

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0236-04

机械合金化对 Mg_2Ni 相形成的影响^①

王仲民, 曾美琴, 杨永强, 李伯林, 朱 敏

(华南理工大学 机电工程系, 广州 510640)

[摘 要] 用两步法(即由机械合金化和压制烧结两个步骤组成)制备了 Mg_2Ni 合金。实验证明:混合粉经机械合金化后,晶粒细化,增加了固态扩散的能力,有利于固相反应进行,使 Mg_2Ni 产率明显提高。不同温度烧结处理的结果表明:烧结温度是影响 Mg_2Ni 相形成的重要因素,烧结温度达到 843 K, $Mg-Ni$ 粉基本能完全转变为 Mg_2Ni 相。

[关键词] Mg_2Ni 合金; 机械合金化; 烧结处理

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

镁系储氢材料因其高的储氢量、资源丰富、低成本等优点,近年来成为储氢合金研究领域的热点^[1, 2]。如从理论储氢量比较,纯镁的理论储氢量(质量分数)为 7.6%、 Mg_2Ni 的储氢量为 3.6%,而稀土系的 $LaNi_5$ 的储氢量仅有 1.5%,锆系的 $ZrMn_2$ 和钛系的 $TiFe$ 的储氢量分别是 1.7% 和 2.0%^[3]。在镁系储氢合金研究方面,由于纯镁的氢化物过于稳定、吸放氢性能差,因而人们把注意力集中在吸放氢性能优于纯镁的 Mg_2Ni 基合金。

由于镁的熔点(932 K)与 Ni 的熔点相差太大,而 Mg 的蒸气压又很高,采用常规冶金工艺制备镁基合金相当困难,因此可用置换扩散法(replacement-diffusion method (RDM))来制备^[4]。根据 Dalin 报道^[5], $Mg-Ni$ 混合粉按 Mg_2Ni 原子计量比混合,在 773 K 的温度下充氩烧结 15 h,形成的 Mg_2Ni 在 76% 左右,其余为 Mg, $MgNi_2$ 相,且其制备过程不易控制。相比之下,机械合金化法通过镁、镍粉的固态扩散反应形成 Mg_2Ni ,制备过程易于操作,目前镁基储氢合金制备多采用此法。如 Huot 等^[6]利用行星式球磨机,将镁粉、镍粉按比 2:1 进行混合球磨,在球磨时 22 h 开始形成 Mg_2Ni 相; Aymard^[7]在低能振动球磨条件下混磨镁粉、镍粉,经 250 h 后 Mg_2Ni 形成;而 Nam 等人^[4]利用行星式球磨机、球料比 15:1、转速 100 r/min、经 120 h 制得纳米 Mg_2Ni 储氢合金。但是用 MA 制备 Mg_2Ni 基合金通常需要很长的球磨时间,这样一方面效率较低,另一方面容易引入氧和铁的污染。Man 等^[8]

对 $Ni-Al$ 系的研究证实,在烧结前进行短时间的机械合金化,能够显著地促进烧结过程中 $Ni-Al$ 化合物的形成。为此,本文作者研究了烧结前进行机械合金化对烧结形成 Mg_2Ni 相的影响。

1 实验

将纯度为 99.8%、粒度为 200 目($< 74 \mu m$)的 Mg 粉和纯度为 99.9%、粒度为 200 目($< 74 \mu m$)的 Ni 粉按 Mg_2Ni 原子计量比混合后进行球磨,球料比为 10:1,球磨过程在氩气保护下进行,所用球磨机为 QM-1SP 行星式球磨机,转速为 250 r/min。球磨不同时间后将粉取出,压制成块状样进行烧结处理,烧结处理分真空烧结和充氩气保护烧结两种方法:真空烧结时,真空度为 $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$ Pa,烧结温度为 623 K,保温 4 h 后随炉冷却;充氩烧结处理时,氩气压 0.2 MPa,843 K 时保温 4 h 后随炉冷却。用 X 射线衍射仪和金相显微镜进行组织结构分析,所用衍射仪为 Rigaku D/MAX-RC,采用 Cu 靶 K_α 辐射;所用显微镜为 OLYMPUS-PME3。

2 结果

图 1 所示为镁粉、镍粉按 Mg_2Ni 原子计量比混合后球磨不同时间的 X 射线衍射图。由图可见,随球磨时间的增加,镁和镍的衍射峰逐渐下降,衍射峰有宽化现象,表明其晶粒随球磨时间增加而逐渐

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59925102)

[收稿日期] 2000-05-19; [修订日期] 2000-09-13

[作者简介] 王仲民(1970-),男,博士研究生。

细化, 内应力也逐渐增大; 球磨到 40h 时, 其衍射峰宽化明显, 且有 Mg_2Ni 相形成, 而镁的衍射峰消失, 原因可能是镁比较软, 在球磨过程中变形比较大, 因而衍射峰宽化比较大, 被镍或 Mg_2Ni 的衍射峰以及背底散射所掩盖。延长球磨时间到 80 h 时, 镍的衍射峰仍有相当高的强度, 表明在该球磨条件下 Mg_2Ni 相形成缓慢, 混合粉中 Mg_2Ni 相含量低。

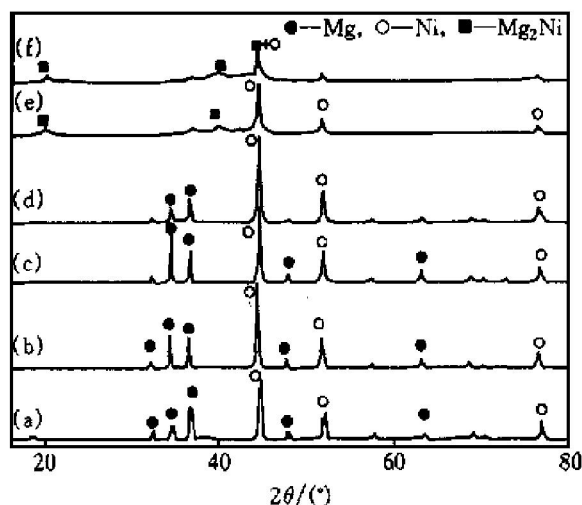


图 1 Mg 粉和 Ni 粉混合球磨不同时间的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffractograms of Mg and Ni powder mixture after milling for different time

(a) —0h; (b) —5 h; (c) —10 h;
(d) —20 h; (e) —40 h; (f) —80 h

为研究烧结过程及烧结前机械合金化对 Mg_2Ni 相形成的影响, 将不同时间球磨的混合粉压制后在不同的条件下进行烧结。图 2 所示为 Mg-Ni 混合粉球磨 2 h 和球磨 10 h 后真空烧结处理的 X 射线衍射图。两种烧结样同未经真空烧结处理的球磨粉相比, 烧结样的 Mg_2Ni 的衍射峰强度明显提高; 球磨 2 h 同球磨 10 h 的烧结样相比, 球磨 10 h 后烧结样品的 Mg_2Ni 相含量高, 说明机械合金化显著促进了 Mg 和 Ni 在烧结过程中的反应, 此外烧结后谱图峰形宽化现象消除, 表明烧结过程伴随着晶粒长大和内应力消失。烧结后的样品中有镁、镍相和 Mg_2Ni 相, 镍的衍射峰仍有相当高的强度, 说明反应仍不完全。因此, 有必要进一步提高烧结温度, 但是由于 Mg 的蒸气压较高(873 K 时, 蒸气压高达 0.0156 Pa), 在较高温度下真空烧结时, Mg 挥发严重, 引起合金成分变化。

充氩烧结处理时, 球磨粉仍压制成块状样, 氩气气压维持在 0.2 MPa, 烧结温度提高到 843 K。经不同时间球磨后的粉末的烧结样品 X 射线衍射分析结果如图 3 所示。用未经球磨的混合粉直接压样烧结处理, 就有一定量的 Mg_2Ni 相形成, 但是反应

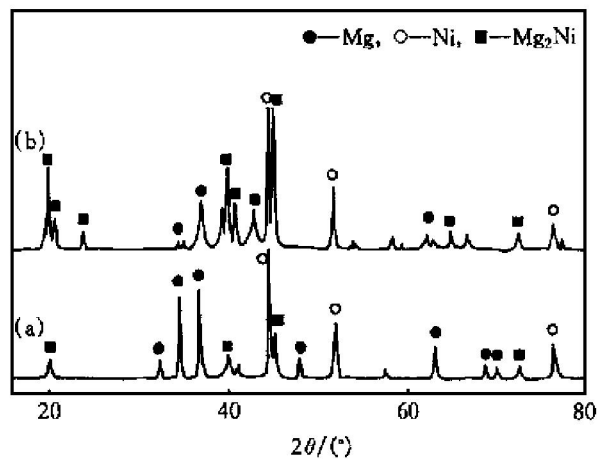


图 2 球磨不同时间的混合粉压块样在 623 K 真空烧结的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffractograms of samples sintered under vacuum after milling for different time

(a) —2 h; (b) —10 h

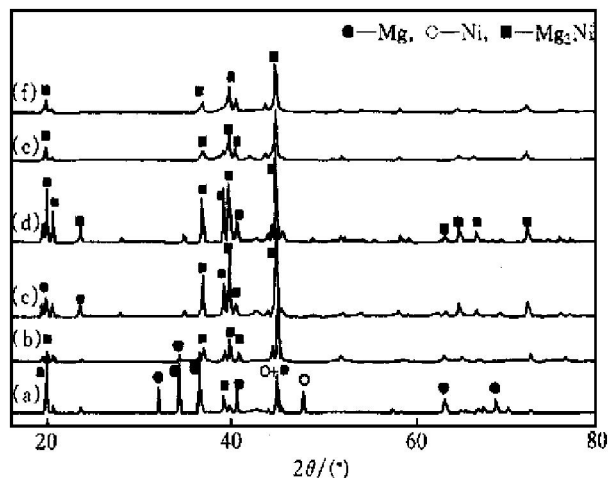


图 3 Mg 粉和 Ni 粉混合球磨

不同时间充氩烧结 4 h 的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffractograms of samples sintered at 843 K under argon after milling for different time

(a) —0 h; (b) —2 h; (c) —5 h; (d) —10 h;
(e) —40 h; (f) —40 h, holding temperature for 6 h

并不完全, 仍有部分镁、镍存在; 球磨 10 h 的烧结样的衍射谱中, Mg, Ni 的衍射峰完全消失, Mg_2Ni 的特征峰全部出现, 且强度高, 可认为基本是由单一的 Mg_2Ni 相构成, 证明该条件下反应完全。

3 讨论

3.1 机械合金化对 Mg_2Ni 相形成的影响

Mg-Ni 混合粉在烧结前进行机械合金化处理,

可使晶粒细化、比表面增大、界面密度增加。图 4 所示为球磨 10 h 的 Mg-Ni 混合粉的金相照片, 混合粉由不规则的片状、棒状颗粒组成。由图 4(b) 可见, 黑色部分为 Mg 相, 呈散点状或片状随机分布在 Mg 相基体内的白色部分为 Ni 相。这是由于 Mg 比较软、易变形, 在球磨过程中被挤压成片状, 而 Ni 粉粘附在片状 Mg 相上, 经反复撞击、变形, 最后以散点状或片状的形态嵌入片状 Mg 相内。这种不规则分布和细化增大了两相的界面, 即增加固相反应所需的固态扩散能力, 有利于固相反应进行。据此分析, 球磨时间延长可使晶粒细化、比界面和界面密度增加, 有利于固相扩散反应进行。

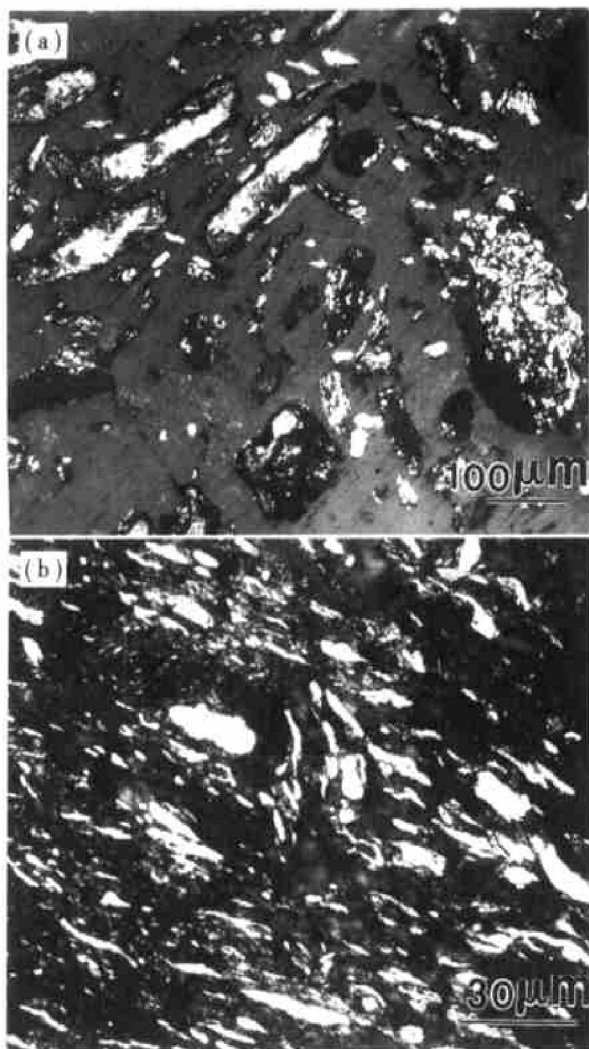


图 4 Mg-Ni 混合粉球磨 10 h 后的金相照片

Fig. 4 Optical micrograph of mixed powder of Mg and Ni after milling for 10 h

由图 2, 图 3 可看出, 在球磨 0~10 h 之间, 随时间延长, 烧结时所形成 Mg_2Ni 相增加; 真空烧结和充氩烧结相比, 前者的 Mg_2Ni 相含量因烧结温度低而明显低于后者。同时由图 3 也可看出, 球磨 10 h 后烧结, Mg_2Ni 相具有较强的衍射峰, 而球磨 40 h 后的烧结样品同球磨 10 h 后的烧结样品相比, Mg_2Ni 相的衍射峰的相对强度下降, Mg_2Ni 相衍射

峰宽化明显, 且球磨 40 h 后烧结得到的样品, 氧化物含量明显增加(见图 5)。进一步延长球磨 40 h 烧结样的保温时间至 6 h, 相应的 X 射线衍射谱图几乎没有变化。分析认为, Mg-Ni 混合粉随球磨时间延长, 在晶粒细化的同时, 引入了微量氧, 微量氧与 Mg 结合形成 MgO 呈弥散态分布于颗粒内。这种弥散态分布 MgO 相增强了 X 射线衍射时的背底, 相应地, Mg_2Ni 相的衍射峰相对强度减弱; 再者, 颗粒内呈弥散态分布的 MgO 相阻碍了烧结过程中 Mg_2Ni 相晶粒的长大, 形成的 Mg_2Ni 相晶粒较细, 在相应的 X 射线衍射谱图上, 表现为 Mg_2Ni 相的衍射峰有一定程度的宽化。因此, 球磨时间过长会加剧球磨过程中引入的污染。

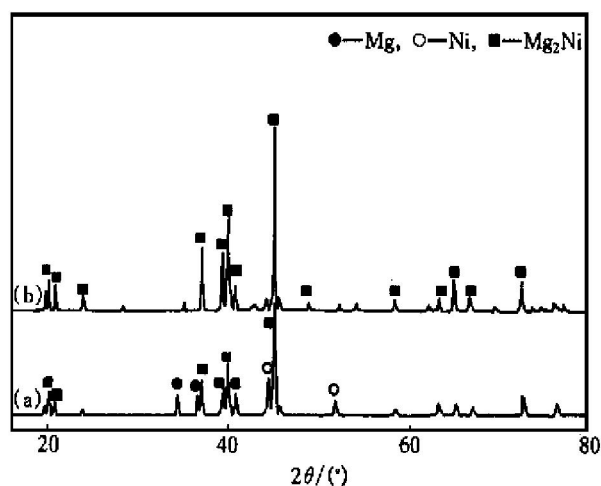


图 5 球磨 40 h 在 843 K 充氩烧结样的 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffractograms of samples sintered at 843 K after milling for 40 h

3.2 烧结温度对 Mg_2Ni 相形成的影响

真空烧结因受温度因素的限制, 在 623 K 温度下的烧结样存在一定量的 Mg, 而 Ni 和 Mg_2Ni 相产率不高。图 6 所示为充氩条件下烧结样品的 X 射线衍射图。由图可看出, 在 743 K 温度下的烧结样仍有少量的 Mg, Ni 存在, 在 843 K 下的烧结样由单一的 Mg_2Ni 相构成, 表明烧结温度影响烧结过程中 Mg_2Ni 相的形成。

4 结论

1) 机械合金化可使 Mg 和 Ni 混合粉的晶粒细化、Mg/Ni 界面密度显著增加, 促进了 Mg-Ni 间固相扩散反应, 有利于 Mg_2Ni 相形成。

2) 烧结温度是影响烧结处理时 Mg_2Ni 相形成的关键因素之一, 高的烧结温度有利于固相扩散反

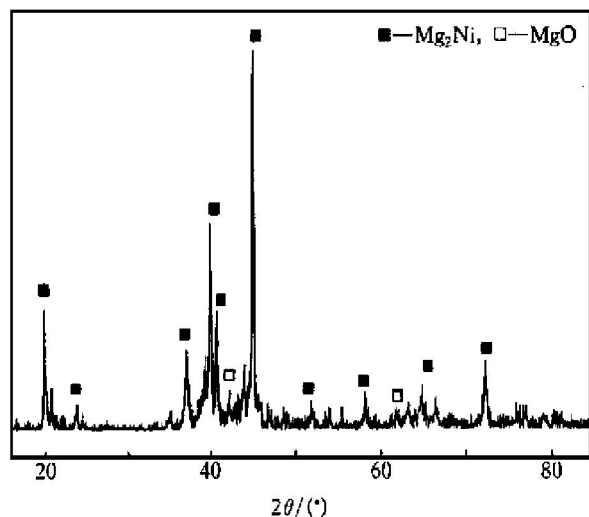


图 6 球磨 10 h 后在不同温度下
充氩烧结样的 X 射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffractograms of samples sintered
at (a) 743 K and (b) 843 K respectively
after milling for 10 h

应的进行。

3) Mg 和 Ni 粉混磨 10 h 左右后压制成块状样, 在 843 K、充氩(氩气压为 0.2 MPa), 恒温 4 h 后随炉冷却, 是较佳的 Mg_2Ni 制备工艺。

[REFERENCES]

[1] Zhu M, Zhu W H and Chung C Y. Microstructure and hydrogen absorption properties of nanophase composite

prepared by mechanical alloying of $\text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ and Mg [J]. J Alloys and Compounds, 1999, 293– 295: 531– 545.

[2] ZHU Wen-hui(朱文辉), ZHU Min(朱敏), LUO Kan-chang(罗堪昌), et al. 高能球磨在 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x/\text{Mg}$ 体系中诱导的固态反应及纳米相复合储氢合金的形成 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1999, 35(5): 541– 545.

[3] WANG Zhong-min(王仲民), PENG Cheng-hong(彭成红), CHE Xiao-zhou(车晓舟), et al. Mg_2Ni 系储氢合金的电极性能研究进展 [J]. Battery(电池), 2000, 30(6): 266– 268.

[4] Nam H G, Jung H W and Kyung S L. Mechanism of rapid degradation of nanostructured Mg_2Ni hydrogen storage alloy electrode synthesized by mechanical alloying and the effect of mechanically coating with nickel [J]. J Alloys and Compounds, 1999, 288: 286– 293.

[5] SUN Da-lin and Enoki H. New approach for synthesizing Mg-based alloys [J]. J Alloys and Compounds, 1999, 285: 279– 283.

[6] Zaluski L and Zaluska A. Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by MA [J]. J Alloys and Compounds, 1995, 217: 245– 249.

[7] Aymard L and Ichitsubo M. Preparation of Mg_2Ni based by the combination of mechanical alloying and heat treatment at low temperature [J]. J Alloys and Compounds, 1997, 259: L5– L8.

[8] Man C H, Zhu M and Chung C Y. Effect of mechanical alloying on the solid state reaction process of Ni-36.5at% Al alloy [J]. Intermetallics, (to be published).

Effect of mechanical alloying on formation of Mg_2Ni

WANG Zhong-min, ZENG Meiqing, YANG Yongqiang, LI Borlin, ZHU Min
(Department of Mechano-Electronic Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, P. R. China)

[Abstract] Mg_2Ni alloy was prepared using a two-step process which includes mechanical alloying(MA) and sintering. It is found that the particles of mixed powder of Mg and Ni are fragmented; the grain size of Mg and Ni is greatly reduced and the density of Mg/Ni interface increases by MA; the refining of microstructure enhances the solid-state diffusion reaction in sintering and results in the increasing of the ratio of Mg_2Ni formed. The results of sintering under different temperatures indicate that the formation of Mg_2Ni phase is obviously enhanced with the increasing of temperature, the highest ratio of Mg_2Ni forming is reached at 843 K.

[Key words] Mg_2Ni alloy; mechanical alloying; sintering

(编辑 何学锋)