

文章编号: 1004-0609(2006)10-1771-07

燃烧合成 Mg_2Ni 的固相扩散-溶解-析出机理^①

陈秀娟^{1, 2}, 刘学龙^{1, 2}

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 有色金属合金省部共建教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 采用自蔓延燃烧模式及热爆燃烧模式合成较纯的 Mg_2Ni 金属间化合物。通过对不同预热温度下热爆反应过程的研究, 证实在较低温度下, $Mg-Ni$ 体系存在固-固反应, 且反应的程度随预热速度的降低而增大。由于 $Mg-Ni$ 体系为弱放热体系, 因此燃烧过程为不完全燃烧。采用试样顶部添加引燃剂(Al-Ti-C)的方法, 成功淬熄了 $Mg-Ni$ 反应。对不同区域进行的 SEM-EDS 和 XRD 分析表明反应直接生成了 Mg_2Ni 而没有中间相。

关键词: 燃烧合成; Mg 基; 淬熄; 反应模式

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Solid state diffusion-dissolution-precipitation mechanism of combustion synthesis of Mg_2Ni

CHEN Xiur-juan^{1, 2}, LIU Xue-long^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys,
Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The pure Mg_2Ni intermetallic was synthesized by self-propagating combustion mode, and thermal explosion mode, respectively. And the reaction process of thermal explosion was researched under different preheat temperatures. The results show that solid combustion exists at lower temperatures, and the reaction extent increases with decreasing preheat rate. Further more, the synthesis is incomplete for the weak exothermal system. A further experiment of combustion front quenching (CFQ) was brought to success in cylindrical steel die by adding some Al-Ti-C powder that was accepted high exothermic system on the top of $Mg-Ni$ specimen. The phase structure changes of all region in the quenched sample during the combustion synthesis were observed by scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy and X-ray diffractometry. The results show that the synthesis of Mg_2Ni is direct rather than through other intermediates.

Key words: combustion synthesis; Mg -based; combustion front quenching method; reaction mode

镁基储氢合金是最具开发前途的储氢材料之一, 同稀土系、钛系、锆系储氢材料相比, 它具有储氢量高、质量轻、资源丰富、成本低廉、环境污染小等优点, 是燃氢汽车储氢箱及燃料电池储氢箱的首选材料, Mg_2Ni 是其典型代表^[1]。但由于 Mg 、

Ni 的熔点相差很大(Mg 922 K, Ni 1 726 K)且 Mg 的蒸汽压很高, 采用常规方法制备 Mg_2Ni 较为困难^[2], 而 Akiyama 等^[3]、裴新军等^[4] 均用燃烧合成方法制备了 Mg_2Ni , 该方法节能省时、产物纯度高、产量大, 且合成的 Mg_2Ni 组织疏松, 这为其进

① 基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS042-B25-004)

收稿日期: 2005-03-22; 修订日期: 2006-06-13

通讯作者: 陈秀娟, 副教授; 电话: 0931-2806145; E-mail: chenxj@lut.cn

一步的改性研究^[5]奠定了基础。

燃烧合成过程中的相转变及反应物内部显微组织转变过程是深刻认识燃烧合成机理的关键。对于 Mg-Ni 弱放热反应体系, LI 等^[6, 7]利用 DSC 和 XRD 详细分析了 Mg_2NiH_4 的合成反应机理, 阐述了氢化燃烧合成 Mg_2NiH_4 中相结构的转变过程。燃烧波淬熄法是分析自蔓延燃烧合成过程中显微组织转变、揭示其反应机理的有效手段, Anselmi-Tamburini^[8]采用该方法分析了 Ni-Al 淬熄试样中的显微组织转变过程。Xia 等^[9, 10]、FAN 等^[11, 12]、肖国庆等^[13]亦采用淬熄法分别对不同的材料体系进行了研究, 很好地揭示了各自体系的合成机理。本文作者针对 Mg-Ni 弱放热反应体系, 采用添加引燃剂的淬熄试验对 Mg_2Ni 燃烧合成过程中显微组织结构的转变进行研究。

1 实验

1.1 原料制备

将镁粉(粒度 74~154 μm)和镍粉(粒度 $\leq 74 \mu m$)以摩尔比 2:1 放入 Fritsch P5 行星式球磨机, 在氩气保护下以 150 r/min 的转速球磨 1.5 h。用相同的方法将铝粉、钛粉、碳粉以一定比例混合球磨, 作为自蔓延燃烧合成 Mg_2Ni 的引燃剂。

1.2 Mg_2Ni 的燃烧合成及淬熄实验

取上述混匀的 Mg、Ni 粉末压成直径 20 mm、高 25 mm 的圆柱试样, 在试样的底部安装热电偶, 分别采用自蔓延及热爆 2 种燃烧模式合成 Mg_2Ni 并对产物进行对比。

为研究燃烧过程中 Mg-Ni 反应的结构转变过程, 将顶部带有引燃剂的柱体试样置于淬熄模中并放入反应腔, 如图 1 所示, 在氩气气氛下用钨丝点燃试样, 反应瞬间完成。剥离试样上部的引燃剂层, 将试样沿轴线剖开, 其中的一半从原料区开始逐区取样进行 XRD (Rigaku, D/max-2400, Japan) 分析, 另一半经抛光腐蚀进行各区的 SEM (Hitachi S-520, Hitachi Ltd., Japan) 形貌分析和 EDS (EDAX 9100, Philips Ltd., Netherlands) 成分半定量分析。

2 结果

2.1 燃烧合成实验结果

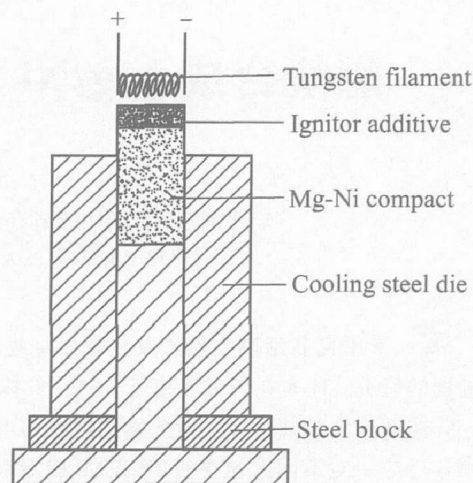


图 1 淬熄装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of quenching equipment

1) 自蔓延及热爆 2 种燃烧模式温度曲线

对于预热温度为 200 $^{\circ}C$ 钨丝点火自蔓延合成 Mg_2Ni (图 2(a)), 在反应开始前试样的温度上升较快, 且反应持续时间较长, 图 2(a) 中的平台表明由于温度上升较快, 反应并不充分, 局部反应一直在进行。而图 2(b) 中的试样均匀加热并几乎同时达到反应温度, 反应瞬间完成, 反应时间更短。

2) 热爆模式中的固-固反应

由表 1 可以看到, 热爆合成 Mg_2Ni 的反应温度为 470 $^{\circ}C$ 左右。值得注意的是, 加热速度越高热冲击程度越大, 反应能够自我维持的温度和最高温度也相应降低。对于试样 1 由于在加热过程中温度曲线自始至终都比较平缓, 并没有出现温度骤升现象, 最高温度也没有达到 Mg 的熔点, 因此可以断定, 反应并未充分进行, Mg 也没有熔化, 即没有液相反应发生。

表 1 不同加热速度对燃烧开始温度及最高温度的影响

Table 1 Effect of different preheat temperatures on ignition temperature and maximum temperature

Sample	Preheat rate/ ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	Preheat temperature/ $^{\circ}C$	Ignition temperature/ $^{\circ}C$	Maximum temperature/ $^{\circ}C$
1	2	450	Unreacted	450
2	2	470	470	715
3	60	420	Unreacted	436
4	60	440	470	580

取 1 号试样研成粉末进行 XRD 物相分析, 如

图 3 所示, 尽管主相仍为 Mg 与 Ni , 但是已经有部分 Mg_2Ni 生成。这表明在发生剧烈反应之前已经

有部分 Mg 与 Ni 发生了固相反应。

2.2 淬熄试样各区相组成

图 4 所示为淬熄试样中原料区、淬熄的反应区及产物区的 XRD 谱, 可见淬熄区和产物区只有 Mg 、 Ni 、 Mg_2Ni 相而无其它中间相生成。而且从原料到产物区, Mg 、 Ni 峰逐渐减弱, Mg_2Ni 峰逐渐增强。但由图 4(c) 所示的曲线可以看出, 产物并不纯, 表明反应并不充分。

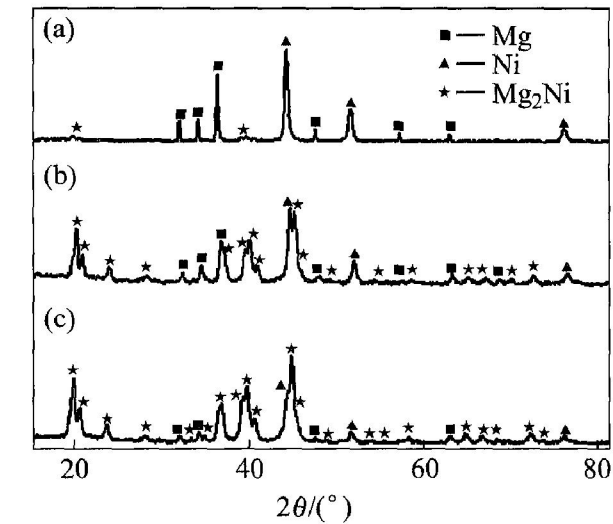


图 4 淬熄试样各层的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of all layers in quenched sample

(a) —Unreacted zone; (b) —Quenched front;
(c) —Product zone

2.3 淬熄试样微观结构转变过程

1) Mg 和 Ni 的固相扩散反应

图 5 所示为淬熄试样原料区 SEM 形貌, EDS 分析表明白色区域为 Ni , 黑色区域为 Mg 。然而在燃烧波将近熄灭的初始反应区(图 6)已清晰地呈现出 Ni 向 Mg 颗粒的固相扩散反应。由图 6(a) 可见 Ni 粒仍能保持其原有形貌, 但其外围的颗粒尺寸明显变小, 由其边界的 EDS 分析结果可知 Ni 含量为 95.64% (摩尔分数), 表明 Mg 与 Ni 间已经发生了固相扩散, 图 6(b) 中可以看到在细小的 Ni 颗粒间已经形成了灰色的富 Ni 扩散层 (89.88% Ni , 摩尔分数)。

2) Mg 的熔化与 Ni 的溶解

随着固态扩散反应的进行, 反应区中首先发生的是 Mg 粒边界的熔化与 Ni 粒的溶解, 如图 7(a) 所示。图 7(b) 所示为 7(a) 中 1 区的放大图, EDS 分析及组织形貌表明, A 区是冷却后形成的 Mg -

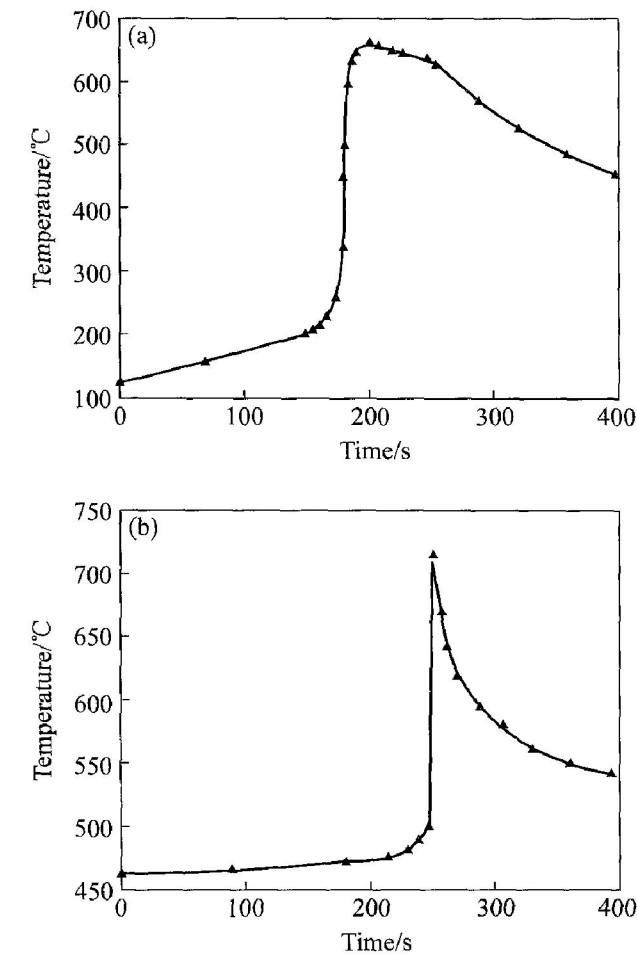


图 2 2 种燃烧模式制备 Mg_2Ni 的反应温度曲线

Fig. 2 Temperature profile of combustion synthesis of Mg_2Ni by self-propagating combustion mode(a) and thermal explosion mode (b)

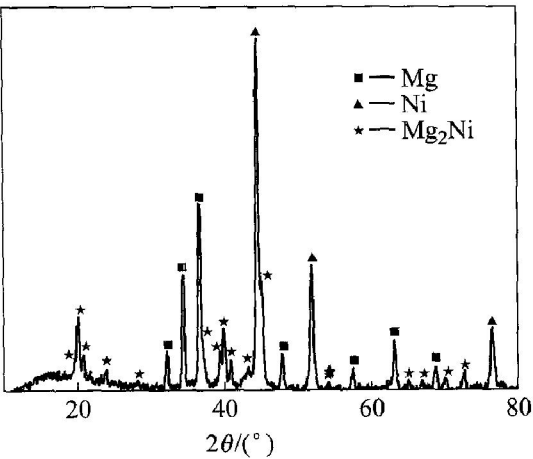


图 3 试样以 2 K/min 加热到 450 °C 所得产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of sample heated to 450 °C at preheat rate of 2 K/min

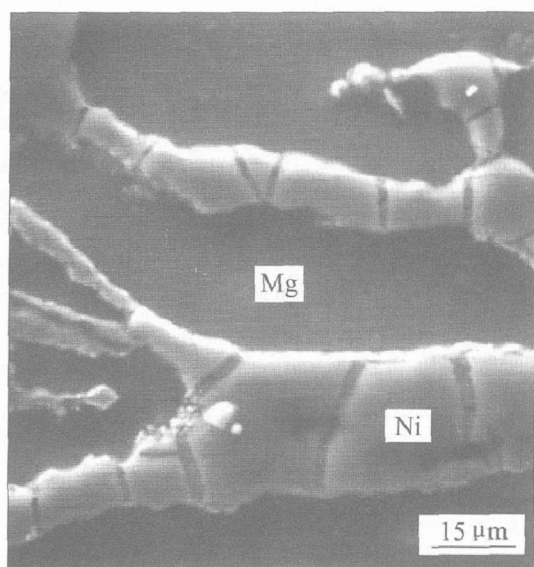


图 5 原料区的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM photograph of initial reactant

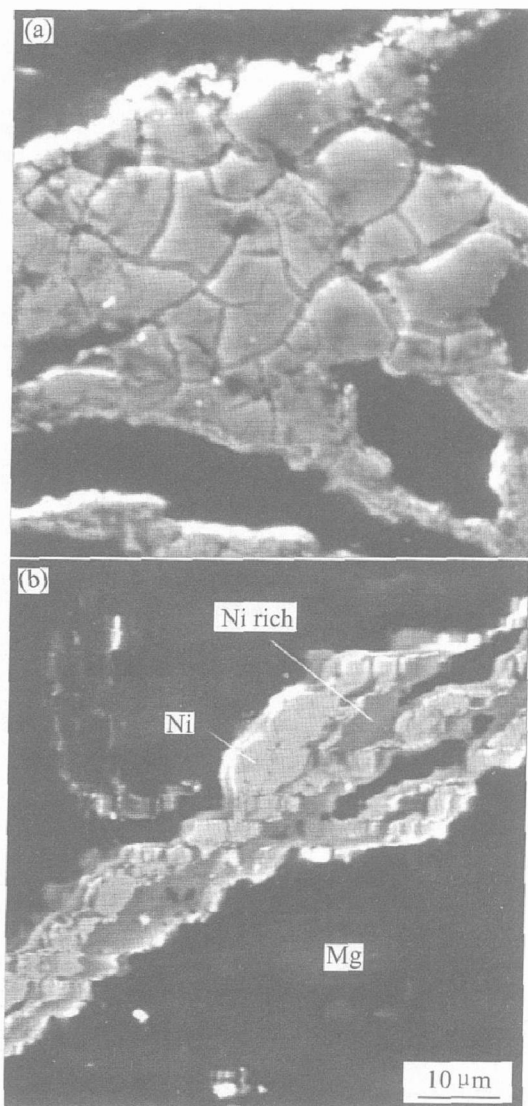


图 6 固态扩散层的形成

Fig. 6 SEM photograph showing formation of solid-state diffusion layer

Mg_2Ni 共晶体, 显然 $\text{Mg}-\text{Mg}_2\text{Ni}$ 共晶体的出现意味着 Mg 粉粒已经熔化, 富 Ni 扩散层中的 Ni 已开始向熔融 Mg 中溶解, 并且越靠近 Mg 的边界 Ni 含量越低; 另外 Ni 颗粒也由于扩散作用而由规则的多边形变为圆滑的颗粒。上述扩散反应的不断进行, 为在冷却过程中形成均匀的 $\text{Mg}-\text{Mg}_2\text{Ni}$ 共晶组织奠定了基础, 如图 7(c)、(d) 展示了 Mg 区逐渐缩小并最终消失。

3) Mg_2Ni 的形成

随着 Ni 的溶解、扩散反应的不断进行, 在靠近产物区的淬熄试样上部, Mg 、 Mg_2Ni 混合组织在靠近富 Ni 层的边界部位 Ni 含量逐渐增加, 边界处熔融的 Mg 在冷却时亦有 Mg_2Ni 晶粒析出, 它们在随后的冷却过程中共同保留下来。如图 8(a) 所示, 在 $\text{Mg}-\text{Mg}_2\text{Ni}$ 共晶体向 Mg 粒不断扩展的同时, 富 Ni 扩散层与 $\text{Mg}-\text{Mg}_2\text{Ni}$ 共晶体的边界处逐渐形成粒度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的颗粒, EDS 分析为 Mg_2Ni 。随着反应的进行, Mg_2Ni 小颗粒逐渐扩展, 如图 8(b) 所示。富 Ni 扩散层及共晶组织逐渐减少, 取而代之的是 Mg_2Ni , 如图 8(c) 所示, 直至 Mg_2Ni 相互连接为一体, 如图 8(d) 所示。

4) 合成产物

产物区由相互连接的、大小不一的多边形 Mg_2Ni 颗粒组成, 但是产物并不纯净, 图 9 中仍有残留的细小、分散的 Ni 核存在。

3 讨论

3.1 有关固-固扩散反应

Akiyama 等^[14] 曾采用 DSC 分析方法证实在较低温度下, $\text{Mg}-\text{Ni}$ 间首先发生固-固反应, 且反应程度随着预热速度的降低而增加。这种由固相扩散引发的反应机理在 Mg_2Ni 热爆及自蔓延中均得到了证实。由图 2 可以看到, Mg 与 Ni 的剧烈反应从 $470\text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 而在此之前, 在不改变加热条件的情况下, 升温速率明显加快。但是由 $\text{Mg}-\text{Ni}$ 二元相图^[15] 可知, $\text{Mg}-\text{Mg}_2\text{Ni}$ 的共晶温度为 $506\text{ }^\circ\text{C}$, 而 Mg 的熔点为 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 因此可以推断, 在发生共晶反应之前 Mg 与 Ni 已经发生了固-固反应并放出热量, 从而使体系的升温速率加快。图 4(a) 亦表明, 尽管此区为原料区, 且该区的温度很低, 但已有少量的 Mg_2Ni 相产生。

3.2 燃烧合成机理

从以上对燃烧合成 Mg_2Ni 结构转变过程的分

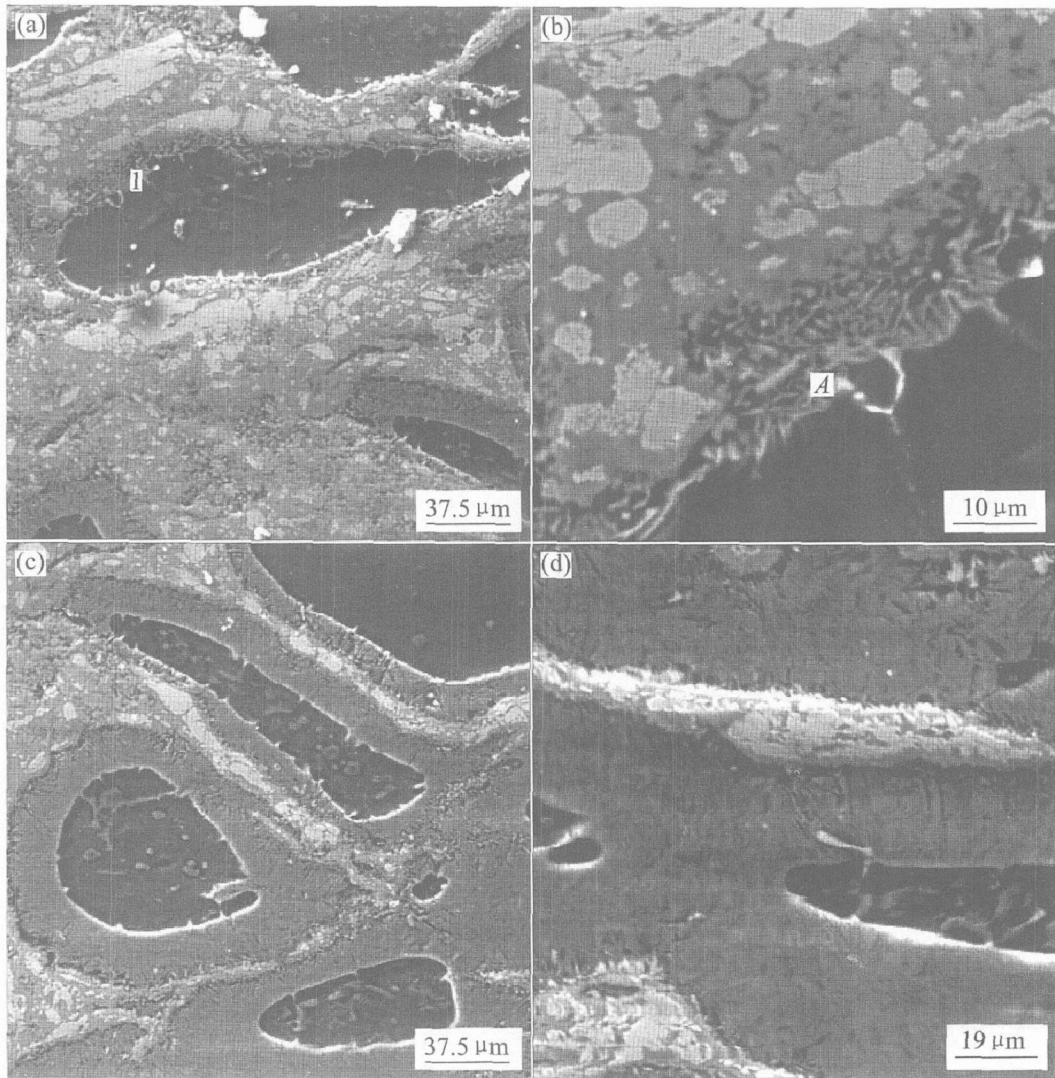


图 7 Mg 的熔化及 Ni 的溶解形貌

Fig. 7 SEM micrographs showing melting of Mg particle and dissolving of Ni particle

(a) —Melting of edge of Mg particle; (b) —Formation of Mg-Mg₂Ni eutectic;
(c) —Extension of Mg-Mg₂Ni into center of Mg particle; (d) —Mg-Mg₂Ni eutectic gradually taking place of Mg

析可以看到, 这种先由 Mg 与 Ni 固体颗粒间的扩散反应而引发的随后的 Mg 熔化所进行的液相燃烧反应可以用固相扩散-溶解-析出机制来进行描述。即在较低的温度下(共晶温度以下), Mg 与 Ni 首先发生固相扩散反应, 在 Mg 与 Ni 的交界处和 Ni 颗粒间的边界处首先形成富 Ni 扩散层。随着扩散反应的进行, 界面温度逐渐升高而使 Mg 局部熔化, 促使 Ni 经扩散层向局部熔融的 Mg 中溶解, 在达到 Mg_2Ni 成分后, 由于淬熄模的冷却作用即形成了 Mg-Mg₂Ni 共晶组织。随着 Ni 的溶解, 不仅 Mg-Mg₂Ni 在向 Mg 粒中心扩展, 同时 Mg-Mg₂Ni 中靠近富 Ni 层的 Mg 随着温度的升高及 Ni 的溶解, 在冷却时亦会析出 Mg_2Ni 。反应的持续进行致使 Mg 单相区逐渐消失, Mg_2Ni 逐渐连成一体。

3.3 燃烧合成的不完全性

燃烧合成产物的组织形貌和 XRD 谱均表明, Mg_2Ni 燃烧反应是不完全的, 因为其中残留有 Ni, 如图 10(a) 所示。在燃烧反应初期, 尤其在加热速率较慢及粉末粒度较大的情况下, 反应主要依靠 Mg-Ni 间的固态扩散来进行, 这不利于 Ni 的完全反应; 即使在以液相燃烧反应为主的中间阶段, 若没有 Ni 向富 Ni 扩散层的扩散, 熔融 Mg 边界冷却时的共晶组织也将难以形成, 因此这个阶段是二者相互促进的过程; 特别是在反应后期, Mg_2Ni 颗粒逐渐析出, 反应温度逐渐降低, 液相逐渐减少, 此时未反应的 Ni 在过共晶相及高熔点的 Mg_2Ni 中扩散更加困难, 即有未反应的 Ni 残留下来。因此减小反应物粒度有助于增加反应的速度及反应的程

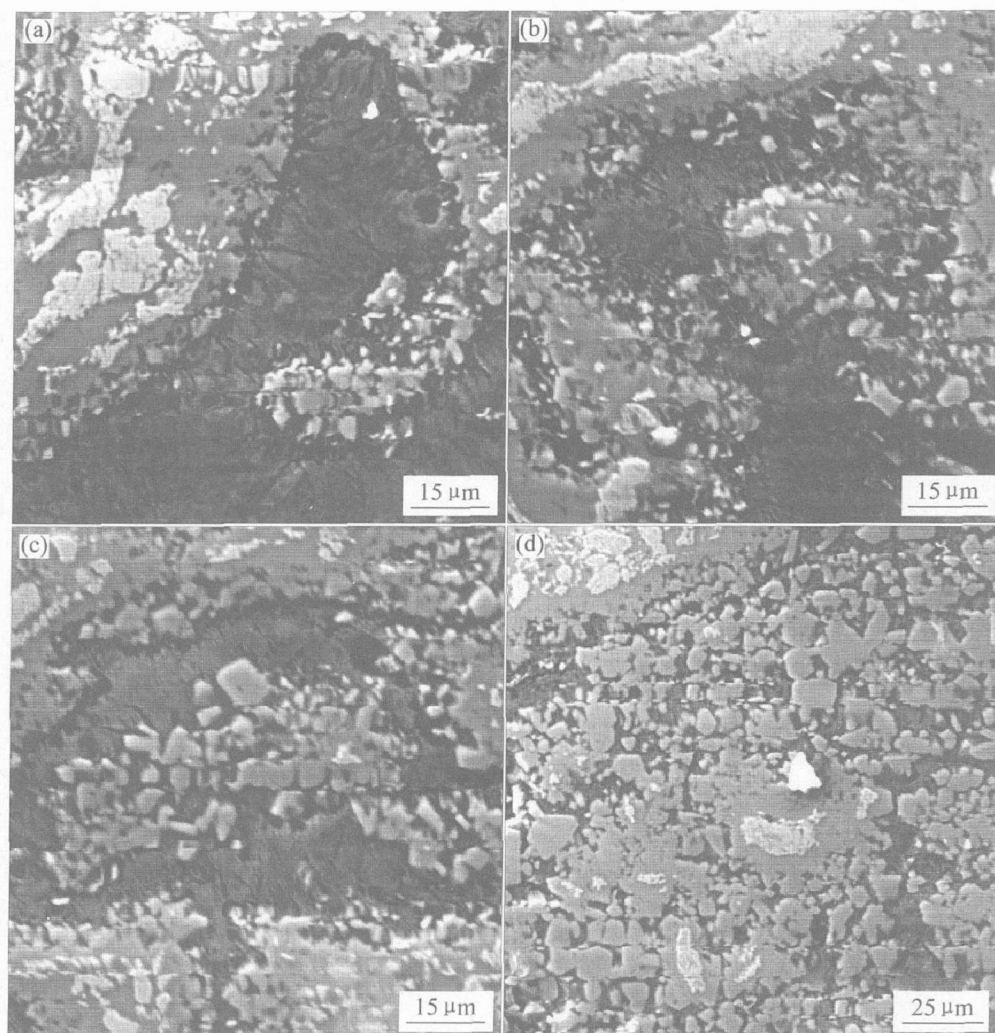


图 8 Mg_2Ni 晶粒析出与长大的形貌

Fig. 8 SEM micrographs showing precipitating process of Mg_2Ni

- (a) — Mg_2Ni precipitation first in interface of Ni rich layer and $Mg-Mg_2Ni$ eutectic;
 (b) — Mg_2Ni growing up directly into $Mg-Mg_2Ni$ eutectic;
 (c) —Decrease of $Mg-Mg_2Ni$ eutectic;
 (d) — Mg_2Ni dispersive in $Mg-Mg_2Ni$ eutectic region

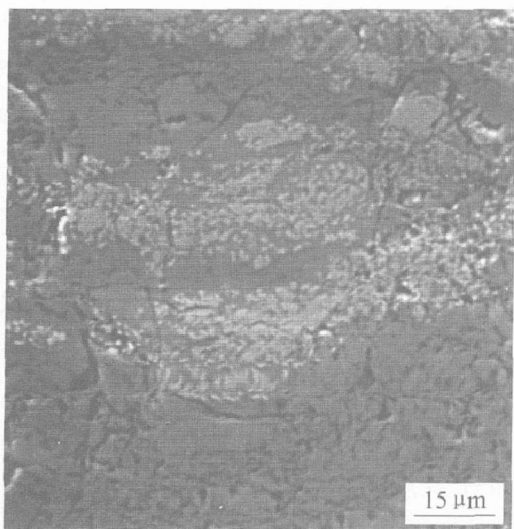


图 9 产物区的 SEM 形貌

Fig. 9 SEM micrograph of product region

度。此外,在高于共晶点以上某一温度保温一段时间促使未反应的 Ni 充分扩散是获得均匀产物的有效方法,图 10(b)所示为热爆合成 Mg_2Ni 在保温后产物的 SEM 形貌,可见产物中已没有 Ni。

4 结论

1) 采用自蔓延及热爆 2 种燃烧模式均成功合成了 Mg_2Ni 。但由于 $Mg-Ni$ 反应为弱放热反应,在自蔓延过程中仍需对试样进行预热,因此二者在燃烧反应过程中的燃烧速率差别不大,可以结合起来研究燃烧合成 Mg_2Ni 的机理。

2) 在 2 种燃烧模式中,固相扩散反应贯穿反应的始终。只是在热爆反应中由于升温速率较慢,这

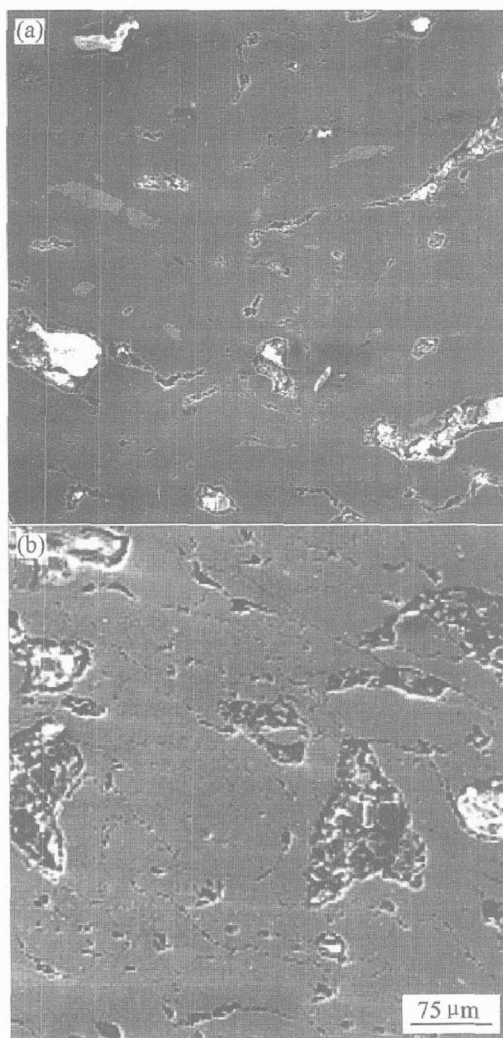


图 10 热爆合成 Mg_2Ni 的产物形貌

Fig. 10 SEM micrographs of Mg_2Ni product prepared by thermal explosion mode

(a) —Holding for 0 min; (b) —Holding for 30 min

种固态扩散过程较自蔓延模式进行得更充分。

3) 燃烧合成 Mg_2Ni 反应为不完全燃烧反应, 残留 Ni 可通过一定温度下的适当保温促使其充分扩散以获得均匀的 Mg_2Ni 。

REFERENCES

- [1] Zhang S G, Hare Y, Suda S, et al. Physicochemical and electrochemical hydriding-dehydriding characteristics of amorphous $MgNi_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0$) alloys prepared by mechanical alloying[J]. J Solid State Electrochem, 2001, 5: 23 - 28.
- [2] Orimoi S, Fujii H. Materials science of Mg-Ni based new hydrides[J]. Appl Phys A, 2001, 72: 167 - 186.
- [3] Akiyama T, Isogai H, Yagi J, Combustion synthesis of magnesium nickel[J]. Self-Propagation High-Temperatures Synthesis, 1995, 4: 69 - 77.
- [4] 裴新军, 夏天东, 刘天佐, 等. 储氢合金 Mg_2Ni 的燃烧合成[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002, 5: 40 - 42. PEI Xinjun, XIA Tian-dong, LIU Tian-zuo et al. Hydrogen storage alloy Mg_2Ni synthesized by combustion synthesis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2002, 5: 40 - 42.
- [5] Han S S, Goo N H, Lee K S. Effects of sintering on composite metal hydride alloy of Mg_2Ni and $TiNi$ synthesized by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 360: 243 - 249.
- [6] LI Li-quan. Reaction mechanism of hydriding combustion synthesis of Mg_2NiH_4 [J]. Intermetallics, 1999, 7: 671 - 677.
- [7] LI Li-quan. Intermediate products during the hydriding combustion synthesis of Mg_2NiH_4 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 384: 157 - 164.
- [8] Anselmi-Tamburini U. The propagation of a solid-state combustion wave in Ni-Al foils[J]. Appl Phys, 1989, 66(10): 5039 - 5045.
- [9] Xia T D, Munir Z A. Structure formation in the combustion synthesis of Al_2O_3 -TiC composites[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(3): 507 - 512.
- [10] Xia T D, Wang T M. Photo and cathodoluminescence of combustion synthesized Al_2O_3 -TiC composites[J]. Phys Stat Sol(a), 1999, 174: 291 - 299.
- [11] FAN Qun-cheng. Mechanism of combustion synthesis of TiC-Fe cermet[J]. J Mater Sci, 1999, 34: 115 - 112.
- [12] FAN Qun-cheng. Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of mononickel aluminide[J]. Intermetallics, 2001, 9: 609 - 619.
- [13] 肖国庆, 范群成, 顾美转, 等. TiC-Al 金属陶瓷自蔓延高温合成中的显微组织转变[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (12): 2096 - 2101. XIAO Guo-qing, FAN Qun-cheng, GU Mei-zhuan, et al. Microstructural evolution during self-propagation high-temperature synthesis of TiC-Al cermet[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14 (12): 2096 - 2101.
- [14] Akiyama T, Isogai H, Yagi J I. Reaction rate of combustion synthesis of an intermetallic compound [J]. Powder Technology, 1998, 95: 175 - 181.
- [15] Feufel H, Sommer F. Thermodynamic investigations of binary liquid and solid Cu-Mg and Mg-Ni alloys and ternary liquid Cu-Mg-Ni alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 224: 42 - 54.

(编辑 李向群)