

球磨 Mg-Ni 非晶形成的局部熔化-相互扩散-快速凝固机理

The Local Melt-interdiffusion-rapid Solidification Mechanism of the As-milled Mg-Ni Amorphous Formation

蒙冕武^{1,2}, 刘心宇^{2,3}, 成 钧²

(1 广西师范大学 资源与环境学系, 广西 桂林 541004;

2 桂林电子工业学院 材料科学与工程研究中心, 广西 桂林 541004;

3 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

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

(1 Department of Resources and Environmental Science,

Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi, China;

2 Central of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China;

3 College of Material Science and Engineering, Central-south University, Changsha 410083, China)

摘要: 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪等研究了 Mg-Ni 样品在球磨过程中的相结构、形貌、微区成分等变化规律, 提出了球磨 Mg-Ni 非晶形成的局部熔化-相互扩散-快速凝固机理: 样品在高于一定转速的球磨过程中发生局部熔化, 镍粉镶嵌入熔体中, 在磨球的撞击作用下, 熔体经快速凝固形成成分不均的晶体样品。再次被磨球碰撞时, 样品产生局部熔化-相互扩散-快速凝固过程并在界面处形成非晶薄层, 随着球磨时间的延长, 非晶层的厚度不断增加、样品的微区成分逐渐趋于均匀, 原子排列也从长程有序转变为短程有序甚至无序的非晶结构。

关键词: 球磨; Mg-Ni 合金; 非晶形成; 机理

中图分类号: TG 146.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005) 07-0019-04

Abstract: The transformation mechanism of the structural, microstructure and composition of the Mg-Ni specimens during the ball milling were investigated by means of the X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy spectrum analysis; and the local melt-interdiffusion-rapid solidification mechanism of the as-milled Mg-Ni amorphous formation was put forward as the following: part of the specimen could be melted and nickel would be studded into the melted sample, and the crystal structure which its composition is asymmetrical could be obtained after rapid solidification by impact of balls. The amorphous film on the interface of the sample would be formed during the process of local melt-interdiffusion-rapid solidification by means of ball collision and the thickness would increase with the ball milling time, thus, the composition trend towards uniformity and the atom rank become out-of-order to form amorphous.

Key words: ball milling; Mg-Ni alloy; amorphous formation; mechanism

采用球磨方法可制备出 Mg-Ni 非晶体^[1-5], Meng 等人^[6-8]研究得出, 获得 Mg-Ni 非晶的最短球磨时间为 30h。目前, 已经提出了几种球磨 Mg-Ni 非晶的形成机理^[9-12]。Yamamoto 采用 Mg₂Ni, Ni 粉制备 Mg-Ni 非晶时提出^[9]: 在球磨过程中, Mg₂Ni 首先纳米化, 然后与 Ni 粘合, 并在界面上形成类似非晶的 Mg-Ni 相, 最后形成 Mg-Ni 非晶相。王宁等^[10]认为: Mg, Ni

粉末在球磨初期首先形成 Mg₂Ni 相, 在进一步的球磨过程中, 将导致自由能增加, 当体系总的自由能大于非晶体的自由能时, 样品则自发转变为非晶体。Hellern 等^[11]提出: 在球磨过程中, 金属粉末被不断的撞击、破碎和冷焊并产生新的界面, 在界面附近的原子因快速扩散而形成很薄的无序区且向晶态一侧推移, 从而形成非晶体。Fecht 等^[12]提出: 在球磨过程中, 溶质原子

不断溶入溶剂中,当超过固溶度临界值时,溶剂将因晶格失稳、崩溃而形成非晶体。

通常,如果 A、B 两组元存在 AB 或 AB_2 、 A_2B 相时,在球磨过程中则会出现中间过渡相。然而在实验过程中既没有观察到新相(如 Mg_2Ni 、 $MgNi_2$ 等相)的合成,也没有发现瞬间非晶化现象,无法采用已有机理进行解释。因此,本工作在实验研究的基础上,提出了球磨 $Mg-Ni$ 非晶形成的局部熔化-相互扩散-快速凝固机理。

1 实验方法

1.1 试样制备

本实验采用的原料及规格分别为: 镁粉(纯度 $\geq 99.5\%$, 150 目), 镍粉(纯度 $\geq 99.9\%$, 250 目)。

将直径分别为 20、10、5mm, 球料比($M_b : M_p$)为 25:1, 磨球配比($M_{\phi 20} : M_{\phi 10} : M_{\phi 5}$)为 1:2:3 的不锈钢磨球装入容积为 1000mL 的不锈钢球磨罐中,置于充有高纯氩气的手套箱中,按 $Mg_{50}Ni_{50}$ 合金的化学计量比将镁、镍粉末装入球磨罐中,并用涂有真空脂的 O 型圈密封。在 QM-1SP4 型行星式球磨机上以 400r/min 的速度球磨不同时间后即可得到实验所需的粉末试样。

1.2 分析测试方法

采用日本生产的 JSM-5100LV 型扫描电子显微镜(SEM)及能谱分析仪等对所制备样品的形貌及微区成分进行分析。采用德国 Brucker 公司生产的 D8-ADVANCE X 射线衍射仪($CuK\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.1541nm$)对所制备的样品进行结构分析,具体测试参数为:工作电压为 35kV,工作电流为 30mA;光路系统:防发散光阑 1mm,防散射光阑 1mm,探测器光阑 0.1mm,石墨单色器滤波($K\beta$);步长: 0.02° ,每步计数时间为 1s。

2 实验结果及讨论

2.1 $Mg-Ni$ 样品在球磨过程中的物相变化规律

图 1 所示为 $Mg-Ni$ 样品经 400r/min 球磨不同时间后的 X 射线衍射分析结果。

由图 1 中曲线 a 可以看出: 经 400r/min 球磨 20h 后, $Mg-Ni$ 样品由原始粉末的镁、镍晶体相组成,没有生成其它相。随着球磨时间的延长,样品的结构则由晶体逐渐转变为非晶体。图 1 中曲线 b 给出了球磨 25h 后样品的 X 射线衍射实验结果,此时,除了微弱的 Mg、Ni 衍射峰外,还出现了一个衍射角为 $35 \sim 50^\circ$ 的漫散射峰,即样品由非晶态和微量的 Mg、Ni 晶体相组

成。当球磨时间延长至 30h, 其 X 射线衍射图谱中没有出现尖锐的衍射峰, 样品完全由非晶态组成(如图 1 曲线 c)。获得 $Mg-Ni$ 非晶的球磨时间为 30h, 比文献 [13] 缩短了 70h。这可能是由于实验所采用的球磨工艺参数不同的缘故。

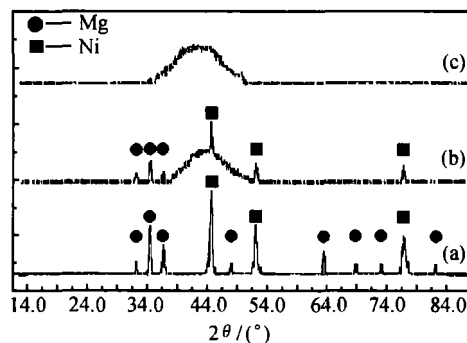


图 1 $Mg-Ni$ 样品经 400r/min 球磨不同时间后的 X 射线衍射分析结果

Fig. 1 The X-ray diffraction profiles of $Mg-Ni$ alloy prepared by ball milling for different time at 400r/min
(a) 20h; (b) 25h; (c) 30h

2.2 $Mg-Ni$ 样品在球磨过程中的形貌变化规律

图 2-3 所示分别为 400r/min 球磨 20、30h 后 $Mg-Ni$ 样品的扫描电子显微分析结果。

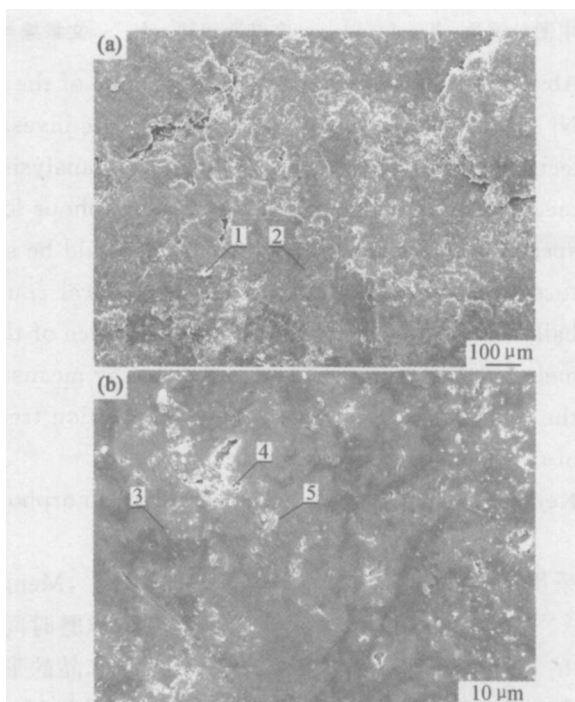


图 2 经 400r/min 球磨 20h 后 $Mg-Ni$ 样品的 SEM 分析结果
Fig. 2 SEM micrograph of the $Mg-Ni$ specimens after ball milling for 20h at 400r/min

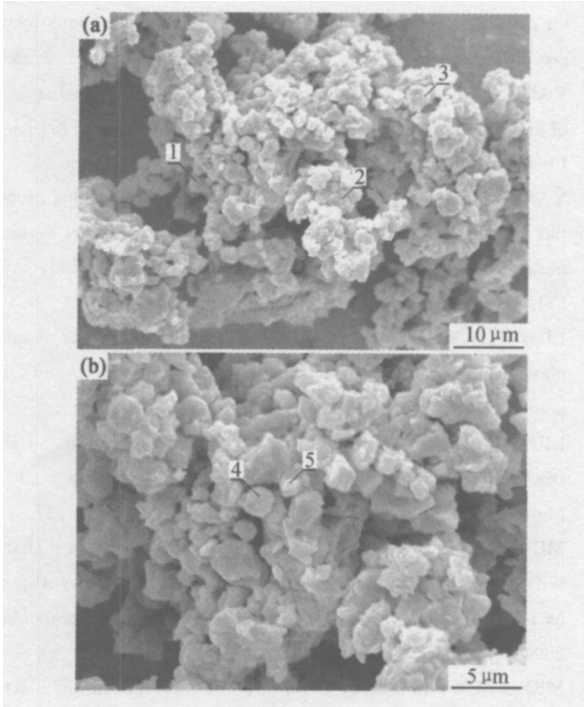


图 3 经 400r/min 球磨 30h 后 Mg-Ni 样品的 SEM 分析结果

Fig. 3 SEM micrograph of the Mg-Ni specimens after ball milling for 30h at 400r/min

由图 2 可以得出, 经 400r/min 球磨 20h 后, Mg-Ni 样品已经形成了明显的片层状结构, 而且, 较大的片状由一些小片叠加而成。

比较图 3 与图 2 可以得知, 球磨时间从 20h 延长到 30h 后, Mg-Ni 样品的形貌已经发生了很大的变化, 即样品的形状从片层状结构转变为以多角形为主的粒状结构。这主要是由于 Mg-Ni 样品在进一步的球磨过程中经碾压、破碎、冷焊等不断循环的缘故。

2.3 Mg-Ni 样品在球磨过程中微区成分的变化规律

为了分析球磨过程中 Mg, Ni 成分的变化规律, 对球磨样品进行了能谱分析, 其结果如表 1 所示, 表中的序号对应图 2a, b 中的数字。

表 1 经 400r/min 球磨 20h 后 Mg-Ni 样品的能谱分析结果

Table 1 The results of energy spectrum analysis of the Mg-Ni sample after ball milling for 20h at 400r/min

No.	Atom fraction/ %		Mass fraction/ %	
	Mg	Ni	Mg	Ni
1	50. 51	49. 49	29. 70	70. 30
2	60. 51	39. 49	38. 82	61. 18
3	65. 89	34. 11	44. 44	55. 56
4	61. 13	38. 87	39. 44	60. 56
5	40. 95	59. 05	22. 30	77. 70

可见, 经 400r/min 球磨 20h 后, Mg-Ni 样品的成分很不均匀。其中, 图 2 中亮点(如图 2a 中点 1 所示)的成分为 Mg₅₀Ni₅₀, 其周围的成分与 Mg₅₀Ni₅₀ 比较接近(如图 2b 中点 5 所示), 而样品表面的其他部分(如图 2a 中点 2、图 2b 中点 3, 4 所示)含 Mg 量较高而含 Ni 量较低。这可能是由于在球磨过程中镁粉因熔点较低而首先熔化, 镍粉在磨球的撞击作用下镶嵌入镁熔体中, 同时, 由于熔化过程较短, 样品中镍原子来不及扩散至表面, 于是导致样品表面的镁含量较高。

表 2 给出了样品经 400r/min 球磨 30h 后的成分分析结果, 表中的序号为图 3 中的数字。

表 2 经 400r/min 球磨 30h 后 Mg-Ni 样品的能谱分析结果

Table 2 The results of energy spectrum analysis of the Mg-Ni sample after ball milling for 30h at 400r/min

No.	Atom fraction/ %		Mass fraction/ %	
	Mg	Ni	Mg	Ni
1	53. 46	46. 54	32. 23	67. 77
2	51. 85	48. 15	30. 84	69. 16
3	48. 31	51. 69	27. 90	72. 10
4	50. 32	49. 68	29. 55	70. 45

由表 2 可得, 随着球磨时间的延长, 样品中的 Mg, Ni 原子在磨球不断的撞击、升温作用下发生快速扩散, 微区成分逐渐趋于均匀。经 400r/min 球磨 30h 后, 样品中 Mg, Ni 两种元素的原子配比非常接近设计成分 1: 1。

比较表 1 与表 2 可得: 在 400r/min 的速度球磨时, 球磨时间从 20h 延长至 30h, Mg-Ni 样品的微区成分逐渐趋于实验设定的原子计量比。由此可得: 在不断的球磨过程中, 样品中的 Mg, Ni 原子发生了相互扩散。

2.4 球磨 Mg-Ni 非晶形成的局部熔化-相互扩散-快速凝固机理

当采用一定质量的磨球且球磨速度超过一定值时, 在球磨过程中, 样品在高速运动的磨球不断碰撞作用下产生局部熔化, 而镍粉则被撞击镶嵌入熔体中, 熔体在磨球的撞击作用下快速凝固形成包覆镍颗粒的镁镍机械混合物, 而且, 仍然保持原来的镁、镍晶体结构, 既没有形成非晶体, 也没有形成新的物相(如图 1 曲线 a)。

当镁镍机械混合物再次被磨球碰撞时, 样品又将产生局部熔化, 在此过程中, 在镁/镍界面处的镍原子溶解进入熔体中, 与此同时, 熔体中的镁、镍原子在浓度梯度的作用下发生相互扩散形成 Mg, Ni 互溶体。另外, 由于磨球对样品的撞击时间极短, 而且, 冷球传

递热量的速度极快,从而使互溶体快速冷凝,于是,在界面处形成很薄的一层 Mg-Ni 非晶,而远离界面处则仍然保持原来的晶体结构(如图 1 曲线 b)。同时,由于碰撞时间(即熔化、冷凝过程)较短,镁、镍原子来不及充分扩散,使样品中的成分很不均匀(如表 1 所示)。

球磨速度保持不变,随着球磨时间的延长,局部熔化-相互扩散-快速凝固过程将不断循环,非晶层的厚度不断增加、晶体相的含量逐渐减小,在 X 射线衍射分析时即呈现出漫散射峰的强度随着球磨时间的延长而增强、晶体相的衍射强度则逐渐减弱的规律。当球磨时间足够长,则会形成完全的非晶结构(如图 1 曲线 c 所示),而样品中的微区成分也趋于设计配比(如表 2 所示)。

3 结论

(1) 经 400r/min 球磨 20h 后, Mg-Ni 样品由镁、镍原始晶体组成,球磨 25h 后,样品形成了部分非晶相,球磨 30h 后,样品由完全的非晶结构组成。

(2) 经 400r/min 球磨 20h 后, Mg-Ni 样品呈片状结构,其微区成分很不均匀;球磨 30h 后,样品的形状为粒状,其微区成分均匀且趋于设计成分。

(3) 球磨 Mg-Ni 非晶形成的局部熔化-扩散-快速凝固机理为:当采用一定质量的磨球且球磨速度超过一定值时,在球磨过程中,样品在高速运动的磨球不断碰撞作用下产生局部熔化,镍粉则被撞击镶嵌入熔体中,熔体在磨球的撞击作用下快速凝固形成包覆镍颗粒的镁镍机械混合物,且成分很不均匀。样品在再次被磨球碰撞时产生局部熔化、界面处的镍原子溶解、相互扩散、快速冷凝过程,在界面处形成很薄的一层 Mg-Ni 非晶,随着球磨时间的延长, Mg-Ni 样品因局部熔化-扩散-快速凝固的不断循环而使非晶层厚度不断增加、晶体相的含量逐渐减小。当球磨时间足够长,则会形成完全的非晶结构, Mg-Ni 样品中的微区成分趋于设计配比。

参考文献

[1] LEI Y Q, WU Y M, YANG Q M, et al. Electrochemical behav-

ior of some mechanically alloyed Mg-Ni-based amorphous hydrogen storage alloys [J]. Z Phys Chem, Bd, 1994, 183: 379- 384.

[2] YANG Q M, LEI Y Q, CHEN C P, et al. The thermal stability of amorphous hydride Mg₅₀Ni₅₀H₅₄ and Mg₃₀Ni₇₀H₄₅ [J]. Z Phys Chem, 1994, 183: 141- 144.

[3] YAMAMOTO K, ORIMO S, FUJII H, et al. Hydriding properties of the heat-treated Mg-Ni alloys with nanostructure designed multiphase [J]. J Alloys and Compounds, 1999, 293-295: 546-551.

[4] LIU W H, WU H Q, LEI Y Q, et al. Reaction kinetics of amorphous Mg₅₀Ni₅₀ hydride electrode [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 346: 244- 249.

[5] LIU W H, WU H Q, LEI Y Q, et al. Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg-Ni [J]. J Alloys and Compounds, 1997, 252: 234- 237.

[6] MENG M W, LIU X Y, CHEN J, et al. Electrochemical characteristics of the Mg_{1-x}La_xNi (x = 0, 0.05, 0.10) alloy synthesized by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 372: 285- 289.

[7] MENG M W, LIU X Y, CHEN J, et al. Structural and electrochemical characteristics of the Mg_{0.94}La_{0.06}Ni alloy prepared by ball milling [J]. Journal of rare earths, 2004, 22(5): 673- 677.

[8] 蒙冕武, 刘心宇, 成均, 等. 球磨 Mg_{0.97}La_{0.03}Ni 合金的热稳定性及电性能研究 [J]. 功能材料, 2004, 35(1): 55- 57, 60.

[9] YAMAMOTO K. Formation process of the amorphous Mg-Ni by mechanical alloying [J]. J Electron Microscopy, 1998, 47: 231- 235.

[10] 王宁. 机械合金化制备 Mg 基大容量贮氢合金电极材料的研究 [D]. 西安: 西北大学, 2001. 48- 49.

[11] HELLERN E, SCHULTZ L. Amorphization of transition metal Zr alloys by mechanical alloying [J]. Appl Phys Lett, 1986, 48(1): 124- 126.

[12] FECHT H J, HUAN G, FU Z. Metastable phase formation in Zr-Al binary system induced by mechanical alloying [J]. J Appl Phys, 1990, 68(4): 1744- 1748.

[13] NOHARA S, INOUE H, FUKUMOTO Y, et al. Compositional and structural characteristics of Mg-Ni alloy prepared by mechanical alloying for use as negative electrodes in nickel-metal hydride batteries [J]. J Alloys and Compounds, 1997, 239: 183- 185.

收稿日期: 2004-10-13; 修订日期: 2004-12-15

作者简介: 蒙冕武(1965-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事新型功能材料研究, 联系地址: 广西师范大学资源与环境学系(541004)。

(上接第 18 页)

[16] PEPPAS N A, MERRILL E W. Polyvinyl alcohol hydrogels: reinforcement of radiation-crosslinked networks by crystallization [J]. Polymer Chemistry Polymer Science, 1976, 14(2): 441.

[17] 顾正秋, 马远征, 高瑾, 等. 人工髓核材料(半晶聚乙烯醇水凝胶弹性体)的研制 [J]. 生物医学工程学杂志, 2004, 21(3): 347-349.

基金项目: 863 项目(2004AA302060)

收稿日期: 2004-11-01; 修订日期: 2005-04-20

作者简介: 许凤兰(1974-), 女, 讲师, 在职博士研究生, 现从事纳米生物医用材料的研究, 联系地址: 四川大学分析测试中心(610064)。