ($V_{\text{硝酸}}: V_{\text{氢氟酸}}: V_{\text{甘油}} = 1:2:3$). 用 CXA-733 型电子探针 (EP) 和 S-550 扫描电镜 (SEM) 分别对试样进行显微组织分析, 以选择适宜的腐蚀液.

1.3 合金粉末的制备

取铸锭中间和心部(铸锭表皮几毫米难以取样)作试样,用破碎机将试样合金破碎成小块.按球料质量比 10:1 装料,球磨罐抽真空后加入氩气保护进行球磨.磨机转速 150 r/min,球磨 15 min.

1.4 电化学性能测试

将合金粉末与适量镍粉或电解石墨粉混合均匀,加入质量分数为 3% 的聚四氟乙烯乳液作为粘结剂.将混合物均匀涂在发泡镍基体上,干燥后用压力机压成厚约 0.5 mm 的阳极极片.

电解液为 6 mol/L KOH 溶液,与氢氧化镍正极组成模拟电池,采用 200 mA/g 充电至 1.6 V,搁置 5 min, 200 mA/g 放电至 1.0 V.用 BS-9300 二次电池性能检测装置进行电化学性能测试.

1.5 XRD 分析

XRD 分析所用仪器为 Philips x'Pert MPD Pro., Cu 靶, $K\alpha$ 衍射.

2 试验结果与分析

2.1 铸态合金的 XRD 分析

铸态合金的 XRD 图谱如图 1 所示, XRD 分析表明,合金是 CaCu_5 型单相结构,其晶格常数用最小二乘法计算为: $a = 0.50328 \text{ nm}$, $c = 0.39812 \text{ nm}$, $V = 0.087330 \text{ nm}^3$. $\text{MnNi}_5-x(\text{CoMnAl})_x$ 系贮氢合金 XRD 2θ 的观察值、计算值及其偏差列于表 2. 由表 2 可见,该晶格常数的计算结果是可靠的.

这一结果与 LaNi_5 的 JCD 卡片 42-1191 比较, a 稍有增加, c 稍有减小,晶胞体积增大.

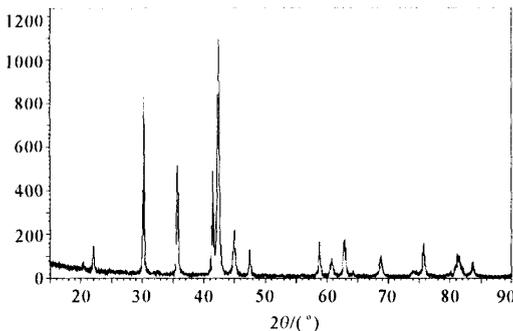


图 1 $\text{MnNi}_5-x(\text{CoMnAl})_x$ 系贮氢合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD morphology of $\text{MnNi}_5-x(\text{CoMnAl})_x$ alloy

表 2 $\text{MnNi}_5-x(\text{CoMnAl})_x$ 系贮氢合金 XRD 的观察值、计算值及其偏差

Table 2 Observed and calculated values for $\text{MnNi}_5-x(\text{CoMnAl})_x$ alloy by XRD

| H | K | L | 2θ (观察值) | 2θ (计算值) | 偏差 |
|---|---|---|-----------------|-----------------|---------|
| 0 | 1 | 0 | 20.3652 | 20.3752 | -0.0100 |
| 1 | 1 | 0 | 35.6762 | 35.6788 | -0.0026 |
| 0 | 2 | 0 | 41.4345 | 41.4328 | 0.0017 |
| 1 | 1 | 1 | 42.4462 | 42.4972 | -0.0510 |
| 0 | 2 | 1 | 47.5794 | 47.5658 | 0.0136 |
| 1 | 2 | 1 | 60.8217 | 60.8537 | -0.0320 |
| 0 | 3 | 0 | 64.0950 | 64.0939 | 0.0011 |
| 0 | 3 | 1 | 68.7819 | 68.7826 | -0.0007 |
| 2 | 2 | 0 | 75.5519 | 75.5701 | -0.0182 |
| 1 | 3 | 1 | 83.5865 | 83.5902 | -0.0037 |

2.2 铸态合金的组织形貌

从铸态合金的剖面可容易地观察到合金铸锭表

图 3 3% 硝酸水溶液浸蚀后的 SEM 像

Fig.3 SEM after etching of aqueous solution with 3% HNO_3

层 2~5mm 是细晶粒致密组织,中部和心部组织疏松易碎,晶粒粗大,内有许多孔洞,心部晶粒最粗大.用

多种腐蚀液进行腐蚀,结果表明合金不易与腐蚀液反应,这是由于合金为单相组织,不发生电化学腐蚀。

分别用质量分数为3%的硝酸酒精和3%硝酸水溶液腐蚀样品3~5 min,结果是试样表面出现不连续的腐蚀点或线,如图2和图3所示.这些点或线在视场中均匀分布,它们可能对应着易发生化学腐

蚀的Ml,Co,Mn和Al元素在合金中的分布状况.用混合酸腐蚀,合金与腐蚀液反应生成较厚的腐蚀产物层,腐蚀产物干燥后龟裂、脱落,影响对合金组织的观察,如图4a(合金表面)和图4b(合金中部).图4a中类似晶粒的物质其实是龟裂的腐蚀产物,这在图中很容易看出。

图4 混合酸浸蚀后的SEM像

Fig.4 SEM after etching of mixed acid

试验证明,用混合酸腐蚀后再轻轻抛光能得到较好的观察效果,如图4c.图4c中大晶粒内又有小的亚晶粒.大晶粒的形状不规则,而小的亚晶粒基本上是等轴晶.这一结果与李林的报道^[3]相符。

2.3 铸态合金的成分分析

将合金铸锭磨光、抛光后对微区成分进行电子探针显微分析,其不同部位的元素成分列于表3.由表3可见,合金铸锭中的元素分布是不均匀的,稀土在心部的含量较低,偏离平均成分;心部的Co和Mn含量较高,有向心部偏聚的趋势;表皮的Al含量明显较高,这可能是Al易于在合金表面形成氧化物,而使Al向表面聚集的缘故。

表3 合金铸锭不同部位的元素含量

| | w/% | | | | |
|----|-------|-------|-------|------|------|
| | La | Nd | Co | Al | Mn |
| 表皮 | 21.6 | 13.49 | 8.75 | 1.5 | 1.08 |
| 中部 | 22.74 | 13.70 | 9.36 | 1.13 | 1.4 |
| 心部 | 13.85 | 8.20 | 10.53 | 1.15 | 3.26 |

2.4 合金铸锭不同部位的电化学性能测试

合金铸锭表层难以取样,这里仅对铸锭的中部和心部样品进行电化学性能测试,结果列于表4。

表4 合金铸锭中部和心部的电化学性能

Table 4 Electrochemical property at middle and core position of alloy ingot

| | 最大电化学容量 $C_{\text{max}}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$ | 达到 C_{max} 的充 放电循环次数 | 循环 50 次时容 量衰减率/% |
|----|--|----------------------------------|---------------------|
| 中部 | 251 | 22 | 3 |
| 心部 | 215 | 12 | 7 |

表4中,合金铸锭中部和心部试样的电化学性能有较明显的区别.心部试样的电化学容量比中部试样的低,充放电循环性能差别不大,而活化性能中部较好.产生这些差别的原因无疑与相应的成分和结构有关。

Chuan-Jian Li, Xin-Lin Wang^[4]用SEM,TEM,EDXRD和SAD研究了用不同方法制备的 $\text{MINi}_{3.8}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.05}$ 合金充放电循环前后的微观结构,发现合金的微观结构,如偏聚、晶粒尺寸、结晶状况和

沉淀物等与循环稳定性紧密联系。AB₅型合金容量衰减的机理主要有两个:一是粉化-氧化过程减少了活性物质;二是表面钝化过程降低了反应动力学性能。人们发现这两个机理对用不同方法制备的合金都起着重要作用。心部组织晶粒粗大,疏松易碎,使氢原子易于进入合金内部建立氢原子进出的通道,因而易于活化。另外,循环过程中,晶粒间结合不紧密使合金容易粉化、腐蚀,使其循环性能较差。心部合金成分偏离 AB₅,使 AB₅ 相的成分降低,因此合金心部试样的电化学容量低。

3 结 论

(1) 用真空感应熔炼法制备的单相 CaCu₅ 型 MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x 系贮氢合金,其晶格常数为: $a = 0.50328 \text{ nm}$, $c = 0.39812 \text{ nm}$, $V = 0.087330 \text{ nm}^3$ 。但该铸态合金的成分与组织是不均匀的。

(2) MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x 系铸态合金金相试样采

用 $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{氢氟酸}}:V_{\text{甘油}} = 1:2:3$ 混合酸腐蚀后,再轻轻抛光能得到较好的观察效果。

(3) MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x 系铸态合金铸锭表层为细晶粒区,中部和心部为粗晶粒区;中间部位的电化学性能较好,心部的电化学性能较差。

参考文献:

- [1] 王仲民, 彭成红, 欧阳柳章, 等. 纳米化对 Mg₂Ni/MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x 复合贮氢合金电极特性的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 189-192.
- [2] Zhu M, Wang Z M, Peng C H, *et al.* The effect of grain refining on the discharge capacity of Mg₂Ni/MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x composite prepared by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 349: 284-289.
- [3] 李林. 富铜稀土-镍系贮氢电极合金表面改性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1995.
- [4] Li C J, Wang X L. The relations between the microstructure and the capacity decay rate of the MmNi_{3.8}Co_{0.6}Mn_{0.55}Ti_{0.05} alloy II Microstructure investigations and discussions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 270: 246-254.

Study on the structure and properties of MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x hydrogen-storage alloy ingot

PENG Cheng-hong, ZHU Min

(College of Mechanical Engineering, South China University of technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The microstructure of as-cast MmNi_{5-x}(CoMnAl)_x alloy prepared by induction melting under argon (Mm denotes La-rich mischmetal) and its influence on the discharge capacity and the cycle stability are investigated by XRD, SEM, EPMA and electrochemical test. The results show that the as-cast alloy is CaCu₅ type signal phase, its lattice parameter is $a = 0.50328 \text{ nm}$, and $c = 0.39812 \text{ nm}$. Metallographic structure of the alloy corroded by the mixed acid ($V_{\text{nitric acid}}:V_{\text{hydrofluoric acid}}:V_{\text{glycerin}} = 1:2:3$) is observed easily. The surface layer of the alloy is fine grain region, its center is coarse grain region. EPMA shows that the alloy composition is not uniform, RE composition of the center region is diverse from the average composition. The electrochemical property of the center region tested by BS-9300 is worse than that of other region.

Key words: hydrogen storage alloy; morphology; electrochemical property