

球磨时间对含镁高熵合金 $MgTiV_2NiCr_{0.2}$ 储氢性能影响

高志杰¹ 李 凯^{2,3} 罗永春²

(1.滨州学院化工与安全学院; 2.兰州理工大学材料科学与工程学院; 3.天门市住房和城乡建设局)

摘 要 采用高能球磨法制备含镁高熵合金 $MgTiV_2NiCr_{0.2}$,研究了球磨时间对合金微观组织结构、储氢性能的影响。结果表明,随球磨时间延长,合金元素逐渐固溶,球磨 20 h 后形成简单的 BCC 固溶体相,但进一步延长球磨时间,Mg 易被氧化;在 6 MPa、573 K 下球磨 20 h 的合金达到最大吸氢量为 1.17% (质量分数,下同),动力学性能逐渐改善。随着球磨时间进一步延长,MgO 出现,吸氢量及动力学性能逐渐变差。

关键词 高熵合金;高能球磨;微观组织;储氢性能

中图分类号 TG146.22;TG139⁺.7 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.011.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Milling Time on Hydrogen Storage Properties of Magnesium-containing $MgTiV_2NiCr_{0.2}$ High Entropy Alloys

Gao Zhijie¹, Li Kai^{2,3}, Luo Yongchun²

(1.Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou University;
2.School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology;
3.Tianmen Municipal Bureau of Housing and Urban-Rural Development)

Abstract: The magnesium-containing $MgTiV_2NiCr_{0.2}$ high entropy alloys were prepared by high-energy ball-milling, and effects of different milling time on microstructure, hydrogen storage properties of high entropy alloys were investigated. The results indicate that the alloying elements are gradually solutionized with the increase of milling time. The single BCC solid phase can be obtained after milling for 20 h, while Mg is easily oxidized with further increase of milling time. Hydrogen storage capacity of the alloy reaches to maximum value of 1.17% at 6 MPa and 573 K, and kinetics performance is obviously enhanced. MgO appears with further prolonging of ball-milling time, and the hydrogen absorption capacity and kinetics gradually become worse.

Key Words: High Entropy Alloys, High-energy Ball-milling, Microstructure, Hydrogen Storage Property

氢具有燃烧产物洁净、能效高、用途多样化等特点,是可再生能源领域研究的热点。氢的高效、安全储存是当前制约氢能利用实用化、规模化的瓶颈^[1]。与传统的超高压气态储氢或低温液态储氢相比,利用氢与材料的相互作用形成氢化物的固态储氢具有较高的能量密度和安全性,被认为是最具发展前景的储存技术^[2],但已开发的储氢合金有效储存密度普遍较低(1%~2%),难以满足实际需求。因此,开展高容量轻质储氢材料的研究十分重要,也是推动当前氢燃料电池动力汽车规模应用的关键。当前,高容量轻质储氢材料的开发主要集中在氢化镁、铝氢化物、氮氢化物及氨基化合物等^[3-6]。其中,Mg-Ti 合金因 Mg 和 Ti 均为轻质的吸氢元素且其

形成的氢化物具有高的质量储氢密度,被视作高容量轻质储氢材料的候选之一^[7]。CALIZZI M 等^[8]研究发现,通过制备 Mg-Ti 纳米颗粒不仅实现氢在 200 ℃时快速吸附,而且储氢量可高达 5.3%;窦建芝等^[9]研究表明,Mg-Ti 合金具有较大的吸氢量,通过少量改性剂的添加,在一定程度上改善了 $Mg_{35}Ti_{65}$ 合金吸氢动力学性能,但是合金的吸氢条件依然很苛刻,而且吸氢量小于 4%,需要进一步改善。添加合金元素是改善合金储氢性能的重要路径,但根据传统理论,组元数的增加会形成多相结构,不利于分析。

区别于传统合金的设计理念,通过增加合金组元来提高混合熵的高熵合金成为研究热点^[10-13]。KAO Y F

收稿日期:2023-04-14;修改稿收到日期:2023-05-12
基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2021ME105);山东省中小型科技企业提升创新工程资助项目(2021TSGC1172)
第一作者简介:高志杰,男,1983 年出生,教授,山东滨州(256600),E-mail:gaozhijie1983@126.com
引用格式:高志杰,李凯,罗永春. 球磨时间对含镁高熵合金 $MgTiV_2NiCr_{0.2}$ 储氢性能影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(11):1 493-1 496.
GAO Z J, LI K, LUO Y C. Effects of milling time on hydrogen storage properties of magnesium-containing $MgTiV_2NiCr_{0.2}$ high entropy alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(11):1 493-1 496.

等^[14]研究了 $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ 系列多主元高熵合金的储氢性能,发现 $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ 系列多主元高熵合金形成简单的 C14 Laves 相结构,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{CoFeMnTi}_2\text{VZr}$ 的最大储氢量可达 1.82% 。SAHLBERG M 等^[15]研究了高熵合金 TiVZrNbHf 的储氢性能,发现其吸氢容量比值高达 2.5 ,转换为 2.7% 的储氢量,但仍未达到车载储氢材料应满足低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$,有效储氢量不低于 5.5% 的要求^[16]。Hf、Zr 等元素因其原子质量较大,造成该合金的质量储氢密度不高,因此,将 Hf、Zr 等元素替换为适当的更轻质吸氢元素,合金极有可能实现更高的质量储氢密度。

Mg 因其理论储氢量高达 7.6% ,成为研究最多的轻质元素之一。MARCO M O 等^[17]采用氢气气氛下高能球磨(HEBM)并结合高压扭转(HPT)制备了 Mg-TiVCrFe 高熵合金,发现合金储氢量偏低。申炳泽等^[18]针对上述合金体系,通过改变 Mg 含量研究 $\text{Mg}_x\text{-TiVCrNiAl}$ 的储氢性能,Mg 元素的添加虽对该合金体系储氢性能有所改善,但储氢量仍然偏低。STROZI R B 等^[19]在同等制备方法下提高 Mg、V 的含量制备 $\text{Mg}_{28}\text{V}_{28}\text{Al}_{19}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_6$ 和 $\text{Mg}_{26}\text{V}_{31}\text{Al}_{31}\text{Cr}_6\text{Ni}_6$ 高熵合金,但储氢量仍无实质改善。

尽管将高熵合金引入储氢合金方向的研究已得到重视,但对含镁的轻质高熵合金的研究报道依旧很少。因此,基于前期工作,本研究采用高能振动球磨法制备 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金,研究球磨时间对该合金的组织结构转变和相应储氢性能的影响,以期为新体系的轻质高容量储氢合金的制备与应用提供参考。

1 试验材料及方案

试验原材料采用质量分数高于 99.9% 的 Mg 粉、Ti 粉、V 粉、Ni 粉、Cr 粉,粒度 $\leq 75\text{ }\mu\text{m}$ 。在氩气气氛的真空手套箱中,按照化学计量比将称量后的 Mg 粉、Ti 粉、V 粉、Ni 粉和 Cr 粉混料后放入 80 mL 不锈钢球磨罐中,然后放入 $\phi 10\text{ mm}$ (质量为 4 g)与 $\phi 3\text{ mm}$ (质量为 1 g)各 4 个不锈钢磨球,球料比为 $10:1$,密封后拿出手套箱。采用 QM-3B 高速振动球磨机球磨 15 min ,停止 30 min ,如此反复运行至累计球磨时间分别达到 0 、 5 、 10 、 15 、 20 、 30 和 40 h 。最后将球磨后的合金粉在手套箱中取出密封进行后续测试。

将不同球磨时间的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金在真空手套箱中研磨且经 400 目过筛后,称取 0.1 g 左右试样在 D/MAX-2400X 射线衍射仪上进行相组成和结构分析;采用 CuK_α 辐射和石墨单色器并除去 K_β ,工作电压为 40 kV ,电流为 150 mA ,阶梯扫描步长(2θ)为 0.02° ,每步计数时间为 2 s ,扫描速度为 $4(^\circ)/\text{min}$,扫描范围为

$15^\circ\sim 90^\circ$,利用 Jade 软件对试样相组织结构进行检索分析和晶体结构计算;采用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(SEM)及其自带的能谱仪(EDS)对 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金微观组织形貌和物相成分进行分析;球磨合金的储氢性能采用半自动 PCT 装置进行测试,测试温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,充氢压力为 6 MPa ,所用氢气体积分数为 99.999% 。球磨合金经活化吸氢至最大后,先将其置于 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 的液氮+酒精混合液中保存,之后快速进行氢化物 DSC/TG 热分析。测试条件为高纯氩气流动气氛保护下以 10 K/min 的升温速率对其进行放氢测试,温度范围为 $25\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 合金晶体结构及微观组织分析

图 1 为不同球磨时间的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金的 XRD 谱图。可以看出,球磨 5 h 时,合金中仍存在金属 V、Cr、Ti 的衍射峰,说明其并未完全固溶;球磨 10 和 15 h 后,仍有 Cr 未完全固溶,这是因为 Cr 的自扩散系数较小^[13];球磨 20 h 后,合金产物为单一的 BCC 型相组织,其 3 个强衍射峰对应的晶面指数分别为 (110) 、 (200) 和 (211) ;当球磨时间进一步延长至 30 、 40 h 后,均在 37.2° 附近出现了衍射峰,经物相检索比对为 MgO。此外,最强衍射峰随球磨时间延长而左移,表明 Mg 逐渐固溶到合金中,BCC 体心立方的晶胞参数逐渐增加,峰位向小角度偏移,晶粒度逐渐变小,衍射峰变宽。

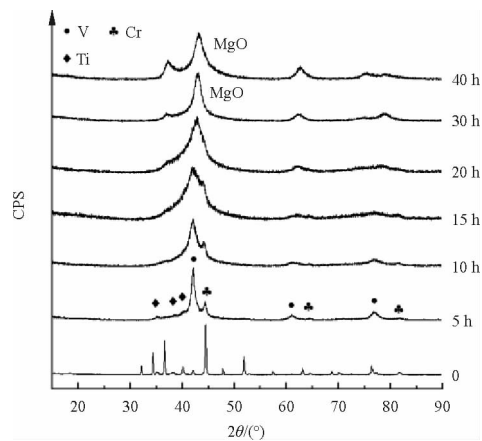


图 1 不同球磨时间下 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ alloy for different ball milling period

图 2~图 4 为不同球磨时间下 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金的背散射电子照片和元素面分布。可以看出,球磨 5 h 时,合金元素面分布不均匀,Mg、Ti、V、Cr、Ni 均有元素偏析,说明球磨时间不足,各个元素并未完全固溶。球磨 20 h 后,各元素面分布较均匀,仅有少量 Mg 分布不

均匀。当球磨 40 h 时,合金中各元素已经充分固溶,未发现 Mg 单质,也未发现其他游离元素,但在图 1 的 XRD 图谱出现了 37.2° 附近的 MgO 衍射峰。此外,从

图 1 可见球磨时间越长,该衍射峰峰高越显著,这与颗粒度随球磨时间延长逐渐变小极易被氧化一致。

图 5 为球磨 20 h 时 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金的 TEM

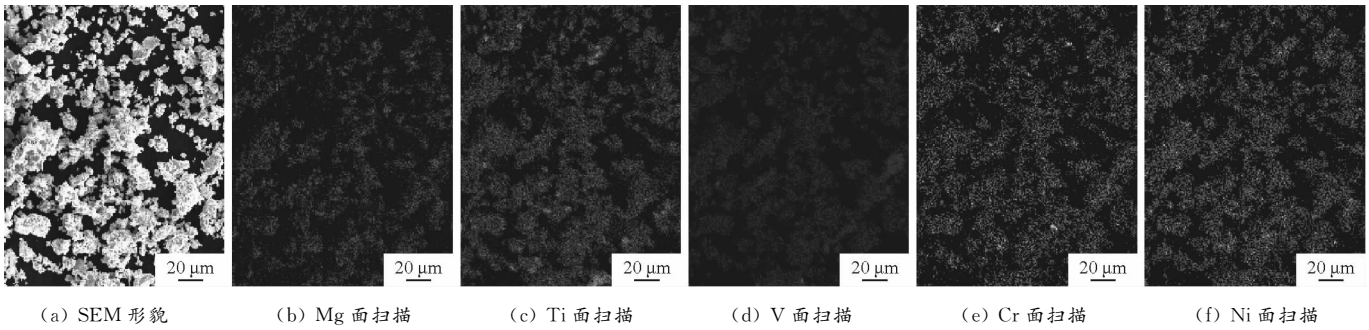


图 2 球磨 5 h 的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金的背散射电子照片及元素面分布
Fig.2 Backscattered electron images and EDS face distribution of $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ alloys after ball milling for 5 h

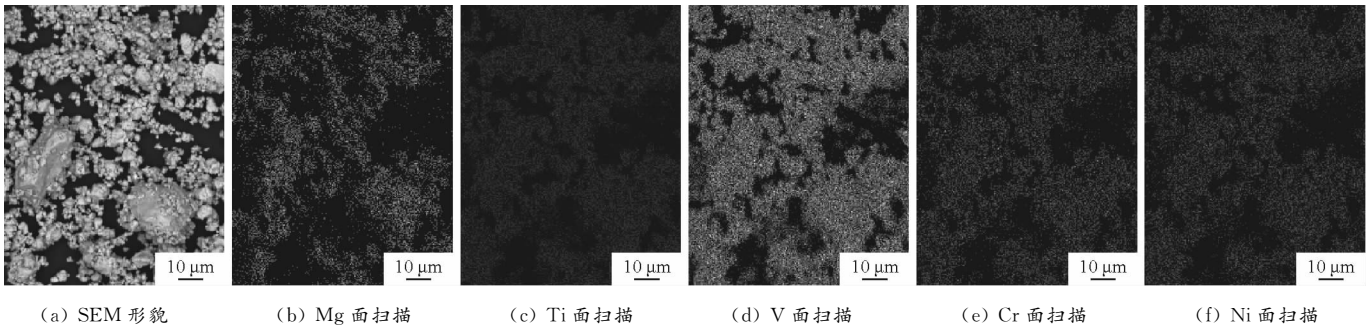


图 3 球磨 20 h 的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金的背散射电子照片及元素面分布
Fig.3 Backscattered electron images and EDS face distribution of $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ alloys after ball milling for 20 h

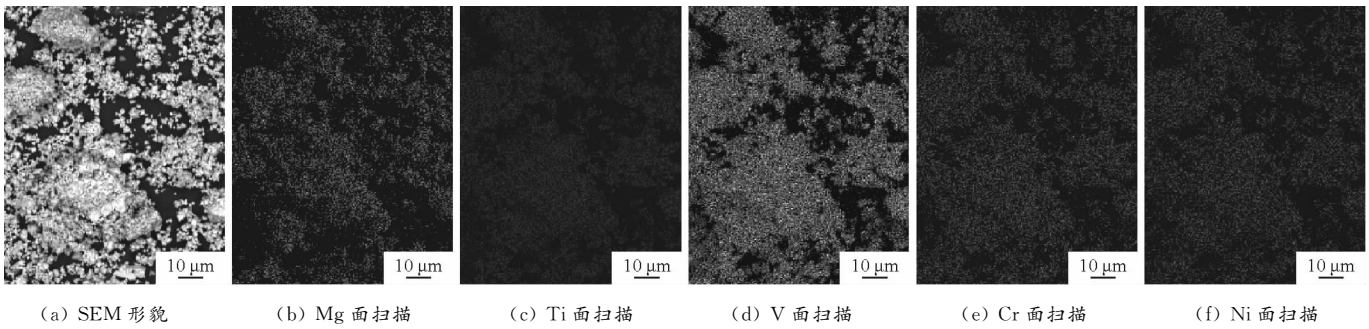


图 4 球磨 40 h 的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金的背散射电子照片及元素面分布
Fig.4 Backscattered electron images and EDS face distribution of $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ alloys after ball milling for 40 h

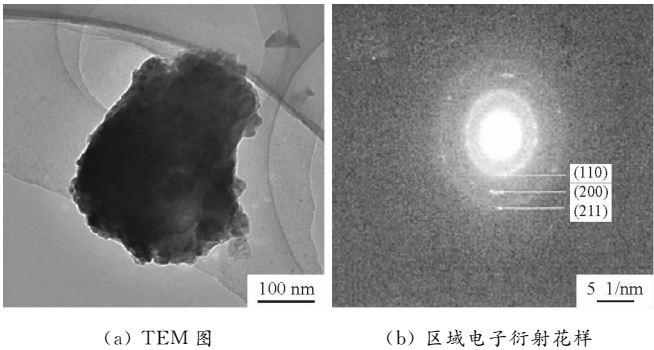


图 5 球磨 20 h 的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金 TEM 图和区域电子衍射花样

照片和区域电子衍射花样。可以看出, $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金结构为多晶, 其中存在极低含量的 Mg, 电子衍射花样经标定后为 BCC 结构, 说明已经形成了 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 高熵合金。

2.2 储氢性能分析

不同球磨时间的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金在 6 MPa 氢压, 300 °C 条件下的吸氢动力学曲线见图 6。可以看出, 球磨 5 h 和 10 h 时, 合金吸氢量可达 1% 左右; 当球磨 20 h, 合金达到最大吸氢量, 为 1.17%; 当球磨时间延长至 40 h 时, 合金吸氢量最小, 仅有 0.77%。随着球磨时间延长, 合金吸氢量呈先增后减的趋势, 且吸氢动力学性能明显不同, 在球磨 20 h 之前, 其动力学性能逐渐改

Fig.5 TEM image and electron diffraction pattern of $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ alloy after ball milling for 20 h

善,在 20 h 达到最好,结合上述微观组织和结构分析,判断为 BCC 简单结构的形成对 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金吸氢动力学性能有所改善。但球磨 40 h 后,合金的吸氢动力学性能反而变差,结合结构分析,可能是由于不吸氢的 MgO 出现且含量逐渐增多造成的。此外,随球磨时间进一步延长,晶格畸变的增大也导致吸氢变得困难,动力学性能变差。

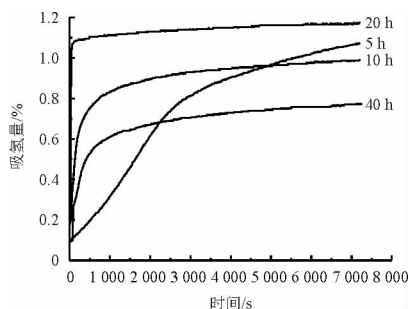


图 6 不同球磨时间的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金在 6 MPa, 300 °C 下的吸氢动力学曲线图

Fig.6 Hydrogen adsorption kinetic curves of $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ alloys under 6 MPa, 300 °C for different ball milling period

图 7 为球磨 10 h 时的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金吸氢后的 DSC-TG 曲线。可以看出,球磨 10 h 的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金吸氢后在 425 °C 时有吸热峰,判断其为该合金的放氢温度,但从 TG 图来看,合金氢化物受热分解时质量变化从 100.3% 变为 99.9%,放氢量仅有 0.4%,与图 6 中储氢动力学曲线中球磨 10 h 的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金 0.98% 的储氢量差距较大,可能是在合金储氢完成后取样做 DSC 测试的过程中导致了部分氢的释放,从而造成了释放氢与吸收氢含量的差距。

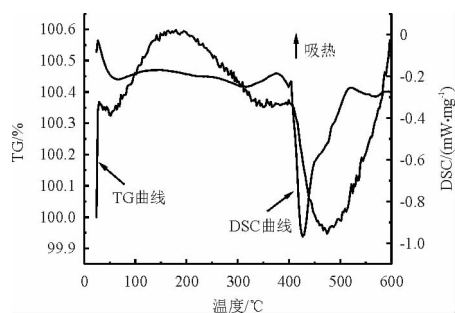


图 7 球磨时间为 10 h 的 $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金吸氢后的 DSC-TG 曲线

Fig.7 DSC-TG curves of $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ alloy after hydrogen adsorption and ball milling for 10 h

3 结 论

(1)随球磨时间延长, $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金各元素逐渐固溶,球磨 20 h 时形成了简单 BCC 型相结构,但进一步延长球磨时间,出现 MgO 。

(2)随球磨时间延长, $\text{MgTiV}_2\text{NiCr}_{0.2}$ 合金吸氢量

呈先增后减趋势,球磨 20 h,合金吸氢量达到最大,为 1.17%,合金的吸氢动力学性能显著改。再进一步延长球磨时间,合金吸氢量降低,吸氢动力学性能变差,经 40 h 球磨后吸氢量仅 0.77%。

参 考 文 献

- [1] 陈军,朱敏. 高容量储氢材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(5): 2-10.
- [2] SCHLAPBACH L, ZUTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. Nature, 2001, 414: 353-358.
- [3] HIRSCHER M, YARTYS V A, BARICCO M, et al. Materials for hydrogen-based energy storage-past, recent, progress and future outlook[J]. J. Alloys Compd., 2020, 827: 153 548.
- [4] HE T, CAO H J, CHEN P. Complex hydrides for energy storage, conversion, and utilization[J]. Adv. Mater., 2019, 31: 1 902 757.
- [5] OUYANG L Z, CHEN K, JIANG J, et al. Hydrogen storage in light-metal based systems: A review[J]. J. Alloys Compd., 2020: 829: 154 597.
- [6] 杨立峰, 陆行, 肖方敏, 等. Mg 基储氢合金的合金化与储氢性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(10): 1 151-1 154.
- [7] ZHANG J F, LI Z N, WU Y F, et al. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials[J]. RSC Adv., 2019, 9: 408-428.
- [8] CALIZZ I M, CHERICONI D, JEPSEN L H, et al. Mg-Ti nanoparticles with superior kinetics for hydrogen storage[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2016, 41: 14 447-14 454.
- [9] 窦建芝, 张明岗, 李凯, 等. 氢燃料电池用镁-钛基合金储氢性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(2): 122-124.
- [10] MIRACLE B, SENKOVO N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Mater., 2017, 122: 448-511.
- [11] 杜宇航, 丁德渝, 郭宁, 等. 高熵合金功能特性研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17 051-17 063.
- [12] 苗军伟, 王明亮, 张爱军, 等. $\text{AlCr}_{1.3}\text{TiNi}_2$ 共晶高熵合金的高温摩擦学性能及磨损机理[J]. 金属学报, 2023, 59(2): 267-276.
- [13] MIAO J W, LI T X, LI Q, et al. Enhanced surface properties of the $\text{Al}_{0.65}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy via laser remelting[J]. Materials, 2023, 16: 1 085.
- [14] KAO Y F, CHEN S K, SHEU J H, et al. Hydrogen storage properties of multi-principal-component $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ alloys[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, 35: 9 046-9 059.
- [15] SAHLBER G M, KARLSSON D, ZLOTEA C, et al. Superior hydrogen storage in high entropy alloys[J]. Sci. Rep., 2016(6): 36 770.
- [16] CARBTREE G M, DRESSSELHAUS M S, BUCHANAN M V. The hydrogen economy[J]. Phys. Today, 2004, 57: 39-44.
- [17] MARCO M O, LI Y T, LI H W, et al. Mechanical synthesis and hydrogen storage characterization of MgVCr and MgVTiCrFe high-entropy alloy[J]. Adv. Eng Mater., 2020, 22(2): 1 901 079.
- [18] 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.
- [19] STROZI R B, LEIVAD R, HUO T J, et al. Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg-V-Al-Cr-Ni high entropy alloys[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2021, 46(2): 2 351-2 361.

(编辑:刘晨辉)