

金属铝纳米晶块体材料的制备与性能表征

Preparation and Properties Characterization of Nanocrystalline Al

于成伟, 宋晓艳, 卢年端, 李尔东
(北京工业大学 材料学院/ 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

YU Cheng-wei, SONG Xiao-yan, LU Nian-duan, LI Er-dong
(College of Materials Science and Engineering, Key Lab of Advanced Functional
Materials, Chinese Education Ministry, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

摘要: 在惰性气体保护的全封闭系统内,采用直流氢电弧蒸发-冷凝与放电等离子烧结相结合的技术制备出高致密度、晶粒尺寸细小且分布均匀的纯铝纳米晶块体材料。对制备材料的结构分析表明,铝纳米晶块体具有很高的纯度,纳米晶界面洁净无杂相。对制备的铝纳米晶块体的力学性能测试表明,其显微硬度为2.12GPa,比铝粗晶材料提高了约6倍;而弹性模量与粗晶块体相比变化不大。

关键词: 纳米晶块体; 放电等离子烧结; 显微硬度; 弹性模量

中图分类号: TF12 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0251-03

Abstract: Pure Al nanocrystalline bulk with high relative density, small grain size and homogeneous grain size distribution was prepared by combining the hydrogen arc condensation and spark plasma sintering in an entirely closed system filled with the inert gas. It shows that in the Al nanocrystalline bulk structure, the nanograin boundaries are clean without any other phases. The measured mechanical properties of the Al nanocrystalline bulk show that the microhardness has a value of 2.12 GPa, which is about 6 times higher than that of the polycrystalline bulk, while the elastic modulus increases only a little as compared with the polycrystalline bulk.

Key words: nanocrystalline bulk; spark plasma sintering; microhardness; elastic modulus

铝及铝合金由于密度小、塑性高、具有优良的导电、导热性和抗蚀性,目前大量应用于军事工业、农业、轻工业、交通运输业和航空航天等领域,而且也广泛用作建筑结构材料、家庭生活用具和体育用品。此外,铝粉末也常作为添加剂用以提高材料的性能,如将铝纳米颗粒添加在镁基体中可以明显提高镁合金的强度和延展性^[1]。然而,纯铝材料强度较低,较大程度上限制了其应用范围。

有研究报道表明,在不改变材料成分的前提下,将传统粗晶的材料制备成纳米结构的材料,可为材料带来一系列优异的性能,如高比热、低熔点、高电阻率、高强度和高硬度等热学、电学和力学等性能^[2]。卢柯等人^[3]采用电解沉积法成功制备出平均晶粒尺寸为28nm的Cu纳米晶,其延伸率达到5100%。Karimpoor等^[4]采用电解沉积法制备出平均晶粒尺寸为18nm的Co纳米晶,发现其强度要比同种粗晶材料大2倍之多。Srinivasarao等人^[5]采用机械球磨工艺结合放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)技术制备出具

有超细晶和纳米晶双晶粒尺寸分布特征的Fe块体材料,与粗晶铁相比强度和塑性均得到显著提高。

目前,关于纯金属铝纳米材料的制备和表征还非常有限,尤其是粒径和晶粒尺寸分布均匀的铝纳米粉末和铝纳米晶块体材料的制备技术鲜见报道。考虑到纯金属纳米材料的高的化学活性和对制备环境的苛刻要求,本研究组将惰性气体蒸发-冷凝技术与SPS技术相结合,建立了独特的原位、“无氧”(环境氧含量低于 0.5×10^{-6})材料制备系统^[6],可制备高纯的金属纳米粉末和纳米晶块体材料。本工作即基于此制备系统,采用直流氢电弧蒸发-冷凝法制备粒径分布均匀的纯铝纳米粉末,而后利用高压SPS技术制备致密的、晶粒尺寸均匀的纳米晶块体材料,并对其组织结构和性能进行表征分析。

1 实验

原料为块体粗晶纯金属Al棒,直径为16mm,长

度为 220mm, 纯度为 99.995%。在“原位”、“无氧”材料制备系统内, 在惰性气体与氢气的混合气氛下, 利用直流电弧蒸发-冷凝法制备纯 Al 纳米粉末颗粒。在惰性气体保护的手套箱内, 称取一定量的 Al 纳米粉末, 装入直径为 10mm 的硬质合金磨具, 预压成坯, 由导轨在封闭系统内送入放电等离子烧结 (SPS) 设备 (日本住友石炭株式会社制造的 SPS-540IV/ET 型烧结系统)。通过调节烧结压力、升温速率和烧结温度来制备致密的 Al 纳米晶块体材料。

利用阿基米德法 (使用无水乙醇为介质) 测量烧结后块体的相对密度; 采用 XRD (日本理学 D/max-3c 型 X 射线衍射仪, 使用 $\text{CuK}\alpha$, 波长 0.154059nm) 测定制备块体的相组成; 利用 PHILIPS TECNAL F30 透射电子显微镜 (加速电压为 300kV) 观测粉末颗粒和块体纳米晶材料的形貌和显微组织; 利用纳米压痕法测定块体纳米晶材料的显微硬度和弹性模量。

2 实验结果与分析

2.1 铝纳米晶块体材料的显微组织分析

在真空条件下, 采用 SPS 技术将制备的 Al 纳米粉末烧结成致密的 Al 纳米晶块体材料。烧结工艺为: 烧结压力 500MPa, 以 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从室温加热至 100°C , 然后再以 $300^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率至 350°C , 然后通过循环水将试样冷却至室温。

图 1 为初始原料棒材和制备的纳米晶块体材料的 X 射线衍射图谱。由 XRD 分析可知, 制备的 Al 纳米晶块体材料纯度非常高, 与原料相比, XRD 的主衍射峰强度明显降低, 半峰宽增加, 表明制备的 Al 块体材

料具有细小的晶粒组织^[7]。

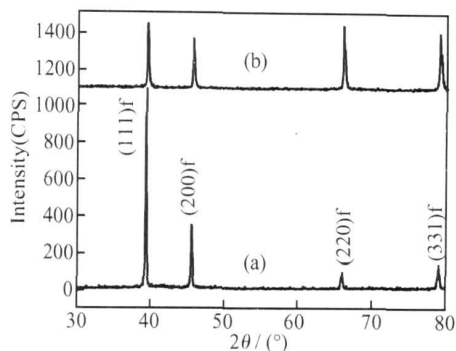


图 1 铝试样的 XRD 图谱

(a) 铝原料棒材; (b) 制备的铝纳米晶块体材料

Fig 1 X-ray diffraction patterns of Al raw poly-crystalline bulk (a) and nanocrystalline bulk (b)

图 2a 为制备的铝块体纳米晶的 TEM 组织形貌和选区电子衍射图谱及标定。从图中可见, 制备的 Al 纳米晶块体材料基本达到完全致密化, 与测得的致密度 98% 相符, 显微组织中晶粒细小, 晶粒尺寸分布均匀。由选区电子衍射图谱及标定结果可知, Al 纳米晶块体材料为面心立方结构, 其晶格常数为 0.4088nm, 与相关文献报道的粗晶 Al 的晶格常数 0.4049nm^[8]相比, 纳米晶 Al 的晶格常数略有增加。图 2b 为 Al 纳米晶块体晶粒组织的局部高分辨透射电镜图像。可以观察到, Al 烧结块体的纳米晶界清晰、洁净, 无微孔和第二相杂质存在。从图 3 的统计结果可知, 制备的 Al 块体纳米晶的平均晶粒尺寸为 54.3nm, 在统计范围内最小晶粒尺寸为 23nm, 最大晶粒尺寸为 90nm, 晶粒尺寸基本呈正态分布, 主要集中于 40~60nm。

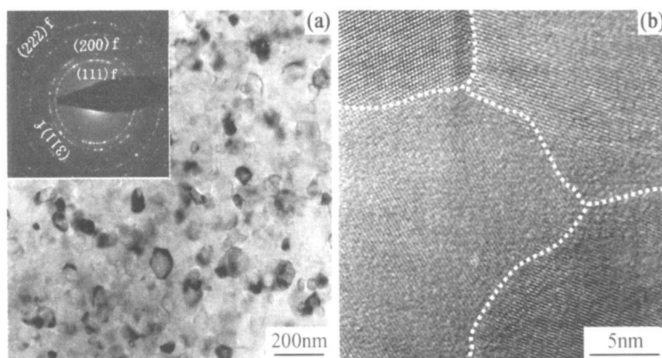


图 2 制备的 Al 纳米晶块体材料的 TEM 分析

(a) 显微组织的 TEM 明场像及相应的选区电子衍射谱; (b) 纳米晶组织局部放大区域的 HRTEM 图像

Fig 2 TEM analysis of the prepared Al nanocrystalline bulk

(a) bright-field TEM image and the corresponding SADP and the indexing; (b) HRTEM image of the local nanograins

由于 SPS 技术具有升温 and 降温速率快、烧结温度低、保温时间短等独特的技术优势^[9], 可保证 Al 纳米

粉末迅速达到致密化而不导致明显的晶粒长大^[10]; 填充高纯惰性气体保护的全封闭“原位/无氧”材料制备

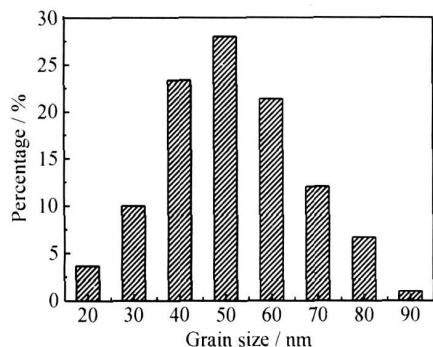


图3 制备的 Al 纳米晶块体的晶粒尺寸分布图

Fig. 3 Grain size distribution of Al nanocrystalline bulk

系统,可保证高活性的 Al 纳米粉末不发生氧化而使制备的 Al 纳米晶块体材料具有很高的纯度。因此,本工作的技术路线非常适用于高化学活性的纯金属及合金纳米晶块体材料的制备。

2.2 铝纳米晶块体材料的力学性能

为表征制备的 Al 纳米晶块体材料的力学性能,利用纳米压痕法测定了 Al 纳米晶块体的显微硬度和弹性模量,并与粗晶棒材进行了比较。图 4 示出了测定的 Al 试样的显微硬度,由纳米压痕法的分析可知,原料粗晶的显微硬度约为 0.33 GPa,而本文制备的 Al 纳米晶块体材料的显微硬度为 2.12 GPa,比粗晶材料提高了 6 倍之多。图 5 示出了测定的 Al 试样的弹性模量,粗晶原料的弹性模量约为 70.99 GPa,而制备的 Al 纳米晶块体材料的弹性模量为 77.97 GPa,与显微硬度相比,纳米晶 Al 的弹性模量增加幅度较小。

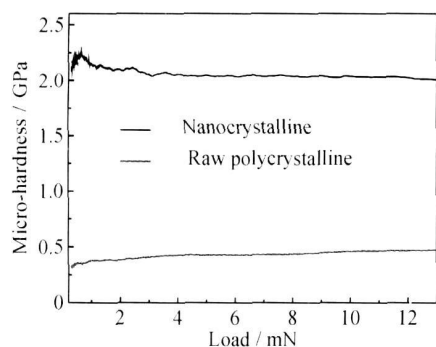


图4 铝粗晶原料与制备的纳米晶块体材料的显微硬度的测定比较

Fig. 4 The measured microhardness of the Al raw polycrystalline and the prepared nanocrystalline bulks

纳米晶块体材料中随纳米晶粒尺寸的减小,纳米晶界所占体积分数增大,在较小的晶粒尺寸范围内,纳米晶界比例的增加更为显著,由此引起纳米晶块体材料较同种粗晶材料的显微硬度明显增大。与显微硬度相比,晶界体积分数对材料弹性模量的影响较弱,因此

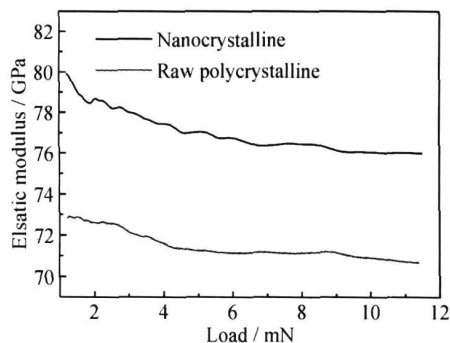


图5 铝粗晶原料与制备的纳米晶块体材料的弹性模量的测定比较

Fig. 5 The measured elastic modulus of the Al raw polycrystalline and the prepared nanocrystalline bulks

随纳米晶粒尺寸的减小,纳米晶 Al 弹性模量的增大程度较小。

3 结论

(1) 结合直流氢电弧蒸发-冷凝法和放电等离子烧结技术制备获得了致密度达 98% 的高纯 Al 纳米晶块体材料,其平均晶粒尺寸为 54.3 nm,晶粒尺寸分布均匀,纳米晶界清晰洁净。

(2) 制备的高纯 Al 纳米晶块体材料的显微硬度为 2.12 GPa,与粗晶原料相比提高了近 6 倍; Al 纳米晶块体材料的弹性模量为 77.97 GPa,与粗晶原料相比,增加幅度较小。

(3) 本工作提出的以高纯惰性气体保护的全封闭“原位/无氧”材料制备系统,可保证纯 Al 纳米粉末不发生氧化而使制备的 Al 纳米晶块体材料具有很高的纯度,因而本技术路线非常适合高化学活性的纯金属及合金纳米晶块体材料的制备。

参考文献

- [1] ZHONG X L, WONG W L E, GUPTA M. Enhancing strength and ductility of magnesium by integrating it with aluminum nano particles[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 6338- 6344.
- [2] 文玉华,周富信,刘曰武. 纳米材料的研究进展 [J]. 力学进展, 2001, 31: 47- 61.
- [3] 卢柯. 纳米晶体 Cu 的室温超塑延展性 [J]. 中国科学院院刊, 2001, 1: 29- 31.
- [4] KARIMPOOR A A, T AUST K, ERB U. Charpy impact energy of nanocrystalline and polycrystalline cobalt[J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 201- 204.
- [5] SRINIVASARAO B, OH ISHI K, OHKUBO T, et al. Synthesis of high strength bimodally grained iron by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. Scripta Materialia, 2008, 1: 1- 4.

(下转第 256 页)

谱。从图 4 中可以看出, 含有 Fe_2O_3 浓度为 5%, 20%, 30% 和 40% 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料经过 700°C 热处理后的饱和磁化强度值分别为 0.37, 0.30, 0.93 emu/g 和 1.44 emu/g, 这表明随着 Fe_2O_3 浓度的增加, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料的饱和磁化强度值增大, 当浓度增加到 40% 时, 饱和磁化强度值增加到最大。这是由于 Fe_2O_3 浓度的增大, 促使纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子结晶度增大, 磁性能也随之增大。综合图 2 和图 4 得出结论, 在本实验条件下制备的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料, 其 Fe_2O_3 最佳浓度应为 40%, 此时纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料的磁性能也最好。

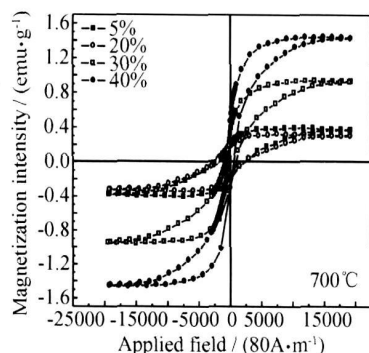


图 4 700°C 热处理的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料的磁滞回线

Fig 4 Magnetic hysteresis curves of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ at 700°C

3 结论

(1) 以正硅酸乙酯 (TEOS) 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为 SiO_2 和 Fe_2O_3 的前驱体, 无水乙醇 (Eth) 和盐酸 (HCl) 作为有机溶剂和催化剂, 运用溶胶-凝胶工艺制备了纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料。

(2) 在本实验条件下制备的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料, 最佳热处理温度为 700°C 左右, Fe_2O_3 的最佳浓度为 40% 左右, 相对应的磁性能也是最好的。

参考文献

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 第一版, 北京: 科学出版社, 2001. 491–503.
- [2] DORMANN J L, FIORANI D. Magnetic properties of fine particles[M]. Amsterdam: North Holland, 1991. 309–423.
- [3] 李志远, 姜斌, 张吕鸿, 等. 纳米氧化铁的制备及其掺杂效应[J]. 化学工业与工程, 2003, 6(20): 185–189, 204.
- [4] CASAS L, ROIG A, RODRIGUEZ E, et al. Silica aerogel/iron oxide nanocomposites: structural and magnetic properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285: 37–43.
- [5] KAN S H, YU S, PENG X G, et al. Formation process of nanometer sized cubic ferric oxide single crystals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 178: 673–680.
- [6] KANG Y S, RISBUD S, RABOLT J F, et al. Synthesis and characterization of nanometer size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(9): 2209–2211.
- [7] WOODING A, KILNER M, LAMBICK D B. Studies of the double surfactant layer stabilization of water-based magnetic fluids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1991, 144(1): 236–242.
- [8] QIAN Y T, XIE Y, HE C, et al. Hydrothermal preparation and characterization of ultrafine magnetite powders[J]. Materials Research Bulletin, 1994, 29(9): 953–957.
- [9] ROUANET A, SOLMON H, PICHELIN G. Synthesis by vaporization condensation and characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, In_2O_3 , SnO_2 , ZnO and $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanophases[J]. Nanostructured Materials, 1995, 6(1–4): 283–286.
- [10] SHI J B, LEE C W, GUO J W, et al. Optical and magnetic properties of elliptical hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles coated with uniform continuous layers of silica of different thickness[J]. Materials Letters, 2007, 61(30): 5268–5270.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10704048); 上海市教育委员会科研创新项目基金(08YZ97)

收稿日期: 2008-06-10; 修订日期: 2008-07-28

作者简介: 关飞飞(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米复合材料的制备及性能测试的研究工作, 联系地址: 上海理工大学理学院物理系(200093)。E-mail: dafeffei@yahoo.com.cn

(上接第 253 页)

- [6] SONG X Y, ZHANG J X, YUE M, et al. Technique for preparing ultrafine nanocrystalline bulk material of pure rare earth metals[J]. Advanced Materials, 2006, 18: 1210–1215.
- [7] 贾冲, 张喜燕, 周世杰. 冷轧变形纳米晶钴的 X 射线衍射研究[J]. 功能材料, 2007, 38: 3769–3772.
- [8] 谢佑卿, 刘心笔. 金属 Al 的电子结构和物理性质[J]. 中国科学, 1999, 29: 391–395.
- [9] 张久兴, 刘科高, 周美玲. 放电等离子烧结技术的发展和应[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 129–134.
- [10] 宋晓艳, 刘雪梅, 张久兴. 放电等离子烧结中显微组织演变的

自调节机制[J]. 中国体视学与图像分析, 2004, 9(3): 140–146.

基金项目: 国家自然科学基金(50671001); 教育部新世纪优秀人才项目(NCET 2006); 教育部博士点基金(20070005010)

收稿日期: 2008-07-05; 修订日期: 2008-08-17

作者简介: 于成伟(1982—), 男, 硕士研究生, 研究方向为金属纳米材料, 联系地址: 北京工业大学材料学院(100124)。E-mail: xysong@bjut.edu.cn