

文章编号: 1004-0609(2005)08-1231-05

球磨改性处理对 $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 合金相结构和吸放氢性能的影响^①

陈立新, 郑坊平, 刘 剑, 葛红卫, 陈长聘

(浙江大学 材料与化工学院, 杭州 310027)

摘 要: 研究了不同条件下机械球磨改性处理对 $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 储氢合金相结构和吸放氢性能的影响。X 射线衍射及扫描电镜分析表明: $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 铸态合金由单一的体心立方(BCC)结构的固溶体组成; 经过 1 h 的干法球磨(未添加四氢呋喃 THF)后, 合金中出现了微量的 αTi 第二相, 主相晶胞体积减小, 合金颗粒明显减小并发生团聚; 经过 0.5、1、20 h 的湿法球磨(添加 THF)后, 合金中分别出现了含量不等的 αTi 第二相, 主相晶胞体积逐渐减小, 颗粒尺寸明显减小。储氢性能测试表明: 球磨改性处理能有效地改善合金的活化性能, 活化次数由球磨前的 4 次降至球磨后的 1~2 次; 短时间(0.5 h, 1 h)湿磨还能改善 $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 合金的吸放氢容量; 但 1 h 干磨和 20 h 湿磨则会明显降低合金的吸放氢容量。

关键词: Ti-V-Fe 合金; 球磨改性; 相结构; 储氢性能

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Influence of ball-milling on phase structure and hydriding/dehydriding behaviour of $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ alloy

CHEN Li-xin, ZHENG Fang-ping, LIU Jian, GE Hong-wei, CHEN Chang-pin

(College of Materials Science and Chemical Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The change in the phase structure and hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ alloy after modification by ball-milling under different conditions were investigated. XRD and SEM analysis show that the as-cast alloy consists of a single solid-solution phase with BCC structure. The modified alloy dry-milled without tetrahydrofuran (THF) for 1 h has a little αTi secondary phase besides the BCC main phase, the unit cell volume of main phase decreases, the particle size decreases and the powder appears aggregation. The modified alloys wet-milled in THF for 0.5 h, 1 h or 20 h also have some αTi secondary phase besides the BCC phase, the unit cell volume of main phase decreases with the increase of ball-milling time, and the particle size decreases obviously. It is found that the ball-milling can improve the activation behaviour of the $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ alloys effectively. Comparing with the as-cast alloy, the hydrogen absorption/desorption capacities of the alloys wet-milled for 0.5 h or 1 h increase, but the hydrogen absorption/desorption capacities of the alloy dry-milled for 1 h or wet-milled for 20 h decrease.

Key words: Ti-V-Fe alloy; ball-milling; phase structure; hydrogen storage property

具有体心立方(BCC)结构固溶体主相的 Ti-V 系合金是一种具有较好应用前景的新型高容量储氢

材料, Ti 和 V 两种元素可以按任意比例互溶形成固溶体, 其最高理论吸氢量可达 3.8% (质量分数)

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA515021); 国家重点基础研究发展规划资助项目(TG2000026406)。

收稿日期: 2005-01-26; 修订日期: 2005-05-09

作者简介: 陈立新(1967-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 陈立新, 博士; 电话: 0571-87951152; 传真: 0571-87951152; E-mail: lxchen@zju.edu.cn

左右^[1~4]。但由于这两元素与氢的电负性差很大,促进了氢化物的热力学稳定性,因而其放氢量只有其吸氢量的一半左右^[3~6]。国内外学者研究发现,在 Ti-V 系合金中,添加一定量的 Fe 元素,既能降低合金的成本,又能改善合金的部分储氢性能^[1, 7, 8]。本文作者通过对 $Ti_{100-x-y}V_xFe_y$ 系列合金研究后发现, $Ti_{46}V_{44}Fe_{10}$ 合金具有相对较高的吸放氢量,但其有效放氢效率仍只有 64.1%。由于适当机械球磨处理能有效地改善储氢合金的综合性能^[9~14],故本文系统研究了不同条件下球磨改性处理对 $Ti_{46}V_{44}Fe_{10}$ 合金相结构和吸放氢性能的影响。

1 实验

实验采用的 Ti、Fe 原料纯度(质量分数) $\geq 99\%$, V 的纯度为 99.9%, 高纯氢的纯度 $\geq 99.999\%$ 。 $Ti_{46}V_{44}Fe_{10}$ 合金采用磁悬浮坩埚真空感应炉在 0.05 MPa 高纯氩保护气氛下反复熔炼 3 次而成。合金的初粉碎采用氢脆粉化,制度如下:用酒精灯加热抽真空 10 min 后,导入高纯氢至 5 MPa,酒精灯继续加热 30 min,然后空冷至室温;合金粉碎后用酒精灯加热抽真空至脱氢状态。机械球磨时,将合金粉末连同不锈钢球一起放入球磨罐中(球料质量比为 30:1),湿法球磨时加入四氢呋喃(THF),THF 的体积与合金粉末的质量比为 25:2;干法球磨时不加 THF;然后抽真空后充入高纯氩气。球磨机的主轴转速为 350 r/min。

合金的相结构 X 射线衍射分析在 Rigaku D/max-3B X 射线衍射仪上进行,采用 40 kV、34 mA 的 Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$) 辐射,以连续扫描方式采样,扫描速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$ 和 $0.02(^{\circ})/\text{step}$, 2θ 范围为 $30^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。样品的颗粒形貌分析采用扫描电镜(SEM)进行观测。

合金样品的吸放氢性能在储氢特性测试装置上进行测试,测试制度如下:用酒精灯加热抽真空 10 min 后,在室温(293 K)和 4 MPa 初始氢压下吸氢,吸氢时间为 30 min;放氢时的最终压力为 0.1 MPa,放氢温度为 573 K;完全脱氢时,采用酒精灯加热抽真空 10 min。

2 结果与讨论

2.1 合金的相结构

图 1 所示为经过不同条件球磨改性前后的

$Ti_{46}V_{44}Fe_{10}$ 合金的 X 射线衍射谱。由图可知,铸态 $Ti_{46}V_{44}Fe_{10}$ 合金由单一的体心立方(BCC)结构的固溶体主相组成;经过 1 h 的干磨后,粉末的衍射峰强度下降,峰形明显宽化,并且出现了微弱的 $\alpha\text{-Ti}$ 相衍射峰;随着湿磨时间的延长,衍射峰的强度逐渐降低,峰形宽化趋势也比较明显,合金中 $\alpha\text{-Ti}$ 相含量也逐渐增加;当经过 20 h 的湿磨后,除了少量的晶态 $\alpha\text{-Ti}$ 相外,合金已基本非晶化。在球磨过程中,粉末颗粒吸收了大量的机械能,使其发生了晶格畸变,内应力增大。通过图中衍射谱线计算可以得到,铸态合金的晶胞体积为 $0.028\ 02\ \text{nm}^3$;经过 1 h 干磨后,合金的 BCC 主相晶胞体积降为 $0.027\ 43\ \text{nm}^3$;而经过 0.5 h 和 1 h 的湿法球磨后,合金的主相晶胞体积分别为 $0.027\ 64$ 和 $0.027\ 55\ \text{nm}^3$ 。这是由于合金在球磨过程中有部分 $\alpha\text{-Ti}$ 相析出,而 Ti 的原子半径比 V 和 Fe 都大,从而使得 BCC 主相晶胞体积减小。

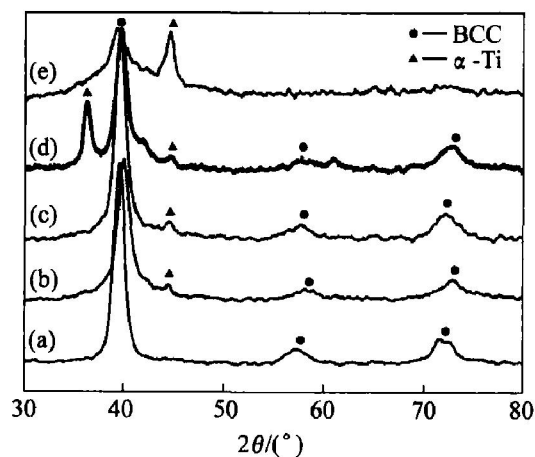


图 1 $Ti_{46}V_{44}Fe_{10}$ 铸态合金和球磨合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of as-cast and ball-milled $Ti_{46}V_{44}Fe_{10}$ alloys

(a) —As-cast; (b) —Dry-milling for 1 h;
(c) —Wet-milling for 0.5 h; (d) —Wet-milling for 1 h;
(e) —Wet-milling for 20 h

图 2 所示为 $Ti_{46}V_{44}Fe_{10}$ 铸态合金和球磨合金的颗粒形貌 SEM 照片。由图可知,铸态合金颗粒的外形棱角尖锐分明,颗粒平均尺寸在 $20\ \mu\text{m}$ 左右;经过 1 h 的干磨后,粉末颗粒逐渐趋向球形,颗粒尺寸明显减小($1 \sim 10\ \mu\text{m}$),还发生明显的团聚现象;经过不同时间的湿磨后,合金逐渐变为钝角状颗粒,粉末粒径减小($3 \sim 10\ \mu\text{m}$),均呈弥散分布,有效活性比表面积大大增加。

2.2 合金的吸放氢特性

图 3 所示为 Ti₄₆V₄₄Fe₁₀ 铸态合金和球磨合金在初始活化时的氢化曲线, 所有样品均在 293 K 和 4 MPa 初始氢压下进行吸氢活化。由图可见, 球磨改性处理能有效地改善合金的活化性能, 球磨前铸态合金的活化次数为 4 次, 经过 0.5 和 1 h 湿磨后的合金经 2 次吸放氢循环即可活化达到最大吸氢容量, 而经过 1 h 干磨和 20 h 湿磨后的合金首次吸氢就活化, 这是由于球磨改性后合金粉的活性比表面积大幅增加的缘故。由图 3 还可知道, 该合金在球磨前后的动力学性能很好, 首次吸氢时无需氢化孕育期就能快速吸氢, 活化后合金的吸氢速度十分迅速, 只需 3 min 左右即可达到吸氢饱和。

表 1 列出了 Ti₄₆V₄₄Fe₁₀ 铸态合金和球磨合金的活化性能、室温最大吸氢量、573 K 有效放氢量以及放氢效率。由表 1 和图 3 可知, 经过 0.5 和 1 h

的湿磨后, 合金的最大吸氢量从铸态的 372.4 mL/g 分别提高到 389.1 和 384.4 mL/g, 可见短时间湿磨能有效改善合金的最大吸氢量; 而经过 1 h 干磨或 20 h 的湿磨后, 合金的最大吸氢量则明显降低。在所有合金中, 经 0.5 h 湿磨的合金的室温吸氢量为最高, 达 389.1 mL/g; 经 1 h 湿磨的合金的 573 K 有效放氢量为最高, 达 270.4 mL/g, 其放氢效率也从铸态的 64.1% 增大至 70.3%。这表明 Ti₄₆V₄₄Fe₁₀ 合金的活化性能在不同条件下球磨改性处理后均得到了改善, 而其最大吸氢量和有效放氢量则分别存在着一个最佳的改性球磨条件(湿磨 0.5 h 和 1 h)。0.5 和 1 h 湿磨能提高吸放氢容量的原因与合金在 THF 中球磨时形成的表面 EDA 络合物有关^[9]。

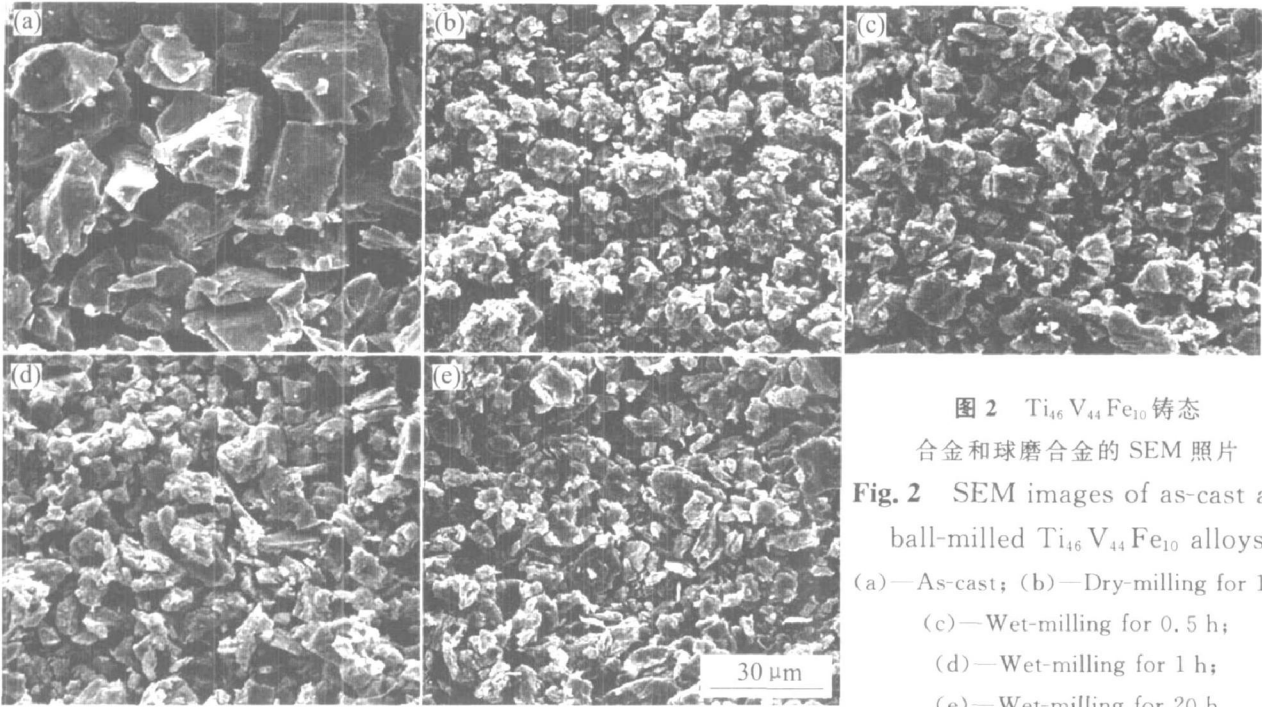


图 2 Ti₄₆V₄₄Fe₁₀ 铸态合金和球磨合金的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of as-cast and ball-milled Ti₄₆V₄₄Fe₁₀ alloys
(a)—As-cast; (b)—Dry-milling for 1 h;
(c)—Wet-milling for 0.5 h;
(d)—Wet-milling for 1 h;
(e)—Wet-milling for 20 h

表 1 Ti₄₆V₄₄Fe₁₀ 铸态合金和球磨合金的吸放氢特性
Table 1 Hydrogen absorption/desorption characteristics of as-cast and ball-milled Ti₄₆V₄₄Fe₁₀ alloys

Alloy	Activation cycle number	Maximum hydrogen absorption capacity at 293 K/(mL·g ⁻¹)	Effective hydrogen desorption capacity at 573 K/(mL·g ⁻¹)	Efficiency of hydrogen desorption/%
As-cast	4	372.4	238.2	64.1
Dry-milling for 1 h	1	309.4	199.5	64.5
Wet-milling for 0.5 h	2	389.1	255.3	65.6
Wet-milling for 1 h	2	384.4	270.4	70.3
Wet-milling for 20 h	1	242.7	141.7	58.4

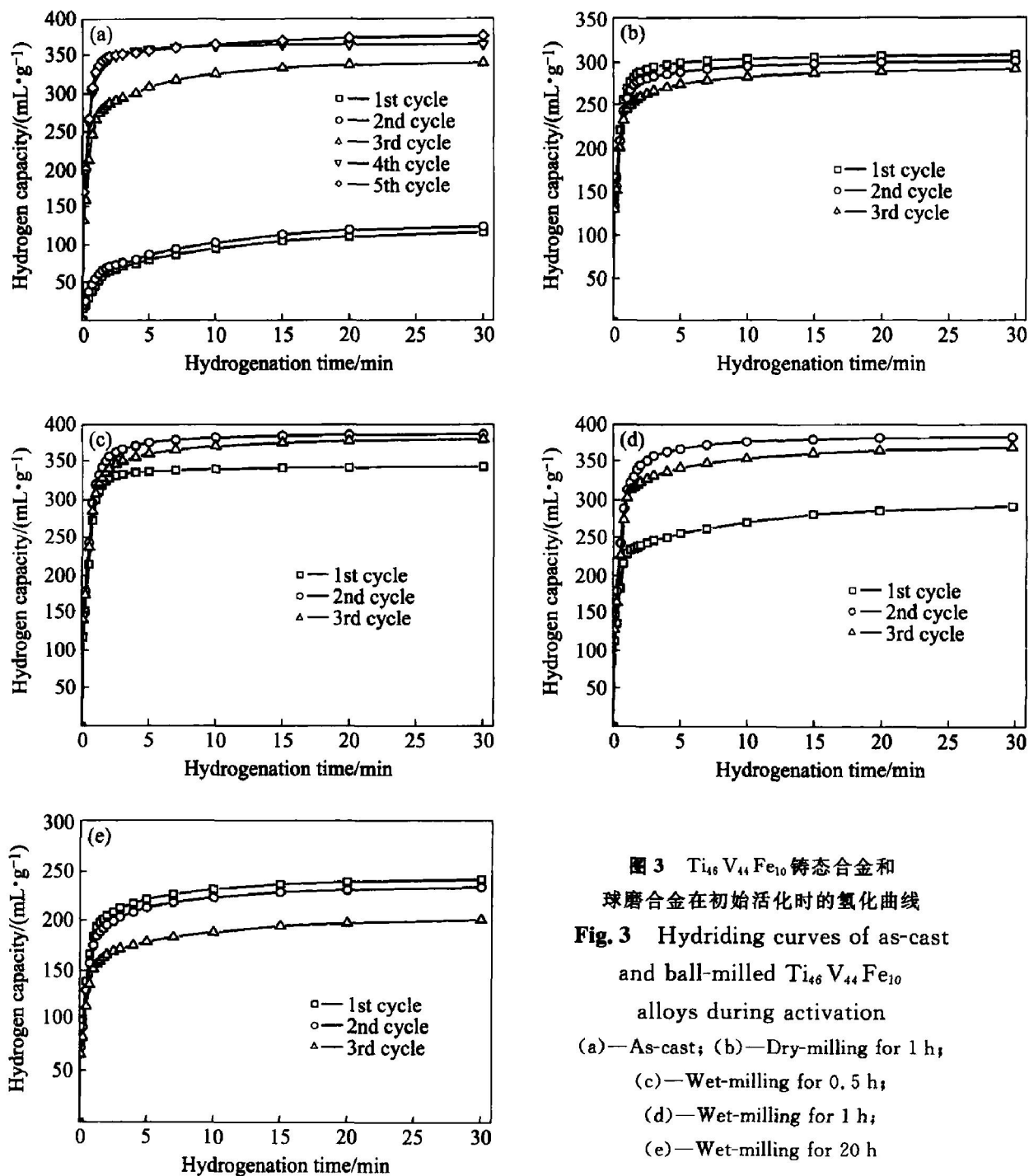


图3 $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 铸态合金和球磨合金在初始活化时的氢化曲线
Fig. 3 Hydriding curves of as-cast and ball-milled $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ alloys during activation
 (a)—As-cast; (b)—Dry-milling for 1 h;
 (c)—Wet-milling for 0.5 h;
 (d)—Wet-milling for 1 h;
 (e)—Wet-milling for 20 h

3 结论

1) $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 铸态合金由单一的 BCC 结构固溶体组成。经过球磨改性后, 合金的 BCC 主相晶胞体积减小, 并出现了含量不等的 αTi 第二相; 合金的颗粒尺寸明显减小, 其中干磨合金粉容易产生团聚, 而湿磨合金粉的弥散性较好。

2) 球磨改性处理能有效地改善 $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 合金的活化性能, 活化次数由球磨前的 4 次降至球磨后的 1~2 次。

3) $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 合金在球磨前后的动力学性能均很好, 首次吸氢时无需氢化孕育期就能快速吸

氢; 合金活化后的吸氢速度十分迅速, 只需 3 min 左右即可达到吸氢饱和。

4) 短时间(0.5 h, 1 h) 湿磨能有效提高 $\text{Ti}_{46}\text{V}_{44}\text{Fe}_{10}$ 合金的吸放氢容量, 但 1 h 干磨和 20 h 湿磨则会导致合金的吸放氢量明显降低。

REFERENCES

- [1] Nomura K, Akiba E. H_2 absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system [J]. J Alloys Comp, 1995, 231: 513-517.
- [2] Okada M, Kuriwa T, Kamegawa A, et al. Role of in-

- intermetallics in hydrogen storage materials[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, A329-331: 305-312.
- [3] Cho S W, Han C S, Park C N, et al. The hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys[J]. *J Alloys Comp*, 1999, 288: 294-298.
- [4] Okada M, Kuriwa T, Tamura T, et al. Ti-V-Cr b. c. c. alloys with high protium content[J]. *J Alloys Comp*, 2002, 330-332: 511-516.
- [5] Tamura T, Tominaga Y, Matsumoto K, et al. Protium absorption properties of Ti-V-Cr-Mn alloys with a b. c. c. structure[J]. *J Alloys Comp*, 2002, 330-332: 522-525.
- [6] Cho S W, Han C S, Park C N, et al. Hydrogen storage characteristics of Ti-Zr-Cr-V alloys[J]. *J Alloys Comp*, 1999, 289: 244-250.
- [7] Akiba E, Iba H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution[J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 461-470.
- [8] Gary S. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view[J]. *J Alloys Comp*, 1999, 293-295: 877-888.
- [9] WANG Wei, CHEN Chang-pin, CHEN Lixin, et al. Change in structure and hydrogen storage properties of $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy after modification by mechanical grinding in tetrahydrofuran[J]. *J Alloys Comp*, 2002, 339: 175-179.
- [10] 迟洪忠, 陈长聘, 陈立新. 苯溶液中球磨 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金的储氢性能[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(6): 1374-1377.
- CHI Hong-zhong, CHEN Chang-pin, CHEN Lixin. Hydrogen storage properties of $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy modified by ball milling in benzene[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(6): 1374-1377.
- [11] 张耀, 李寿权, 应窈, 等. 球磨表面包覆对镁基贮氢合金电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(4): 582-586.
- ZHANG Yao, LI Shou-quan, YING Tiao, et al. Effect of surface coating by ball milling on cycle stability of Mg-based hydrogen storage electrodes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(4): 582-586.
- [12] 王仲民, 朱敏, 彭成红, 等. Mg_2Ni 型合金与 AB_5 型稀土储氢合金纳米复合对电极性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(2): 300-304.
- WANG Zhong-min, ZHU Min, PENG Cheng-hong, et al. Influence of electrodes plating and nano-phase composite on electrode properties of Mg_2Ni -based hydrogen storage alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(2): 300-304.
- [13] 胡壮麒, 张海峰, 王爱民, 等. 球磨和催化反应球磨制备的镁基复合贮氢材料及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(S1): 285-290.
- HU Zhuang-qi, ZHANG Haifeng, WANG Aimin, et al. Mg-based hydrogen storage material prepared by ball-milling and reactive ball-milling and its properties[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(S1): 285-290.
- [14] 陈立新, 代发帮, 刘剑, 等. Cu 粉复合球磨处理对 V 基固溶体型贮氢合金电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(4): 661-666.
- CHEN Lixin, DAI Fabang, LIU Jian, et al. Influence of ball-milling with Cu powder on the electrochemical properties of V-based solid solution type hydrogen storage alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(4): 661-666.

(编辑 陈爱华)