

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0539-04

Mg-Ni 储氢合金的激光自蔓延高温合成*

杨永强 刘春蕾 朱 敏 王国荣

(华南理工大学机电工程系, 广州 510641)

提要 用激光点火方法,在氩气保护的容器中自蔓延合成 Mg-Ni 合金,对合成的试样进行了 X 射线衍射(XRD),扫描电镜(SEM)和微区成分(EDX)分析。结果表明,用激光自蔓延方法可制备 Mg₂Ni 金属间化合物,获得的样品呈层状、孔隙多。

关键词 自蔓延高温合成,激光诱导, Mg-Ni 合金

中图分类号 TN249 文献标识码 A

Laser Induced Self-propagating Synthesis of Mg-Ni Hydrogen Storage Alloy

YANG Yong-qiang LIU Chun-lei ZHU Min WANG Guo-rong

(Department of Mechatronic Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract In this paper, Mg-Ni alloy was synthesized by laser induced SHS in a container full of argon. The synthesized samples were analyzed by XRD, SEM and EDX. The result shows that intermetallic compound Mg₂Ni with amount of holes could be produced by laser induced SHS.

Key words self-propagating high temperature synthesis, laser induced, Mg-Ni alloy

1 引 言

储氢合金作为一种能在晶体的间隙中大量存储氢原子的合金材料,可存储相当于合金自身体积上千倍的氢气,吸氢密度超过液态和固态氢密度,既经济又安全。在已有的几类储氢合金中 Mg 系合金的储氢量最高(可达 7wt.-%),而且 Mg 的价格远远低于其它合金系。因此, Mg-Ni 基储氢材料在 Ni-MH 电池的电极材料应用方面有着极大的潜力。

目前 Mg-Ni 基储氢合金主要采用高温熔炼法、粉末冶金和机械合金化的方法来制备。高温熔炼法生产的产品使用前必须粉碎,产品的表面性能比较差,吸放氢速度比较慢,分解温度比较高,限制了在实际中的应用;就粉末冶金法来说,合金的微观组织较粗大、均匀性不佳;采用机械合金化方法,可得到均匀、细化的结构,但制备时需较长的球磨时间,容易引起氧化和杂质元素的污染。发展新的 Mg-Ni 合金的制备方法是十分必要的。

自蔓延高温合成(SHS)技术是依靠反应本身的

放热来维持反应进行并合成材料的技术,具有节能、省时、产品纯度高^[1,2]、易产生非平衡相、缺陷多^[3]、活性高^[4]等优点。自 20 世纪 60 年代末出现以来^[5],得到了快速的发展,已经用此种技术合成了包括碳化物、超导体、铁合金、有机物、梯度功能材料(FGM)、特种复合材料等 500 多种物质。其点火方式有很多,包括燃烧波点火、辐射流点火、激光诱导点火、通过加热气体点火、电火花点火、化学(自燃式)点火、电热爆炸、微波能点火等^[6],其中激光诱导点火有很多特殊的优点:

1) 可透过透明介质进行照射,尤其使用波长 1.06 μm 的 YAG 激光,可透过光学玻璃点火,与试样无接触,是一种清洁的、无污染的点火方法;

2) 可以由电脑控制,可以聚焦到一个面,也可以是一个点,以多种方式点火,点火过程易控制,安全;

3) 激光器可离试样比较远,避免对测温仪等其他测量装置的干扰,且能量集中,便于进行定量计算。

因此用激光诱导自蔓延高温合成技术来制备 Mg-Ni 系储氢合金是一种非常有价值的尝试。

*教育部骨干教师资助计划教技司(2000)65 和广东省“千百十”人才专项基金资助课题。

2 实验方法

2.1 试样制备

Mg 粉纯度 99%, 100 ~ 200 目; Ni 粉纯度 99.5%; Ti 粉纯度 99%; Al 粉 99%。

将原料分别按原子比 Mg_2Ni 、 $Mg_{1.7}Ti_{0.3}Ni$ 、 $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.8}Al_{0.2}$ 配比, 成分配比见表 1。

表 1 粉末试样的成分配比

Table 1 Element rates of the powder samples

Samples	Designed (atom)
Mg_2Ni	2:1
$Mg_{1.7}Ti_{0.3}Ni$	1.7:0.3:1
$Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.8}Al_{0.2}$	1.9:0.1:0.8:0.2

其中 Mg 因为易氧化、易粘附在磨球上而损耗多, 故按重量多加 5%; 然后放入球磨机中球磨, 球粉比为 10:1, 转速 250 r/min, 时间为 9.5 h, 隔半小时停半小时, 配比和球磨均在氩气保护气氛下进行; 最后在 300 kN 的压力机上用 2.2×10^8 Pa 的压强压成直径 15 mm, 高度 4 mm 的圆柱状试样, 压力保持时间 2 min, 以避免试样变形或者开裂。

2.2 激光诱导自蔓延高温合成

将试样放入充满工业氩气的不锈钢容器内, 用 Lumonics Multiwave 2 kW Nd:YAG 激光器, 使用激光功率 500 W, 作用时间 5 s, 作用在试样上的光斑直径 15 mm, 功率密度 283 W/cm^2 , 诱发 Mg-Ni 合金的自蔓延高温合成。图 1 为激光自蔓延装置的照片。

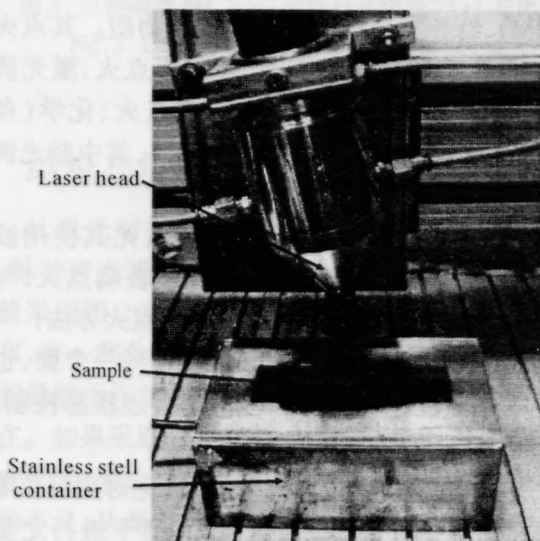


图 1 激光自蔓延试验装置

Fig. 1 Experiment setup of laser self-propagating high temperature synthesis

2.3 测试分析

合成的材料首先进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, 然后制成金相试样进行扫描电镜 (SEM) 和微区成分 (EDX) 分析, 确定了激光自蔓延合成的 Mg-Ni 合金的物相成分和组织结构。

3 实验结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

图 2 为 Mg_2Ni 、 $Mg_{1.7}Ti_{0.3}Ni$ 、 $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.8}Al_{0.2}$, 三种成分的 Mg-Ni 合金试件的 X 射线衍射图, 从中可以看出, 对合成前成分为 Mg_2Ni 的样品, 其产物主要是 Mg_2Ni , 还有少量的 $MgNi_2$, $MgNiO_2$ 。氧的来源主要是反应物粉末中所含氧化物、压制过程中存在于孔隙中的氧气以及氩气中的氧杂质。对配比为 $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.8}Al_{0.2}$ 的样品, 其产物为 Mg_2Ni , $MgNi_2$ 和 Ni_3Ti , 其物相变化是因为在 Mg 和 Ni 粉末中加入了 Ti 和 Al, Al 没有与其他组元形成特定的化合物, 它是置换元素的形式部分替代了 Mg_2Ni 金属间化合物中的 Ni, 而 Ti 由于其活跃的的化学性质, 与 Ni 形成了 Ni_3Ti 。对合成前成分为 $Mg_{1.7}Ti_{0.3}Ni$ 的样品, 其产物为 Mg_2Ni , $MgNi_2$ 和 Ni_2Ti , 这是因为加入了 Ti 元素来替代部分 Mg 而使合金发生成分变化, 以及由于局部成分不均而出现 $MgNi_2$ 和 Ni_2Ti 。由此可见, 用事先按一定比例混合的 Mg-Ni 及加入一定比例的合金元素的方法, 激光自蔓延高温合成预期成分的金属间化合物是有可能的。

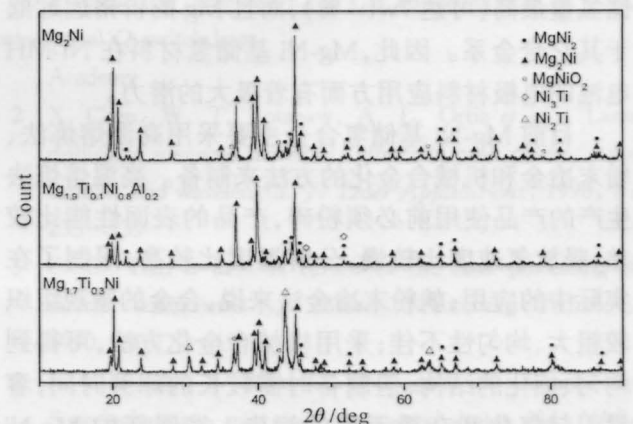


图 2 激光自蔓延高温合成 Mg-Ni 合金的 X 射线衍射图

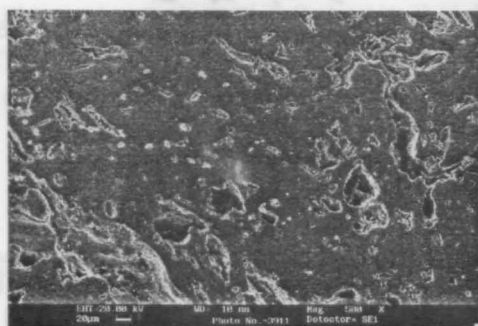
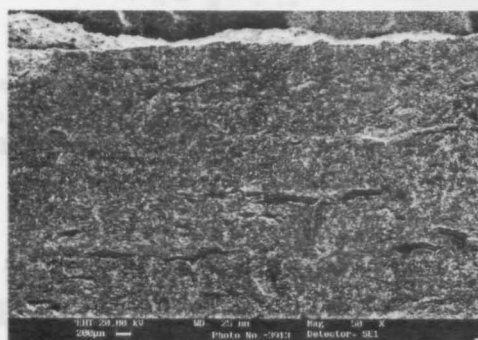
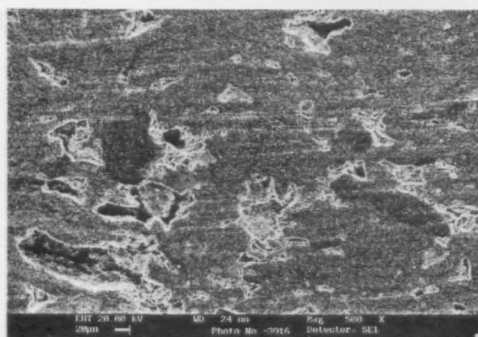
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the Mg-Ni alloys synthesized by laser induced SHS

3.2 合成材料的 SEM 分析

从反应后试样的形貌来看, 顶端中间凹陷, 四周

翘起,圆柱坯的侧面有明显的宏观裂纹,有的直达中心,因此虽然看不到试样内部的燃烧情况,可以估计在试样内部燃烧是以球面或者弧面向前层状推进的。这是与激光点火方式有关的,因为激光加热方式的原因,中心能量密度比四周要高,故试样横截面上反应的先后不同,形成球面或弧面的燃烧波前沿。

激光自蔓延合成 Mg-Ni 合金的 SEM 照片见图 3。从 SEM 照片中可以看出,激光自蔓延合成 Mg-Ni 合金的组织形貌是一种层状的,具有很多孔隙的组织。

(a) Mg₂Ni(b) Mg_{1.7}Ti_{0.3}Ni

(c) Mg-Ni

图 3 激光诱导自蔓延高温合成 Mg-Ni 系合金的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM of Mg₂Ni sample synthesized by laser induced SHS

层状组织的形成一是由于试样受轴向压力压制而成,因摩擦等阻力导致压力沿轴向分布不均产生层状结构,这些层状结构在燃烧过程中保留了下来;

二是与激光自蔓延的非稳态燃烧合成过程有关,由于燃烧是一层一层进行的,燃烧中的产物的密度变大,产生收缩,同时从此层的两个表面挥发出来的低熔点杂质也起到一定隔离作用,从而与未燃烧和已燃烧反应物分层。

产物中的小孔多是不规则的,像鼠尾状的气孔。产生这种气孔的原因可能有:试样压片时,受模具承受压力的限制,压坯本身不够致密,存在大量微小的空隙,由于在合成过程中试样致密度变大(甚至会出现液相),相邻的微小空隙合并成为相对较大的孔洞;材料中的低熔点杂质气化挥发形成孔洞;还可能热迁移的作用,使微观结构中大量的空位分布不均匀,连接成孔隙。

产物的气孔还有顺着材料层状结构排列的特性,这主要是受激光自蔓延螺旋状燃烧合成过程及材料本身的层状结构的影响。

3.3 能谱分析

配比为 Mg₂Ni、Mg_{1.7}Ti_{0.3}Ni、Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.8}Al_{0.2}的试件经激光自蔓延合成,其产物的微区成分分析(EDX)如图 4 和表 2 所示。

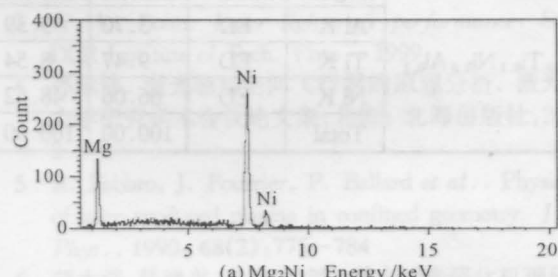
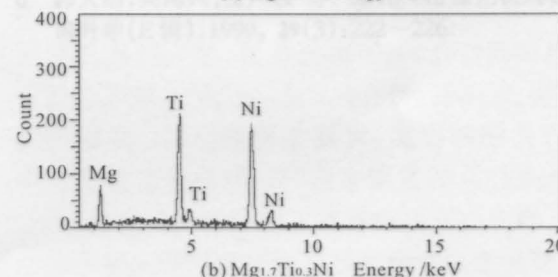
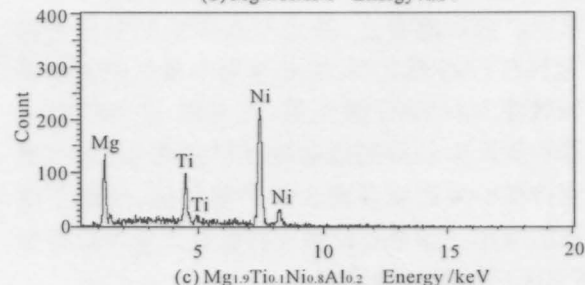
(a) Mg₂Ni Energy /keV(b) Mg_{1.7}Ti_{0.3}Ni Energy /keV(c) Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.8}Al_{0.2} Energy /keV

图 4 激光诱导自蔓延高温合成 Mg-Ni 系合金的微区成分分析

Fig. 4 EDX analysis result of Mg-Ni sample synthesized by laser induced SHS

状态的时间很短,夹杂物更不易排除干净。在这种情况下,稀土氧化物的排渣作用就显得更重要了,从而大大减轻了夹杂物在晶界处的偏聚,使晶界移动比较顺畅,提高了晶体生长速度而粗化。

另外还有两方面原因可以说明稀土氧化物加入量大有助于晶粒粗化。一是较多的过饱和固溶的

尺寸较大的稀土原子聚集于晶界处可加大晶界的畸变能,使晶界的迁移驱动力升高,即晶体长大速度加快;二是上浮排除的稀土氧化物增加了渣层的厚度,会在一定程度上降低熔体结晶时的过冷度,使均质成核率下降而发生粗化。

抗热震性实际上也是一种抗热疲劳能力。较多稀土氧化物的加入在粗化晶粒的同时更重要的作用是净化晶界和强化晶界。这主要是因为减轻了作为潜在裂纹源的夹杂物的有害作用。净化和强化了晶界既不易于萌生裂纹,也不易于扩展裂纹,因此熔覆层的抗热震性提高了。

5 结 论

1) 氧化钇和氧化铈粉末对镍基合金与钴基合金激光熔覆层的晶粒度均有明显的影响,并且存在熔覆层最小晶粒度的稀土添加量。当稀土加入量为 2.0% 时,晶粒短轴直径粗化 50% 以上。

2) 经稀土粗化的激光熔覆层,其抗热震性显著提高,镍基合金提高了 12 倍,钴基合金经 208 次冷热循环仍未出现裂纹,远远高于未加稀土时的 19 次。

参 考 文 献

- 1 许振明,姜启川,关庆丰. 中国稀土学报,1997,15(4): 334~338
- 2 林 勤,姚挺杰,刘爱生. 中国稀土学报,1996,14(2): 160~165
- 3 兰 杰,贺俊杰,丁文江. 钢铁,2000,35(10):48~50,66
- 4 杜 挺,韩其勇,王常珍. 稀土碱土等元素的物理化学及在材料中的应用. 北京:科学出版社,1995

Table 1. Effect of rare earth oxide on grain size of laser cladding layer.

Rare earth oxide content (%)	Grain size (μm)	
	Long axis	Short axis
0	1.0	0.5
0.5	1.2	0.6
1.0	1.5	0.8
1.5	2.0	1.0
2.0	2.5	1.2
2.5	3.0	1.5
3.0	3.5	1.8
3.5	4.0	2.0
4.0	4.5	2.2
4.5	5.0	2.5
5.0	5.5	2.8

对熔覆层晶粒度的影响,稀土添加量为 2.0% 时,晶粒短轴直径粗化 50% 以上。

参 考 文 献

1 许振明,姜启川,关庆丰. 中国稀土学报,1997,15(4): 334~338

2 林 勤,姚挺杰,刘爱生. 中国稀土学报,1996,14(2): 160~165

3 兰 杰,贺俊杰,丁文江. 钢铁,2000,35(10):48~50,66

4 杜 挺,韩其勇,王常珍. 稀土碱土等元素的物理化学及在材料中的应用. 北京:科学出版社,1995



Fig. 5. Relationship between grain size and rare earth oxide content.

经稀土粗化的激光熔覆层,其抗热震性显著提高,镍基合金提高了 12 倍,钴基合金经 208 次冷热循环仍未出现裂纹,远远高于未加稀土时的 19 次。