燃烧合成 Mg₂Ni 的反应过程研究

陈秀娟^{1,2}, 刘学龙¹, 夏天东^{1,2}, 赵文军^{1,2}, 刘天佐^{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,甘肃 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,甘肃 兰州 730050)

摘 要:采用自蔓延及热爆两种燃烧模式成功合成了较纯的 Mg2Ni 金属间化合物。通过对不同预热温度下热爆反应过程的考查,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。采用在试样顶部添加 Al-Ti-C 引燃剂的方法,在圆柱形钢模具内成功淬熄了 Mg-Ni 反应。对不同区域的 XRD 分析表明反应直接生成了 Mg2Ni 而没有中间产物。结合 SEM 及 EDS 分析,燃烧合成 Mg2Ni 分为以下几个过程:(1)预热阶段的固-固反应过程;
(2)燃烧阶段的液相反应过程;(3)燃烧完成阶段的产物冷却结晶过程;(4)保温阶段的成分均匀化过程。

关键词: 燃烧合成; Mg2Ni; 淬熄法; 反应模式

中图法分类号: TG 139.7 文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2006)02-0237-05

1 引 言

Mg 基储氢合金以其储氢容量高、热稳定性好、 吸振、易回收、单位体积质量轻和成本低廉等诸多优 点近年来备受人们的关注^[1]。Mg 基储氢合金的典型代 表是 Mg₂Ni,研究表明^[2]Ni 是解离氢分子能力最强的 元素,金属 Mg 中添加 Ni 可极大提高吸氢动力学性能。 但是由于 Mg 与 Ni 的熔点相差很大(Mg: 922 K, Ni: 1726 K)且 Mg 的蒸汽压很高,使得采用常规的制备 方法很难得到,目前 Mg 基储氢合金制备多采用机械 合金化^[3,4]和燃烧合成^[5]方法。机械合金化方法耗能耗 时,产量及效率都很低;燃烧合成方法具有节能省时、 产物纯度高及产量大等优点,而且由燃烧合成方法可 获得脆性的 Mg₂Ni 产物,这对进一步改进^[6]合金的性 能奠定了基础。

由于 Mg-Ni 为弱放热反应体系,通常以热爆模式 进行,其特点是体系预热到一定温度,反应瞬间完成, 燃烧合成过程迅速,合成温度高,因此反应过程难以 控制。因此对 Mg2Ni 结构形成过程的研究有助于控 制反应的各个参数从而得到纯净的 Mg2Ni。本试验针 对 Mg-Ni 弱放热反应体系,对自蔓延及热爆两种燃烧 模式合成的 Mg2Ni 进行了对比,采用添加引燃剂的柱 体钢模具淬熄试验对 Mg2Ni 的结构形成过程进行了 研究。

2 实验过程

2.1 原料制备

将镁粉(粒度 74 μm~154 μm)和镍粉(粒度<74 μm) 以原子比 2:1 放入 Fritsch P5 行星式球磨机中,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(粒度 74 μm~154 μm)、钛粉(粒度<54 μm)、 碳粉(粒度<30 μm),用原子比为 11:4:2 混合,以 200 r/min 球磨 2 h,作为自蔓延燃烧合成 Mg₂Ni 的引燃剂。

2.2 Mg₂Ni 的燃烧合成试验

取部分上述混好的 Mg-Ni 粉末在压力机上以 159 MPa 的压力压成直径为 20 mm 高 25 mm 的圆柱试样, 在试样的底部安装热电偶(W-3% Re/W-25%Re),分别 采取自蔓延及热爆两种燃烧模式制备 Mg₂Ni 并对其产 物进行对比。

2.3 燃烧波的淬熄试验

为了研究燃烧过程中 Mg-Ni 反应的结构转变过 程,将试样压成顶部带引燃剂的柱体,将压坯连同钢 模具一起放进反应室,在氩气氛下用钨丝点燃试样, 反应瞬间完成。剥离试样上部的 Al-Ti-C 层,将试样 延轴线剖开,其中的一半从原料区开始逐区取样进行 XRD(Rigakku, D/max—2400, Japan)分析,另一半进 行各区 SEM (Hitachi S-520,Hitachi Ltd., Japan)形貌分 析和 EDS(EDAX9100, Philips Ltd., Netherlands)成分

收到初稿日期: 2004-10-21; 收到修改稿日期: 2005-03-24

基金项目: 兰州理工大学优秀青年教师培养计划资助项目; 兰州市科技计划项目(05-1-15)

作者简介: 陈秀娟, 女, 1965 年生, 博士研究生, 副教授, 兰州理工大学 材料学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2806145, E-mail: chenxiujuan65@eyou.com

3

半定量分析。

3.1 燃烧合成结果分析

结果分析

3.1.1 自蔓延及热爆两种燃烧模式反应过程的比较 对于预热温度为 200℃钨丝点火燃烧合成 Mg2Ni 的反应温度曲线如图 1a 所示。由图 1a 可见存在两个 反应阶段,从 200℃点火温度到反应最高温度为第一 阶段,随后的在稍低于最高温度的平台阶段(停留约 60 s)为反应的第二阶段。这表明在第一阶段反应并不 充分,局部的反应一直在进行。而热爆反应模式下(见 图 1b),在比较低的预热温度下,反应在第一阶段就 已经很充分,在高温并不存在平台,表明试样均匀加 热并几乎同时达到反应温度,其反应时间更短,而且 热爆模式下的反应温度和绝热温度都较自蔓延模式 要高。







两种燃烧模式下所得产物的主相相同,均为 Mg₂Ni(图 2)。表明由自蔓延及热爆两种燃烧模式均 可成功制备 Mg₂Ni。因此,可以结合两种燃烧模式来 研究燃烧合成 Mg₂Ni的反应机理。



图 2 两种燃烧模式下产物的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the products synthesized by (a) thermal explosion mode and (b) self-propagation combustion mode



可以看到, 热爆反应制备 Mg₂Ni 的反应温度为 470℃ 左右, 在一定的保温温度下, 预热速度越高热冲击程 度越大,反应能够自我维持的温度和绝热温度也相应 降低。

表	1	热爆模	〔式中	不	同预热	速度的	的影响	
Table 1	The	effect	of di	ffe	rent pr	eheat	temperat	ures
			-					

in thermal explosion mode									
Samples	Preheat rate	Preheat	Reaction	Maximum					
	/°C unitari	temperature	temperature	temperature					
	/ C·min	/°C	/°C	/°C					
1	2	450	Un-reacted	450					
2	2	470	470	715					
3	60	420	Un-reacted	436					
4	60	440	470	580					

对试样 1 取其部分研成粉末进行 XRD 物相分析 (如图 3),结果表明,尽管主相仍为 Mg 与 Ni,但是 已经有部分 Mg₂Ni 生成。由表 1 可以发现,对于试样 1 由于在加热过程中升温速率均为 2℃/min,并没有出 现温度骤升现象,最高温度也没有达到共晶温度点 (506℃),因此可以断定,反应并未充分进行,Mg 也没有熔化(Mg 的熔点 650℃),即没有液相反应发 生。这说明在发生剧烈燃烧反应之前已经有部分 Mg 与 Ni 发生了固相扩散反应。这与 Akiyama^[7]的报道一 致, 镁与镍间存在两种反应机制, 即较低温度下的固-固反应和共晶温度下的液相引发燃烧反应。





3.2 淬熄试验结果分析

3.2.1 淬熄试样相组成分析

图 4a~图 4c 分别为柱体试样自原料区到产物区各 层的 XRD 图谱。可以看到中间区和产物区只有 Mg, Ni 相和 Mg₂Ni 相而无其它中间相生成。而且从原料区 到产物区, Mg 和 Ni 峰逐渐减弱, Mg₂Ni 峰逐渐增强。 但值得注意的是产物区与图 2 的制备产物相比并不 纯,表明反应并不充分。



图 4 淬熄试样各区 XRD 图谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of all regions in the quenched sample: (a) reactants, (b) reaction zone, and (c) product

3.2.2 淬熄试样各区 SEM 形貌分析

淬熄试样明显分为3个区:即原料区、中间区(预 热区和反应区)和产物区。淬熄试样的各区典型SEM 形貌如图5。

原料区:由于 Mg 颗粒的延展性很好,在机械变



- 图 5 淬熄试样各区典型 SEM 照片
- Fig.5 SEM micrographs in the quenched sample: (a) the reactants, (b) melt of Mg particle in the preheat region,(c) the laminate reaction in the zone, and (d) the fine grains of the products

形力的作用下,原料区表现为大的片状 Mg 基体的层 层堆叠。这一区域与预热区之间的分界线明显,如图 5a。

预热区:这一区域温度偏高,Mg有熔化的痕迹, 如图 5b,对图中中间大的平滑区进行 EDS 半定量分 析表明,Mg 原子百分含量为 94%,表明该区为 Mg 富集区。可见,尽管 Mg 的熔点为 650℃,但是由于 加入了 Ni, 其熔点有所降低并熔化。但是由于此区温 度梯度变化很大, 熔化的 Mg 还未来得及反应就被迫 凝固了下来。

反应区: 在这一区域,温度进一步升高,单位时间积聚的热量多,反应剧烈。但由于各处的粉末粒度、粉末均匀度及 Mg, Ni 热容的不同等因素,从而导致此区域反应也更加不平衡。如图 5c 所示,可以明显看

到分 3 层, EDS 分析表明最下层突出的白色区域为富 Mg 区,其表面光滑,有熔化的迹象;中间一层 Mg 和 Ni 含量各占 50%,表明熔化的 Mg 向 Ni 区扩散、 渗透,形成高熔点的富 Ni 扩散层,相比而言,这一层 的晶粒度较其它两层要小,亮白色的小晶粒 EDS 半定 量分析为 Mg₂Ni 的成分;最上部的黑色晶粒区为富 Ni 区,其晶粒稍大。

产物区:这一区域紧靠 Al-Ti-C 反应层,其吸收的热量最多,反应最充分,已经找不到 Mg 的熔化现象,表明 Mg 与 Ni 已充分固溶,但是由于反应时间短,成分及晶粒度并不均匀。同时还可以清晰看到存在晶粒细化层(图 5d)。

3.3 自蔓延燃烧合成 Mg₂Ni 的反应过程

综合前面各实验结果,可以得到如下燃烧合成 Mg₂Ni 的反应过程:

(1) 预燃烧阶段的固相燃烧反应过程

对于热爆模式,在较低的预热速度下,当试样预 热到一定的温度时(如表1中的试样1),在这一阶段, 试样温度并不高,没有剧烈反应进行,反应将主要以 固相燃烧反应方式进行。对于自蔓延模式,如图4所 示,尽管原料区的温度很低,但仍然发现有少量的 Mg2Ni生成,表明固-固扩散反应同样存在,只是反应 的时间短,反应的程度很小而已。可见固-固扩散反应 在两种燃烧模式中均存在,只是其作用程度有差别。

(2) 燃烧阶段的液相反应过程

随着温度的升高,当预热温度接近共晶温度时 (779 K),Mg局部熔化,反应将以液相燃烧的形式进 行,反应速度更快,反应温度瞬间达到最大值(如图 1b所示)。此时 Ni将不断固溶到 Mg液滴中,如图 5b。 由 Mg基体中心向外形成一定的 Ni浓度梯度变化区, 当 Ni的浓度达到一定时,便有 Mg2Ni小晶粒析出(图 5c)。因此,燃烧阶段实质上是各个以 Mg颗粒为中心 的层层反应、渗透与扩散的过程。然而由于固相燃烧 反应速度慢,在较高的预热速度下,其主要的燃烧方 式将是液相燃烧(如表1中的试样 4)。

(3) 燃烧完成阶段的产物形核结晶过程

当燃烧波通过后,温度逐渐下降,但这只是宏观 整体温度在下降,局部的放热反应仍在进行,由温度 曲线在出现高温后的平台可以证明这一点(图 1a)。此 时 Mg₂Ni不断从液相结晶出来。由于反应过程温度梯 度变化很大,液相成分并未及时达到均匀化(Mg₂Ni 成分),就被迫终止了反应。但是在这结晶冷却的过程 中,固相扩散燃烧反应将充当重要的角色,它将使原 子浓度梯度尽可能的降低,从而促进反应的进行。 (4) 保温阶段的成分均匀化过程

从 Mg-Ni 二元相图^[8]可以看到, Mg₂Ni 的形成对 成分要求非常严格,因此原料应具有较高的均匀度。 但是除非原料完全处于熔融状态,否则这一要求将很 难达到。而对于自蔓延燃烧合成 Mg₂Ni 的反应来说, 由于反应在瞬间完成,燃烧后体系冷却速度又很快, Mg₂Ni 来不及析出液相就凝固了下来,因此反应不充 分,由图 4c 可以说明这一点。因此,在一定温度下保 温足够长时间,对其进行成分均匀化过程是这一反应 体系的特殊要求^[4]。它可使液相成分趋于均匀化,使 液相燃烧充分进行。在此过程中,Mg₂Ni 不断从液相 中析出结晶,同时富 Ni 扩散层中的 Ni 又不断固溶到 液相中,又使 Mg₂Ni 结晶出来,直到 Mg 与 Ni 全部消 耗尽,一个个 Mg₂Ni 晶粒(小于 10 μm)团聚在一起 便形成了最终的产物形貌。

4 结 论

在预热的温度下,少量的 Mg 和 Ni 固体颗粒间发 生速度较慢的固-固扩散反应生成 Mg₂Ni,同时放出热 量;随着温度的升高,Mg 颗粒开始熔化,周围的 Ni 不断固溶到 Mg 液相中并发生剧烈的放热反应,反应瞬 间完成;随着反应的完成,体系的温度逐渐下降,生 成的 Mg₂Ni 不断从液相析出,由于反应过程很快,反 应并不充分;在一定的保温温度下,经过扩散渗透, 液相成分逐渐趋于均匀从而得到了纯净的 Mg₂Ni。

参考文献 References

- Zhang Zhaohui(张朝晖), Tang Rui(唐 睿), Liu Yongning(柳 永宁). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2004, 33(7): 684
- [2] Orimoi S, Fujii H. Appl Phys[J], 2001, A72: 167
- [3] Li Qian(李 谦), Jiang Lijun(蒋利军), Lin Qin(林 勤) et al.
 Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)
 [J], 2004, 33(9): 941
- [4] Huot J, Liang G, Schulz R. Appl Phys[J], 2001, A72: 187
- [5] Pei Xinjun(裴新军), Xia Tiandong(夏天东), Liu Tianzuo(刘 天佐) et al. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)(有色金 属(治炼部分))[J], 2002, (5): 40
- [6] Sang Soo Han, Nam Hoon Goo, Kyung Sub Lee. Journal of Alloys and Compounds[J], 2003, 360: 243
- [7] Tomohiro Akiyama, Hiromichi Isogai, Jun-ichiro Yagi. Powder Technology[J], 1998, 95: 175
- [8] Feufel H, Sommer F. Journal of Alloys and Compounds[J], 1995, 224: 42

Reaction Process Research of Combustion Synthesis Mg₂Ni

Chen Xiujuan^{1,2}, Liu Xuelong¹, Xia Tiandong^{1,2}, Zhao Wenjun^{1,2}, Liu Tianzuo^{1,2}

(1. State Key Lab. of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

(2. Key Lab. of Non-ferrous Metal Alloys, The Ministry of Education, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: The pure Mg₂Ni 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 degree of reaction increase with the decrease of preheat rate. A further experiment of Combustion Front Quenching (CFQ) was carried out successfully in cylindrical steel mould by adding some Al-Ti-C powder that is accepted as a high exothermic system on the top of Mg-Ni samples. The physical and chemical changes of all region in the quenched samples during the combustion synthesis were examined by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS) and x-ray diffraction (XRD). The results show that the Mg₂Ni is directly synthesized rather than through other intermediates and the synthesis process of Mg₂Ni can be express as: (1) solid combustion in the pre-combustion stage; (2) liquid combustion in the combustion process; (3) nucleation and crystallization of the product after the reaction; (4) uniformizing of the composition in the heat preservation stage. **Key words:** combustion synthesis; Mg₂Ni; combustion front quenching method; reaction mode

Biography: Chen Xiujuan, Candidate for Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engneering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2806145, E-mail address: chenxiujuan65@eyou.com