

国家市场监督管理总局

**中国国家标准化管理委员会** 发布

202×-××-××实施

202×-××-××发布

**固态储氢用稀土系储氢合金**

**RE-base hydrogen storage alloy used in solid-state hydrogen storage**

（送审稿）

GB/T ××××—202×

中华人民共和国国家标准

**ICS** 77.120.99

**H** 65

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本标准起草单位：安泰环境工程技术有限公司、包头稀土研究院、内蒙古稀奥科贮氢合金有限公司、鄂尔多斯应用技术学院、有研工程技术研究院有限公司、安泰科技股份有限公司、瑞科稀土冶金及功能材料国家工程中心有限公司、中稀（微山）稀土新材料有限公司、中国科学院江西稀土研究院、国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司。

本标准主要起草人：吉力强、王利、王永光、朱晓梅、王树茂、段亚楠、徐津、李军、陈庆军、葛亮、何文成。

本文件为首次发布。

固态储氢用稀土系储氢合金

1. 范围

本文件规定了固态储氢用稀土系储氢合金的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存及质量证明书。

本文件适用于采用真空感应熔炼冶金工艺生产的用于固态储氢的稀土系储氢合金。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1479.1 金属粉末 松装密度的测定 第1部分：漏斗法

GB/T 1480 金属粉末 干筛分法测定粒度

[GB/T 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分：金属丝编织网试验筛](https://std.samr.gov.cn/gb/search/gbDetailed?id=EB58F4DA91EAB2A2E05397BE0A0A7D33)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12690.19 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第19部分：砷、汞量的测定

GB/T 17803 稀土产品牌号表示方法

GB/T 29918 稀土系储氢合金压力-组成等温线（PCI）的测试方法

GB 39176 稀土产品的包装、标志、运输及贮存

XB/T 622.1 稀土系贮氢合金化学分析方法 第1部分：稀土总量的测定 草酸盐重量法

XB/T 622.2 稀土系贮氢合金化学分析方法 第2部分：镍、镧、铈、镨、钕、钐、钇、钴、锰、铝、铁、镁、锌、铜配分量的测定

XB/T 622.5 稀土系贮氢合金化学分析方法 第5部分：碳量的测定 高频-红外吸收法

XB/T 622.6 稀土系贮氢合金化学分析方法 第6部分：氧量的测定 脉冲-红外吸收法

XB/T 622.7 稀土系贮氢合金化学分析方法 第7部分：铅、镉量的测定

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

* 1. 最大吸氢量 Maximum hydrogen storage capacity

一定温度和压力下，单位质量储氢合金吸收氢的最大质量分数（wt%）。

注：也可用1摩尔储氢合金最大含氢原子物质的量（mol）表示。

* 1. 放氢平台压力 Hydrogen desorption plateau pressure

在压力-组成等温线（PCI）中，放氢平台的中值压力，单位为兆帕( MPa)。

* 1. 循环寿命 Cycle life

储氢合金在一定条件下吸/放氢循环过程中，最大吸氢量逐渐衰减至80%时的循环次数。

* 1. 铸锭浇铸工艺 Ingot casting process

采用真空感应熔炼方法制备储氢合金过程中，金属或合金原料完全合金化后将坩埚内的合金熔液浇注到锭模中成型与冷却过程工艺，称为铸锭浇铸工艺。

* 1. 甩带（快淬）浇铸工艺Melt-spinning (fast quenching) casting process

采用真空感应熔炼方法制备储氢合金过程中，合金或金属原料完全合金化后将坩埚内的合金熔液浇注到通有循环水的高速旋转的铜辊上将合金熔液快速凝固形成合金片的过程，称为甩带（快淬）浇铸工艺。

1. 要求
   1. 产品分类

产品分类按照GB/T 17803的规定进行。根据化学主成分不同，储氢合金产品分为La-Ni系、La-Mg-Ni和La-Y-Ni系三类，每一类分为H型和L型两个型号，其中“H”表示高平台，“L”表示低平台。高平台产品牌号为：LaNi-H、LaMgNi-H和LaYNi-H；低平台产品牌号为：LaMgNi-L、LaNi-L和LaYNi-L。

注：40℃条件下，H型产品放氢平台压力范围＞1.00MPa，L型产品放氢平台压力范围≤1.00MPa。

* 1. 化学成分

储氢合金产品的化学成分应符合表1的规定，需方如对产品有特殊要求，供需双方可另行协商。

表 1 储氢合金产品的化学成分

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 产品类型 | 化学成分（质量分数）/% | | | | | | | | | |
| 主成分含量 | | | | 杂质含量，不大于 | | | | | 其他组分含量 |
| 稀土总量 | Mg | Y | Ni | O | C | Hg | Cd | Pb |
| La-Ni | 27~37 | - | - | 30~73 | 0.10 | 0.05 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 余量 |
| La-Mg-Ni | 15~42 | 0.1~5.0 | - | 余量 |
| La-Y-Ni | 15~42 | - | 10~25 | 余量 |

注：La-Y-Ni产品的稀土总量中不含Y含量。

* 1. 吸放氢特性

储氢合金产品的吸放氢特性应符合表2的参数的规定，如需方有特殊要求，供需双方可另行协商。

表 2 储氢合金产品的吸放氢特性参数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 牌号 | P-C-I特性（40℃±2℃） | | 循环寿命(次) |
| 放氢平台（MPa） | 最大吸氢量（wt%） |
| LaNi-H | ＞1.00 | >1.00 | ≥5000 |
| LaNi-L | ≤1.00 | >1.30 | ≥3000 |
| LaMgNi-H | ＞1.00 | >1.10 | ≥2000 |
| LaMgNi-L | ≤1.00 | >1.40 | ≥2000 |
| LaYNi-H | ＞1.00 | >1.10 | ≥2000 |
| LaYNi-L | ≤1.00 | >1.40 | ≥2000 |

* 1. 晶体结构特性

储氢合金由单相或多相组成，其中LaNi类型产品为CaCu5型结构，LaMgNi和LaYNi类型产品至少含有CeNi3型、PuNi3型、Ce2Ni7型、Gd2Co7型、Ce5Co19型和Pr5Co19型等超晶格相中的一种或几种。

* 1. 外观质量

产品为铸态金属、甩带（快淬）薄片、颗粒或粉末，呈银灰色，无明显夹杂物。

* 1. 粒度和松装密度

粉末产品的粒度分布应符合表3的规定。如需方有特殊要求，供需双方可另行协商。

表 3

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 粒度分布 | 筛网号（目） | | | | 松装密度（g/cm3） |
| -35~ +100 | -100 ~ +200 | -200 ~ +400 | -400 |
| 分布范围（%） | 53.0~75.0 | 15.0~20.0 | 9.0~13.0 | ＜11.0 | ＞3.0 |

1. 试验方法
   1. 化学成分测定
      1. 稀土总量的测定按照XB/T 622.1规定进行。
      2. 镍、镧、铈、镨、钕、钐、钇、钴、锰、铝、铁、镁、锌、铜分量的测定按照XB/T 622.2规定进行。
      3. 汞含量的测定按照GB/T 12690.19规定进行。
      4. 碳含量的测定按照XB/T 622.5规定进行。
      5. 氧含量的测定按照XB/T 622.6规定进行。
      6. 铅、镉含量的测定按照XB/T 622.7规定进行。
   2. 吸放氢特性的测定
      1. 压力-组成-等温线（P-C-I）特性的测定按照GB/T 29918第四章体积法规定进行。
      2. 产品吸/放氢循环寿命的测定参见附录A（资料性附录），仅供参考，不做验收依据，具体的条件和步骤可由供需双方共同商定。
   3. 晶体结构测定

产品的晶体结构测定参见附录B（资料性附录），仅供参考，不做验收依据，具体的条件与步骤可由供需双方共同商定。

* 1. 粒度和松装密度的测定
     1. 粒度按照GB/T 1480规定进行。
     2. 松装密度的测定按照GB/T 1479.1规定进行。
  2. 外观检测

在自然散射光下，目测检查。

1. 检验规则
   1. 检查与验收
      1. 产品由供方质量检验部门进行检验，保证产品质量符合本标准的规定，并填写质量证明书。
      2. 需方应对收到的产品按本标准的规定进行检验，如检验结果与本标准规定不符，应在收到产品之日起2个月内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，可委托双方认可的单位进行，并在需方共同取样。
   2. 组批

每批产品应成批提交验收，由同一牌号、同一生产工艺制成的相同组分的材料组成。

* 1. 检验项目

每批产品应进行化学成分、吸放氢特性、粒度、松装密度和外观质量项目的检验，其它项目进行抽检。

* 1. 取样与制样
     1. 化学成分分析取样点数按表4的规定进行。

表 4

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 每批重量A/kg | A≤10 | 10＜A≤50 | 50＜A≤100 | 100＜A≤200 | 200＜A≤500 | A＞500 |
| 最小取样点数/点 | 2 | 3 | 4 | 5 | 8 | 10 |

* + 1. 化学成分分析的制样方法

采用铸锭浇铸工艺制备的合金，取样时首先将合金锭样品打磨干净，将样品破碎至合适的锭块试样，弃去锭块表面的氧化皮，然后取锭块心部试样，取样量不少于10g，将所得试样迅速混匀、缩分至所需数量，并立即密封保存，取样过程应防止样品氧化。

采用甩带（快淬）浇铸工艺制备的合金，取样时需选取具有银灰色金属光泽的薄片，取样量不少于10g，将所得试样迅速混匀、缩分至所需数量，并立即密封保存，取样过程应防止样品氧化。

合金粉试样，将合金粉先后过0.6mm（28目）和0.075mm（200目）试验筛，取适量0.075mm（200目）筛上的合金粉备用。

* 1. 检验结果判定
     1. 化学成分仲裁分析结果与本标准规定不符时，则从该批产品中取双倍试样对不合格项目进行复验。若仍有一项结果不合格，则判该批产品为不合格。
     2. 外观检验结果与本标准规定不符时，则直接判该批产品为不合格。

1. 标志、包装、运输、贮存及质量证明书
   1. 产品的标志、包装、运输、贮存

应符合GB 39176的规定。

* 1. 质量证明书

每批产品应附有质量证明书，注明：

a） 供方名称；

b） 产品名称和牌号；

c） 批号；

d） 净重和件数；

e） 各项分析检验结果及供方质量检验部门印记；

f） 本标准编号；

g） 出厂日期。

（资料性附录A）  
稀土系储氢合金循环寿命测试方法

A.1 试样

A.1.1 合金锭（片）试样

取储氢合金锭（片）试样，首先除去合金锭表面的氧化层，然后将其破碎后过试验筛，取适量300 μm（48目）-1700 μm（12目）的试样备用。其中试验筛的筛孔尺寸符合GB/T 6003.1中的要求。

注：试样破碎过程中要防止氧化。

A.1.2 合金粉试样

将合金粉试样过试验筛，取适量75μm（200目）-500μm（35目）的合金粉备用。其中试验筛的筛孔尺寸符合GB/T 6003.1中的要求。

A.2 平行试验

称取两份合金锭或合金粉试样（A.1）进行平行测定。

A.3 装样

打开样品室，用无水乙醇清洗干净并晾干备用。待样品室干燥后装入1.0~2.0g的待测合金样品，将样品室盖拧紧，样品室移动幅度不能过大，防止金属管道折断。

A.4 设备气密性检测

将样品室与系统连接，然后向测试系统充入设备允许的最大压力的氢气 （氦气或氩气），确认测试系统泄漏率≤1×10-9 g•s-1即可。

A.5 样品室体积测定

A.5.1 将样品室与系统卸压，并将样品室稳定在要求的测试温度。

A.5.2 对样品室和系统抽真空至不高于0.001 MPa且读数不再变化，记录样品室压力*P*r1。

A.5.3 关闭试样阀，向系统内缓慢充入氢气（氦气或氩气），使系统压力增加0.1 MPa，记录系统压力*P*d1；打开试样阀，稳定后记录样品室压力*P*r2。

A.5.4 重复A.5.3操作5次~7次，得到*P*ri（i=1，2，3，……）*P*di（i=1，2，……）。样品室体积*V2*按公式（A-1）计算：

……………………………………………（A-1）

式中：

*P*d——系统压力，单位为兆帕斯卡（MPa）；

*P*ri——样品室压力，单位为兆帕斯卡（MPa）；

*V*1——系统体积，单位为立方厘米（cm3）。

结果保留两位有效数字，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

A.6 样品的活化

A.6.1 将样品室和系统抽真空至不高于0.001 MPa，再将样品室升温至150 ℃，继续抽真空30 min，然后将样品室温度降低至40 ℃。

A.6.2 关闭试样阀，对系统充氢至设备允许最大压力的氢气，打开试样阀使样品与氢气进行充分反应，保持30min。

A.6.3 关闭试样阀，对系统抽真空至不高于0.001 MPa，再打开试样阀使样品放氢，保持20min。

A.6.4 将样品室升温至150 ℃，继续抽真空30 min，然后将样品室温度降低至40 ℃完成样品一次活化。

注：活化的温度、压力和次数取决于样品特性，保证样品完全活化。

A.7 PCI曲线测试

遵照GB/T 29918的测试方法（体积法）测定样品在要求测试温度下的P-C-I曲线，获得样品在要求测试温度下的吸氢平台压力*P*ap；

注：若已知样品在要求测试温度下的吸氢平台压力*P*ap可省略此步骤。

A.8 吸氢动力学测试

遵照GB/T42656的要求测定样品在要求测试温度下的吸氢动力学曲线，获得样品在要求测试温度下吸氢饱和时间*t*a；

注：若已知样品在要求测试温度下的吸氢饱和时间*t*可省略此步骤。

A.9 吸/放氢循环寿命测试

A.9.1 将样品室稳定在要求的测试温度。

A.9.2 对样品室和系统抽真空至不高于0.001 MPa。

A.9.3 设定吸氢系统初始压力*P*1、吸氢平衡时间*t*1*、*脱氢时间*t*2（30min）和循环次数n*。*其中*P*1按公式（A-2）计算，*t*1按公式（3）计算：

 ……………………………………………（A-2）

式中：

*P*2——吸氢过程样品室初始平衡压力（*P*2=*P*ap+3MPa），单位为兆帕（MPa）；

*V*1——系统体积，单位为立方厘米（cm3）；

*V*2——样品室体积，单位立方厘米（cm3）。

 ………………………………………………………（A-3）

式中：

*t*1——吸氢平衡时间，单位为分钟（min）；

*t*a——饱和吸氢时间，单位为分钟（min）；

结果保留两位有效数字，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

A.9.4 启动测试程序进行测试。

A.9.5 测试结束后重新进行一次吸氢动力学测试，得到循环n次后试样的吸氢量*W*n。

A．10 结果表示

试样的循环寿命用容量保持率Sn降低至80%时的循环次数n来表示， *S*n通过公式（A-4）来计算：

 ……………………………………………（A-4）

式中：

*S*n——循环n次后容量保持率，单位为百分数（%）；

*W*n——循环n次数后试样的吸氢量，单位为质量百分数（wt%）；

*W*max——试料吸/放氢循环过程中最大吸氢量，单位为质量百分数（wt%）。

（资料性附录B）  
储氢合金晶体结构测定

B.1将样品装填在试料板内，以填满试料板为准，并用平板玻璃将试料压平。

B.2 将装好样品的试料板放入样品室。

B.3 根据样品特性设置测试参数：

管电压：低于45KV。

管电流：不低于40mA。

2θ角度范围：测试2θ角度范围为10°~90°。

最强衍射峰强度：XRD图谱最强衍射峰的积分强度不低于5000CPS。

步长：不大于0.02°。

B.4运行测试程序。