

高能球磨 LaNi₅-41% Mg 合金的相组成与热稳定性研究

Phase Composition and Thermal Stability of LaNi₅-41% Mg

Alloy Prepared by High Energy Ball Milling

蒙冕武^{1,3}, 刘心宇^{1,2}, 成 钧², 周怀营²

(1 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2 桂林电子工业学院材料科学与工程研究中心, 桂林 541004;

3 广西师范大学资源与环境学系, 桂林 541004)

MENG Mian-wu^{1,3}, LIU Xin-yu^{1,2}, CHENG Jun², ZHOU Huai-ying²

(1 College of Material Science and Engineering,

Central-South University, Changsha 410083, China;

2 Institute of Material Science and Engineering,

Gui-Lin-Institute of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

3 Department of Resource and Environment,

Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

摘要: 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、差热分析 (DTA) 等方法研究了高能球磨及热处理对新型合金 LaNi₅-41% Mg (质量分数) 的组织形貌、结构变化及热稳定性的影响。结果表明: 经 280r/min 球磨 250h 后, LaNi₅-41% Mg 样品由镧、镁和镍等非晶以及微量的晶体 Mg 和 Mg₂Ni 组成; 所得的粉末形状大多数为规则的近球形或球形, 颗粒直径为 0.1 ~ 15.2 μm, 其中 87% 的颗粒直径为 0.1 ~ 2 μm。球磨样品经 763K 保温 35d 后, 得到热稳定性较好的由纳米 Mg₂NiLa, Mg₂Ni, Mg₁₇La₂ 三相组成的合金, 其平均晶粒直径为 26.9nm。

关键词: LaNi₅-41% Mg 合金; 高能球磨; 相组成; 热稳定性

中图分类号: TG146 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 01-0038-04

Abstract: The LaNi₅-41% Mg (mass fraction) alloy was prepared by the high energy ball milling, the phase composition and thermal stability of the alloy were investigated by means of the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), differential thermal analysis (DTA). The results show that, besides small amounts of Mg and Mg₂Ni phases, the amorphous La, Mg, Ni can be obtained after ball milling at 280r/min for 250h, and the shape of particles is spheroid or sphere. The size of particles is 0.1 ~ 15.2 μm. After heat treatment at 763K for 35d, the as-milled LaNi₅-41% Mg alloy is stable and consists of Mg₂NiLa, Mg₂Ni, Mg₁₇La₂ phases with the average grain size of 26.9nm.

Key words: LaNi₅-41% Mg alloy; ball milling; phase composition; thermal stability

镁基贮氢材料由于成本低廉、资源丰富、贮氢量大等优点而成为贮氢合金研究领域的一个热点^[1-3], 但还存在吸/放氢动力学特性较差等缺陷而无法达到实用目的; 而 LaNi₅ 型贮氢合金吸/放氢动力学等性能较好, 但因存在贮氢量低等缺陷而使其应用领域受到限制, 因此, 若将两者优势互补, 则可望获得综合性能较好的贮氢合金, 目前已取得了一定的实验室效果^[4-7]。

Sai Raman S. S. 等人^[4]采用高能球磨方法合成了 Mg-X%CFM_mNi₅ 贮氢材料, 并研究了其吸/释氢特性, 结果表明: Mg-30%CFM_mNi₅ 合金的吸氢量最

大, 在 350 , 3.92MPa 时其吸氢量约为 5.4%, 释氢速度为 90cm³ · min⁻¹, 为传统熔炼方法制备的样品的释氢速度的两倍。Gross 等人^[7]将 LaNi₅ 与 La₂Mg₁₇ 合金进行球磨, 结果获得了综合性能较好的贮氢合金。但目前此类研究大都集中在性能方面, 而对于其组织结构及其变化规律等基础性研究工作进行得很少, 因此, 本研究采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、差热分析仪 (DTA) 等方法分析了高能球磨及热处理对新型合金 LaNi₅-41% Mg (质量分数, 下同) 的组织、结构变化及热稳定性的影响, 为进一步的性能研究提供基础性资料。

1 实验方法

1.1 原材料及试样制备

本实验所用的原材料及规格分别为: 镁粉 (纯度 99.5%, 粒度 < 74 μ m), 镍粉 (纯度 99.9%, 粒度 < 74 μ m), 镧粉 (纯度 99.9%, 粒度 < 74 μ m)。其中镧粉必须采用高纯氩气进行保护。

首先将玛瑙球 (直径为 20mm, 10mm, 5mm 且质量比为 1 2 3) 装入容积为 500mL 的玛瑙球磨罐中 (球料比为 15 1), 置于手套箱中, 抽真空后充入一定压力的高纯氩气, 重复该过程三次之后, 再按 LaNi₅-41% Mg 合金的化学计量比将镧、镁、镍等金属粉末装入玛瑙球磨罐中 (称量精度为百分之一) 且用 O 型圈密封。将球磨罐装在 QM-1SP4 型行星式球磨机上, 球磨机的转速设定为 280r/min, 球磨不同时间后即可取得实验所需的粉末试样。将粉末样品装入玻璃管中抽真空, 密封处理后置于箱式热处理炉中, 以 10 /min 的升温速度加热至 763K, 在此温度下保持 35d, 取出并强制冷却至室温即可得到热处理试样。

1.2 样品分析方法

采用 D8ADVANCED 型 X 射线衍射仪 (CuK α 辐射) 分析样品的结构变化; 采用 JSM-5100LV 型扫描电子显微镜分析其组织形貌; 采用 WCT-2A 型高温差热分析仪分析样品的结构稳定性, 样品为 15.0mg, 坩埚及参比试样为 α -Al₂O₃, 通入高纯氩气并在流量恒定的条件下进行测试, 升温速度为 10 /min。

2 实验结果及讨论

2.1 高能球磨对 LaNi₅-41% Mg 合金相组成的影响

图 1 所示为 LaNi₅-41% Mg 合金的原始粉末经不同时间球磨后的 X 射线衍射分析结果。

从图 1a, b, c 中可以看出: 在球磨速度为 280r/min 的条件下, 镧、镁和镍等衍射峰的强度随着球磨时间的延长而逐渐降低, 但其衍射峰的宽度却随球磨时间的延长而逐渐增加。这主要是由于在球磨过程中, 具有长程有序结构的镧、镁和镍等金属粉末因不断变形而逐渐地变成短程有序甚至局部无序结构, 从而使其衍射峰的强度不断降低。另外, 在球磨过程中, 金属粉末与玛瑙球不断碰撞而破碎, 粉末中各相的晶粒尺寸也随之减小, 于是镧、镁和镍等衍射峰的宽度逐步增加。样品中各相的晶粒尺寸可用 Scherrer 表达式^[8]来进行估算。

$$\phi = (0.9 \cdot \lambda) / (L \cdot \cos \theta)$$

式中, ϕ , L , θ , λ 等分别表示晶粒直径、校正后的半高宽 (弧度)、衍射角和辐射线波长 (CuK α 辐射时, $\lambda = 0.15406\text{nm}$)。

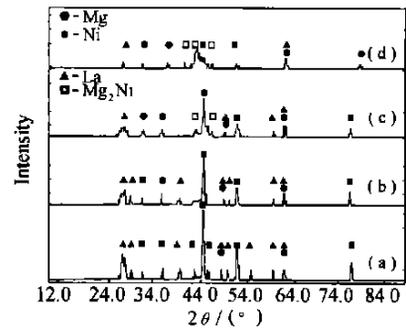


图 1 LaNi₅-41% Mg 原始粉末球磨不同时间后的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the powder mixtures of the LaNi₅-41% Mg alloy after ball milling at 280r/min for different time (a) 50h; (b) 100h; (c) 150h; (d) 200h

经过 50h, 100h 等不同时间球磨后, LaNi₅-41% Mg 样品中各相晶粒尺寸的计算结果如表 1 所示。

表 1 球磨不同时间后样品中各相的晶粒直径 (nm)

Table 1 Grain size (nm) of the powder mixtures phases of the LaNi₅-41% Mg after milled for different time

Milling time/h	La	Mg	Ni
50	30.5	36.7	22.5
100	20.3	35.6	20.1

从表 1 中可以看出: 在球磨机的转速为 280r/min 的条件下, 球磨时间从 50h 延长到 100h, 镧、镁和镍三相的晶粒尺寸均有不同程度的减小, 其中金属镧的晶粒尺寸的减小量最大, 其变化量高达 33.4%; 而镍的晶粒尺寸变化最小, 相同条件下其粒径只减小了 3.0%。从表 1 中还可以得出: 在本实验条件下, 球磨 50h 后, 镧、镁和镍三相的晶粒尺寸即达到了纳米量级 (晶粒尺寸 100nm), 而镁的晶粒尺寸最大, 在转速为 280r/min 的条件下球磨 100h 后, 其晶粒尺寸仍然为 35.6nm。这主要是由于金属镁延性很大, 在球磨过程中较难破碎的缘故。

从图 1c 中还可以看出: 当球磨时间增加到 150h 时, LaNi₅-41% Mg 样品中已经合成了微量的 Mg₂Ni 相, 镧、镁相的衍射峰强度变得较弱, 镍的衍射峰强度仍然较强; 而当球磨时间延长至 200h 后, 镧、镁、镍相的衍射峰变得非常微弱 (图 1d)。球磨 250h 后, 镧、镍相的衍射峰消失, 这是由于它们在球磨时产生了大量的变形而转变成短程有序或无序的非晶结构的结果。因此, 在转速为 280r/min 的条件下球磨 250h 后, LaNi₅-41% Mg 合金可以获得镧、镁、镍非晶和 Mg, Mg₂Ni 晶体组织 (图 2b)。

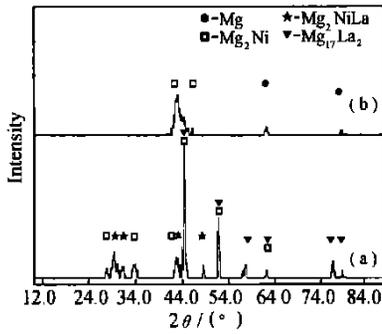


图2 LaNi₅-41% Mg 合金热处理前后的X射线衍射图

(a) 经 280r/min 球磨 250h; (b) 经 763K 加热 35d

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the as-milled

and as-heat treated LaNi₅-41% Mg alloy

(a) mechanical alloying at 280r/min for 250h;

(b) heat treating at 763K for 35d

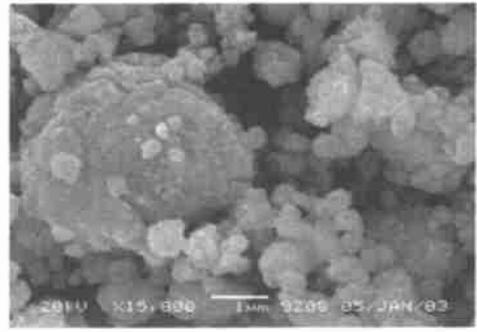


图3 经 280r/min × 250h 球磨及 763K × 35d 热处理后 LaNi₅-41% Mg 样品的扫描电子显微照片

Fig. 3 SEM micrograph of the LaNi₅-41% Mg alloy

after ball milling for 250h at 280r/min and

heat treatment at 763K for 35d

2.2 热处理对 LaNi₅-41% Mg 合金相组成的影响

将 LaNi₅-41% Mg 球磨样品在 763K 保温 35d 热处理, 其 X 射线衍射实验结果如图 2b 所示。由图 2 可知: LaNi₅-41% Mg 合金以 280r/min 的转速球磨 250h, 并经 763K 温度保温 35d 后, 样品由 Mg₂NiLa, Mg₂Ni, Mg₁₇La₂ 相组成, 此三相的晶粒尺寸的计算结果如表 2 所示。

表 2 样品经 763K 加热 35d 后各相的晶粒直径 (nm)

Table 2 Grain size (nm) of phases of the as-treated LaNi₅-41% Mg alloy after heat treatment at 763K for 35d

Mg ₂ NiLa	Mg ₁₇ La ₂	Mg ₂ Ni
26.8	24.5	29.4

由表 2 可以得出: LaNi₅-41% Mg 样品中 Mg₂NiLa, Mg₂Ni, Mg₁₇La₂ 相的晶粒尺寸均为纳米量级, 样品的平均晶粒尺寸约为 26.9nm。这主要是由于样品经 280r/min 球磨 250h 后, 获得了亚稳定的非晶体及很细的原始组织, 于是, 在 763K 热处理时具有较高的形核率; 另外, 由于热处理温度较低, 样品中原子扩散系数较小, 即使经过 35d 长时间加热后, LaNi₅-41% Mg 样品中的晶粒仍然可以保持纳米尺度。

2.3 LaNi₅-41% Mg 合金的形貌分析

LaNi₅-41% Mg 合金经 280r/min × 250h 球磨及 763K × 35d 热处理后的扫描电镜分析结果示于图 3。

由图 3 可知: 在转速为 280r/min 的条件下球磨 250h, 并经 763K 保温 35d 处理后, 所得的 LaNi₅-41% Mg 合金粉末的大多数为规则的近球形或球形, 还有少量不规则的多角形, 其粒径约为 0.1~15.2μm, 大多数颗粒的粒径为 0.1~2μm (约占颗粒总数的 87%)。

从图 3 中还可以看出: 较大的颗粒由一层的片状叠加而成。这是由于在球磨过程中, 金属粉末首先被破碎、碾压成不规则的片状, 随着球磨时间的延长, 样品中的球磨能逐渐增加, 这些不规则的片状粉末进一步焊合而成球形或近球形颗粒。

2.4 LaNi₅-41% Mg 合金的热稳定性分析

在转速为 280r/min 条件下球磨 250h 后, LaNi₅-41% Mg 样品的差热分析结果如图 4 所示, 该样品经 763K 保温 35d 后的差热分析结果如图 5 所示。

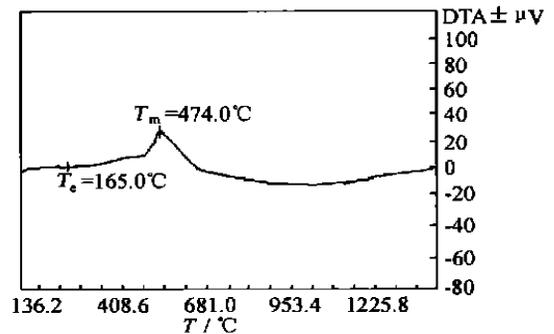


图4 试样经 280r/min 球磨 250h 的差热分析结果

Fig. 4 DTA curve of the LaNi₅-41% Mg alloy

after mechanical alloying at 280r/min for 250h

由图 4 可知, LaNi₅-41% Mg 合金在转速为 280r/min 的条件下球磨 250h 后, 其 DTA 曲线上出现了一个放热峰, 它对应着该样品的晶化温度, 其晶化的初始温度为 438K, 晶化的峰值温度为 747K; 由图 5 可知, 球磨 LaNi₅-41% Mg 合金经 763K 温度下保温 35d 处理后, 其 DTA 曲线上既没有出现放热峰, 也没有出现吸热峰。

由 2.1 及 2.2 的分析可知: 经 280r/min 球磨 250h 后, LaNi₅-41% Mg 合金中镧、镁、镍粉末因大量变形而形成了非稳定的非晶和晶体 Mg, Mg₂Ni 组织; 同时还由于球磨样品中积聚了大量的球磨能, 因

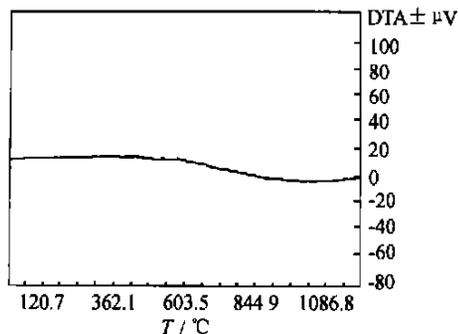


图5 球磨样品经 763K 处理 35d 的差热分析结果

Fig. 5 DTA curve of the as-milled LaNi₅-41% Mg alloy after heat treatment at 763K for 35d

此, 样品在 438K 时即发生晶化反应生成 Mg₂NiLa, Mg₂Ni, Mg₁₇La₂, 之后再也没有其它相变发生, 故 LaNi₅-41% Mg 球磨样品在 DTA 分析时只出现了一个晶化放热峰。高于球磨样品晶化峰值温度的 763K 保温 35d 之后, 在相同条件下进行差热分析时却没有出现明显的差热峰, 说明经 280r/min × 250h 球磨及 763K × 35d 热处理后, LaNi₅-41% Mg 合金具有较好的热稳定性。

3 结论

(1) 经 280r/min 球磨 250h 后, LaNi₅-41% Mg 合金由镧、镁、镍非晶, Mg₂Ni 纳米晶及微量镁组成。所得粉末形状多为规则近球形或球形, 颗粒直径约为 0.1~15.2 μm, 其中 87% 的颗粒直径为 0.1~2 μm。

(2) 经 280r/min 球磨 250h 后, LaNi₅-41% Mg 样品的 DTA 曲线上只出现了一个峰值温度为 747K 的晶化放热峰; 而该样品经 763K 保温 35d 后, 其 DTA 曲线没有出现放热或吸热峰。

(3) 经 280r/min × 250h 球磨及 763K × 35d 热处理后, LaNi₅-41% Mg 合金由具有纳米尺度的 Mg₂NiLa, Mg₂Ni, Mg₁₇La₂ 三相组成, 其平均晶粒尺寸为 26.9nm, 该样品的热稳定性较好。

参考文献

[1] SCHMID J, SOMMER F. Heat capacity of liquid La-Mg-Ni alloys [J]. *Journal of Alloys and Comp*, 1998, 266: 216—223.

[2] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La₂MgNi₉, La₃Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄ [J]. *Journal of Alloys and Comp*, 2000, 311: L5—L7.

[3] NAGAE H, TOMIZAWA H, OGASWARA T, et al. Hydriding characteristics of Mg-Xwt% LaNi₅ sintered alloys [J]. *Journal of Less Common Metals*, 1990, 157: 15—19.

[4] SAI RAMAN S S, DAVIDON K J, SRIVASTAVA O N. On the synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of Mg-bases composite materials Mg-Xwt.% CFMmNi₅ prepared through mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys and Comp*,

1999, 292: 202—211.

[5] IMAMURA H, SAKASAI N, KAJII Y. Hydrogen absorption of Mg-based composites prepared by mechanical milling [J]. *Journal of Alloys and Comp*, 1996, 232: 218—223.

[6] BERLOUIS L E A, CABRERA E, HALL-BARIENTOSSS E, et al. A thermal analysis investigation of the hydriding properties of nanocrystalline Mg-Ni based alloys prepared by high-energy ball milling [J]. *Journal of Alloys and Comp*, 2000, 305: 82—89.

[7] GROSS K J, SPATZ P, ZUTTELA, et al. Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage—the transition to a steady state composition [J]. *Journal of Alloy and Comp*, 1996, 240: 206—209.

[8] ABDELLAOUI M, CRACCO D, PERCHERON G A. Structure characterization and reversible hydrogen absorption properties of Mg₂Ni rich nanocomposite materials synthesized by mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 268: 233—240.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (5017024); 广西壮族自治区自然科学基金资助项目 (0135053)

收稿日期: 2003-05-21; 修订日期: 2003-09-16

作者简介: 蒙冕武 (1965-), 男, 博士研究生, 副研究员, 研究方向为功能材料及电子材料, 联系地址: 广西师范大学资环系 (541004)。

(上接第 45 页)

[8] ANNE-MARIE HARTE, NORMAN A FLECK. On the mechanics of braided composites in tension [J]. *European Journal of Mechanics-A/Solids*, 2000 (19): 259—275.

[9] LIAN BIN, JIANG LI, MCGRATH J J, et al. Quantitative determination of morphological features of triaxially braided composites by the use of machine vision [J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60 (2): 159—166.

[10] KESSELS J F A, AKKERMAN R. Prediction of the yarn trajectories on complex braided performs [J]. *Composites: Part A*, 2002, 33 (8): 1073—1081.

[11] DUCKETT R A, HINE P J, WARD I M, et al. Measuring the fibre orientation and modelling the elastic properties of injection-moulded long-glass-fibre-reinforced Nylon [J]. *Composites Science and Technology*, 1995, 53 (2): 125—131.

[12] MODY P B, CHOU T W, FRIEDRICH K. Effect of testing conditions and microstructure on the sliding wear of graphite fibre/PEEK matrix composites [J]. *J Mater Sci*, 1988, 23 (12): 4319—4330.

[13] FRIEDRICH K, KARGER-KOCSIS J. On the sliding wear performance of polyethernitrile composites [J]. *Wear*, 1992, 158 (1—2): 157—170.

基金项目: 天津市科技计划项目 (013111711); 天津市自然科学基金资助项目 (013604211)

收稿日期: 2003-03-11; 修订日期: 2003-12-09

作者简介: 雷雨 (19784-), 男, 硕士研究生, 研究方向为三维编织纤维增强复合材料, 联系地址: 天津大学材料学院 2001 研 (300072)。