

文章编号:1673-9981(2010)04-0282-05

Mg-16.5Y-13Zn 合金储氢性能的研究*

李长友, 刘江文

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:采用电磁感应铜模铸造法制备了含有长周期相(LPSO) $Mg_{12}YZn, Mg_3Y_2Zn_3$ 相和Mg相的Mg-16.5Y-13Zn(质量分数)合金,并测定了合金的储氢性能.通过退火和球磨处理可以细化镁合金的显微组织,但不改变相组成.退火态球磨合金的储氢性能优于铸态球磨合金,虽然二者吸氢量没有明显的区别,但退火态球磨合金的放氢量较大退火态球磨和铸态球磨合金PCT后均存在 YH_2, YH_3 和MgZn相,但退火态球磨合金PCT后 MgH_2 完全放氢,其放氢性能要好于铸态球磨样品.

关键词:镁合金; 储氢; 压力成分温度测试(PCT); 显微组织

中图分类号: TG139

文献标识码: A

氢能作为一种储量丰富、来源广泛、能量密度高的绿色能源和能源载体,正引起各国的广泛关注.利用氢能的关键技术之一是储存.目前,氢气的储存方法主要包括液氢、高压压缩和金属氢化物等.在众多的储氢材料中,镁基储氢合金由于密度小、储氢密度大,镁的理论储氢密度为7.6%(质量分数)且资源丰富,已成为最有发展前途的车载储氢材料之一^[1,2].但纯镁的吸放氢动力学性能差,因而无法得到实际应用^[3].通过合金化方法和机械球磨可以有效改善镁的储氢性能.采用不同的金属元素与镁形成合金,可以改变贮氢合金形成氢化物时的反应焓,改变镁吸放氢时的平台压和吸放氢速率,从而改善镁的储氢性能.在机械磨球的高速冲击下,材料中的微孔和缺陷显著增加,使材料形成特定的微结构和表面,缩短氢扩散所需距离,增大比表面积,增加金属氢化反应可成核位置,这些都有利于镁基材料的吸放氢性能的提高.

1 实验部分

采用电磁感应铜模铸造的方法制备质量比为Mg-16.5Y-13Zn的合金,将其中一部分合金进行退

火,退火设备是晶体管式恒温箱式电阻炉,为了避免镁合金在退火过程中发生氧化或者燃烧,采用MgO粉末包覆加热,温度为450℃,时间48h.

将退火前后的合金分别用锉刀锉成粉末,并分别取5g样品,用南京大学QM-3SP2型行星式球磨机进行球磨,球粉比20:1,球磨过程通入氩气作为保护气体,转速350r/min,时间90min.采用AMC PCT测试仪对合金储氢性能进行测试,在球磨和PCT测试过程中,所有的装样和卸样操作均在手套箱中进行.

在Leica DMIEM/DFC320金相显微镜下观察金相组织.高倍率的显微组织在带有X射线能谱装置(EDS)的Nova Nano SEM430型扫描电子显微镜下进行观察.XRD分析在Philip X-pert衍射仪上进行,操作参数为:Cu-K α ,波长 $\lambda = 1.5406 \times 10^{-7}$ mm,管压U=40kV,管流I=40mA,扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$.

2 结果与分析

收稿日期:2010-10-19

* 基金项目:广东省自然科学基金项目10151064101000013

作者简介:李长友(1985—),男,河北衡水人,硕士研究生.

2.1 镁合金相结构分析

图1是PCT测试前系列镁合金的XRD图谱。由图1可以知,在合金中主要存在三个相,Mg,Mg₁₂YZn以及Mg₃Y₂Zn₃,铸态合金的XRD峰强最大,合金中存在大量的Mg₃Y₂Zn₃相,虽然Mg₁₂YZn和Mg相的主峰严重重叠,但仍可以根据33°和36°处的峰位和峰强判定合金中存在大量的Mg₁₂YZn相,其余的为Mg相。在88°附近的峰表示什么相还需要进一步探讨。与铸态XRD相比,退火态、铸态球磨后和退火态球磨后的XRD,峰位没有太大变化,只是峰强变弱且部分峰宽化,这表明退火与球磨后,并未使合金相发生变化,只是使合金组织或者粒度变细。

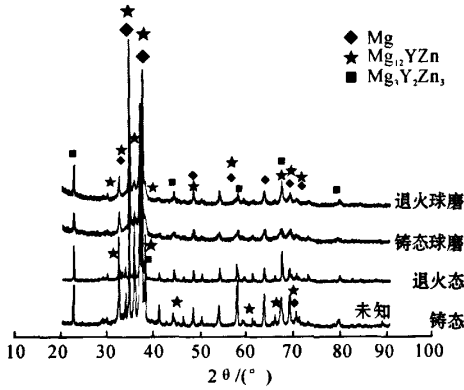


图1 PCT测试前各种样品的XRD图谱

图2为球磨合金PCT后的XRD,由图2可知,两种样品中均有YH₂,YH₃,Mg和MgZn相。退火球磨样品经PCT测试后主要以Mg相存在,铸态球磨样品PCT测试后主要以MgH₂相存在,其余为Mg相。两种合金经PCT后均未发现Mg₁₂YZn和Mg₃Y₂Zn₃的峰,说明在PCT测试过程中这两相都发生了不可逆的分解,几乎全部转化为YH₂,YH₃和MgZn相。

2.2 合金显微组织观察

图3是合金铸态组织的金相照片,从图3中可以看出,合金组织主要是板条状的白亮部分、板条状中间夹杂的颗粒状部分与被腐蚀掉的黑色部分,这与XRD分析铸态合金中存在三个相的结果是一致的。

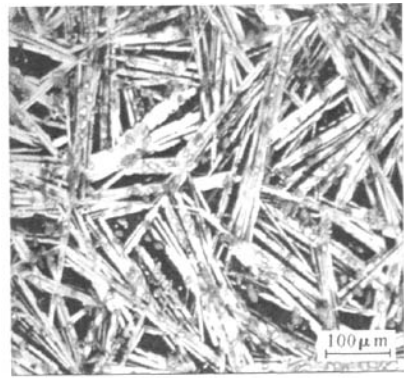


图3 铸态镁合金金相图

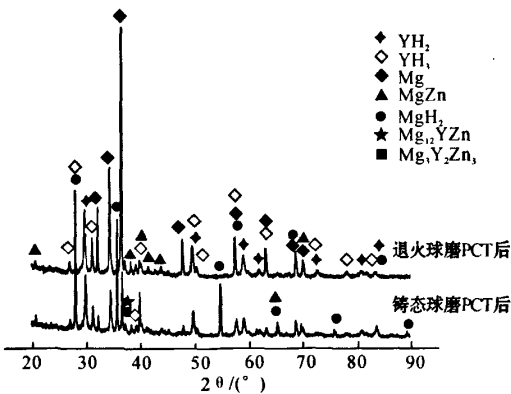


图2 PCT测试后不同样品XRD图谱

图4为铸态组织扫描电镜图及能谱结果,照片中的黑色部分与金相中的颗粒状相对应,灰色部分即为金相中的板条相,白亮区为金相中的黑色区域。结合XRD分析及相关文献,可以确定图4中的黑色区域为Mg基体,灰色部分为Mg₁₂YZn,此相是一种长周期结构(LPSO)^[4],白亮区是Mg₃Y₂Zn₃与Mg的共晶组织。图5为退火后合金的扫描电镜照片,由图5可知,合金的主要成分大体不变,但组织较铸态已大为细化。

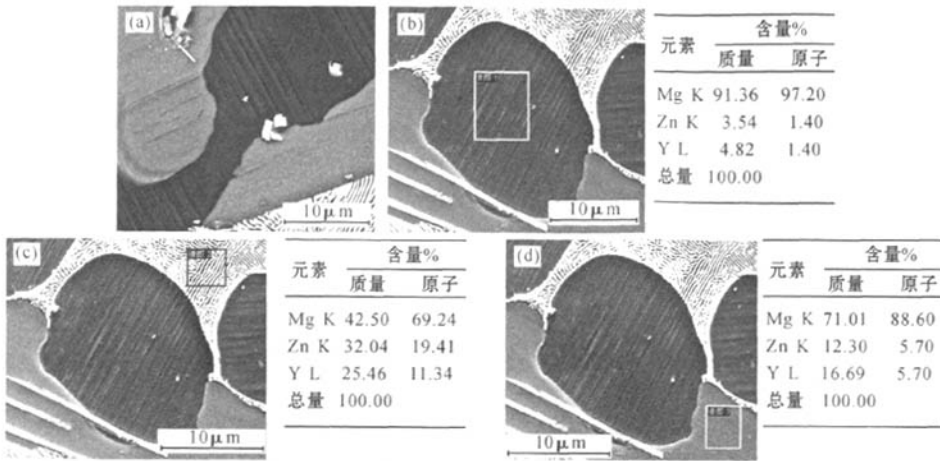


图4 铸态合金扫描及能谱结果

(a) 铸态合金背散射电子相; (b) 能谱1; (c) 能谱2; (d) 能谱3

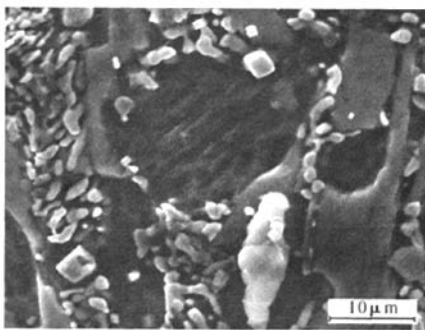


图5 退火态合金扫描相片

2.3 合金的储氢性能测试

2.3.1 铸态合金球磨后 PCT 性能测试

在手套箱中将样品装入样品槽后,将样品放入测试仪中并抽真空,同时加热至 330 ℃,活化 2 h 后在此温度下进行 PCT 测试球磨.图 6 为铸态球磨样品进行 2 个循环的 PCT 测试结果.由图 6 可以看出,第一次循环最大吸氢量达到 5.1%,吸氢过程共出现三个平台,表明吸氢时会生成 YH_2 , YH_3 和 MgH_2 三种相,但放氢并不完全,只能放出约 1.5% 的氢,所以第二次循环只能吸氢 3.25%,但是没能实现放氢.

2.3.2 退火态合金球磨后 PCT 测试

退火态合金球磨样品的储氢性能测试与铸态球磨样品条件相同,退火态球磨样品进行 2 个循环的 PCT 测试的结果如图 7 所示.由图 7 可知,第一次

循环的吸氢量为 4.9%,也出现三个平台,并且放氢量为 3.3%;第二次循环最大吸氢量比第一次略有增加,达到 5.1%,出现两个明显的平台,但是放氢不完全,只放出 3.3%.所以退火球磨样品的 PCT 性能优于铸态球磨的样品.

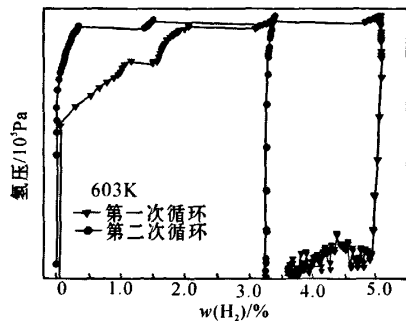


图6 铸态合金球磨后 PCT 测试结果

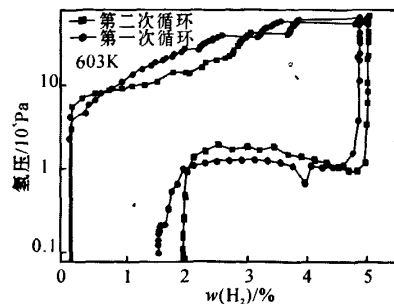


图7 退火态合金球磨后 PCT 测试结果

3 讨论

合金的储氢性能受材料成分及微观组织的影响较大,退火以及球磨可以细化组织和晶粒大小,经细化组织后的合金储氢性能得到提高.由PCT测试结果看出,铸态球磨后的合金,放氢量很小.由于第一次放氢量有限,使第二次吸氢时最大吸氢量大大降低.经退火后再进行球磨的合金,在第一次循环时可以放出3.3%的氢,第二次循环时吸氢量比第一次增大,原因可能是第一次吸放氢循环后合金的颗粒进一步被细化,这样氢原子更容易扩散进入合金内部,使吸氢反应更充分进行.

将合金的PCT测试结果结合图2的XRD分析可知:由于退火球磨样品比铸态球磨样品放氢更充分,所以退火球磨样品PCT测试后无 MgH_2 相,而铸态球磨样品PCT测试后存在着大量的未分解的 MgH_2 相.在吸放氢过程中,生成的 MgH_2 可以分解,但是生成的 YH_2 不能分解, YH_3 也不易分解^[5].因此,铸态球磨合金PCT后不可能放氢完全.

4 结论

(1)用熔炼法制得的 $MgYZn$ 合金中存在着长周期相 $Mg_{12}YZn$ ^[6-8], $Mg_3Y_2Zn_3$ 和 Mg .经退火和球磨后,合金的组织与晶粒细化.

(2) $MgYZn$ 合金中所有的相都会吸氢,且吸氢后会形成 YH_2 , YH_3 , MgH_2 和 $MgZn$ 相,由于 YH_2 不可分解,所以合金吸氢后不能完全放氢. $Mg_{12}YZn$ 和 $Mg_3Y_2Zn_3$ 不具有可逆吸放氢的能力.

(3)经退火后球磨的合金储氢性能优于铸态球磨的合金,这说明组织的细化有利于合金储氢性能

的提高.铸态球磨合金吸氢后放氢很少,合金中仍存在大量未分解的 MgH_2 ,而退火球磨后的合金吸氢后放氢比较多, MgH_2 几乎全部分解,只有 YH_2 和部分 YH_3 存在.

参考文献:

- [1] CHEN D, CHEN L, LIU S, et al. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites [J]. *J Alloys Compd*, 2004, 372: 231-237.
- [2] WU C Z, WANG P, YAO X, et al. Effect of carbon/noncarbon ad-dition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride [J]. *J Alloys Compd*, 2006, 414: 259-64.
- [3] SHANG C X. Effect of carbon on hydrogen desorption and ab-sorption[J]. *J Power Sources*, 2004, 129: 73-80.
- [4] HAGIHARA K, YOKOTANI N, UMAKOSHI Y. Plastic deformation behavior of $Mg_{12}YZn$ with 18R long-period stacking ordered structure [J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 267-276.
- [5] CLAUDIA Z, MARTIN S, PIETRO M, et al. Hydrogen sorption properties of a Mg-Y-Ti alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 489: 375-378.
- [6] ZHU Y M, WEYLAND M, MORTON A J, et al. The building block of long-period structures in Mg-RE-Zn alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 60: 980-983.
- [7] ABE E, KAWAMURA Y, HAYASHI K, et al. Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg-1at%Zn-2at%Y alloy studied by atomic-resolution Z-contrast STEM[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 3845-3857.
- [8] ITOI T, SEIMIYA T, KAWAMURA Y, et al. Long period stacking structures observed in $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51: 107-111.

The hydrogen storage properties of Mg-16.5Y-13Zn(wt%) alloy

LI Chang-you, LIU Jiang-wen

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Mg-16.5Y-13Zn (wt%) alloy was prepared using electromagnetic induction copper mold casting method. The microstructure of the alloy is consisted of long-period stacking order phase (LPSO) $Mg_{12}YZn$, $Mg_3Y_2Zn_3$ phase and Mg phase. The microstructure and grains of the alloy were refined using annealing and ball milling. The properties of absorption hydrogen of two samples are basically the same, however,

er the desorption property of the annealing plus ball milling sample is better than that of the ball milling sample. YH_2 , YH_3 and MgZn phase were detected in the annealed plus ball milled and in the cast alloy after PCT. However the MgH_2 does not exist in the annealed plus ball milled alloy after hydrogen absorption and desorption by PCT.

Key words: magnesium alloy; hydrogen storage; PCT; microstructure