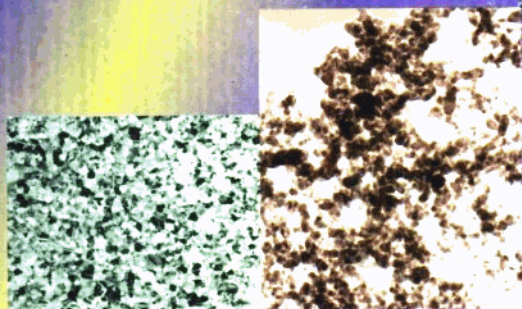
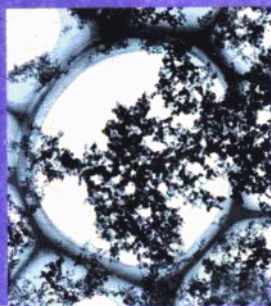


广东省纳米材料 研究进展

(论文集)

主编 林光明



华南理工大学出版社

前 言

1998年12月25日在省科技交流中心召开了由本省材料专家参加的纳米材料进展研讨会,会议由广东省科委主持。广州有色院、广州化学所、中山大学、华南理工大学、广东工业大学、汕头大学、华南师范大学、省科委计划处和肇庆丰华电子厂等省内有关企事业单位20多家、共50多人参加了会议。在研讨会上宣读的论文有20余篇,现应广大学者要求将其编辑成册,以飨读者。

现就各单位提出的关于省内如何开展纳米材料研究工作的意见和收集到的材料整理如下,供领导部门和同行们参考。

1. 国内纳米粉料生产状况

由于纳米粉料的研制在国内普遍取得进展并进入批量生产阶段,国家基金委已不再支持一般纳米粉料的生产、测试的立项。国内纳米粉料的主要生产厂家有:东北超微粉制造公司(中科院金属所技术),主要生产 Si_3N_4 、 SiC 系列,年生产能力3t;舟山升兴纳米材料开发公司(中科院固体所技术),主要生产 SiO_2 、 TiO_2 系列,年生产能力100t;山东正元纳米材料有限公司(天津大学技术),主要生产Fe、Ni、Cu、Al等金属粉系列,年生产能力1t;江苏河海疏浚纳米材料开发公司,主要生产 TiO_2 系列,年生产能力100t;长春迪瑞检验公司(吉林大学技术),主要生产 CaCO_3 系列,年生产能力1000t。以上金属N、C化物主要用于陶瓷、刀具和密封部件;金属粉用于高强、高韧、超硬材料;非金属氧化物主要用于化妆品、油漆、传感器、杀菌剂和隐形涂料等; CaCO_3 粉料则用于塑料、橡胶、造纸的填充料。但现在普遍存在供大于求的情况,因此,有需要时可以引进,避免重复立项。目前粉料的分散和保存仍需进一步研究。

2. 基础研究的情况

现在,国内外已进入纳米组装材料、纳米自组装材料、纳米电缆、纳米线、纳米管、纳米通道、纳米点阵和纳米隧道(量子阱)效应等的材料研制以及相应理论的研究,并进行了相应的应用探索。国内已有30余个研究院、所和大学在国家“八五”攀登计划的支持下进行研究。广东省目前尚不具备进行该类研究的整体配套设备,除非看准了应用苗头 and 市场需求并引进技术,否则,不宜轻易立项。

3. 对策

由于纳米材料的尺寸效应、量子效应、表面效应和界面效应使之具有各种优异性能,同时本地区已有不少单位具有该项技术储备,宜结合本地企业产品特点及提出的问题和市场需要,采用产、学、研(包括外地)合作和引进外地技术(连人),有选择地逐步开展下述应用研究工作:

(1) 生物、医药的应用:如抗菌、杀菌(医院病床、电话、玩具)、药物定向(药物导弹)、抗霉等;

(2) 日用化工:各种性能的化妆品、(抗菌、抗霉、杀菌)油漆、(特种玻璃和墙体)涂料;

(3) 填充料 (塑料、橡胶、造纸)、添加剂 (阻燃、功能陶瓷、电子浆料);

(4) 复合材料: 高分子—无机复合、金属—无机复合;

(5) 提高钛白粉的质量;

(6) 省内矿物 (高岭石、硅灰石、石灰石等) 纳米粉或微粉的应用。

以上有些是个人意见, 但大多是收集到的材料和讨论会上提出的意见, 供领导部门和各位同行参考。

本论文集的出版得到了广东省科委的资助。华南理工大学材料学院胡晓力博士和研究生贺海洋在本书编辑过程中也做了大量工作。在此一并致谢。

张进修

1999 年 5 月于广州

目 录

前 言	张进修 (中山大学物理系)
水热可控制纳米晶和纳米孔氧化物及研究进展	吴明姬 龙军标 王爱红等 (1)
纳米晶材料的机械合金化制备与结构和性能	朱 敏 (4)
等离子体法制备超细粉体的现状与前景	钟红海 唐振方 (8)
离子注入技术在纳米薄膜材料中的应用	曾 鹏 黄拿灿 胡社军 (12)
超微粒子介稳态特征与稳定化原则探讨	杨治中 张竞敏 李泽群等 (18)
纳米硅基发光薄膜研究进展	林揆训 林璇英 (22)
nc-Si/SiO ₂ 复合薄膜发光机制的研究	林璇英 林揆训 石旺舟等 (26)
氧缺位对纳米喇曼谱及超精细参数的影响	古堂生 陈 健 郑裕芳等 (30)
溶胶-凝胶法制备纳米晶粉和薄膜及其应用	唐新桂 蒋力立 周歧发等 (34)
纳米 SnO ₂ 的气敏特性研究	李宇新 张进修 (38)
溶胶-凝胶法制纳米 TiO ₂ 的胶凝过程机理研究	尹荔松 周歧发 唐新桂等 (44)
在微反应器中制备特殊形态的 ZnO 纳米粒子	杨治中 李泽群 徐信兰等 (49)
磁流体的组成、性能及应用	沈 辉 邓再德 周曦亚等 (54)
纳米合金 Al-Au-Si 的结构与晶粒长大习性	沈 辉 陈 莉 (59)
亚稳相变与 Nd ₂ Fe ₁₄ B/ α -Fe 纳米相复合结构形成	车晓舟 朱 敏 李祖鑫 (63)
聚合物纳米复合材料	龚克成 (66)
聚合物/无机物纳米复合材料的制备方法	章永化 龚克成 (71)
纳米 GaAs-SiO ₂ 镶嵌复合薄膜制备及发光特性	石旺舟 林揆训 林璇英 (76)
纳米硅基发光薄膜的研制	林璇英 林揆训 余运鹏等 (80)
碳包 Co 纳米晶的特性研究	何艳阳 成晓玲 张海燕等 (84)
碳纳米管的研究	薛新民 张海燕 何艳阳等 (87)
碳纳米材料的研究现状与应用展望	张海燕 薛新民 何艳阳等 (91)
纳米磁性体系的若干理论计算	邵元智 张介立 张 斌 (96)
Gd-Y 二元合金纳米磁性体系的增强磁热焓效应	邵元智 张介立 张 斌 (102)
用 X 射线衍射谱测定纳米晶粒尺寸分布的新方法	古堂生 林光明 (107)
制备纳米 TiO ₂ 工艺中沉淀偏钛酸颗粒生长研究	胡晓力 陈 楷 胡晓洪等 (114)

水热可控制纳米晶和纳米孔氧化物及研究进展

吴明梅 龙军标 王爱红 黄 黔 贺 电 罗裕基

摘 要 本文介绍了用水热合成法制备纳米晶和纳米孔氧化物及其研究进展。

关键词 水热合成法; 纳米晶; 纳米孔氧化物

0 引 言

水热反应具有“加速离子反应”和“促进分解作用”两个主要特征。同固相反应相比,水热反应具有较低的反应温度,能耗低。在水热介质中,晶体按结晶习性成核和生长。水热法可以直接制备出高纯、结晶完美和形貌特定的粉体材料,避免了高温固相反应过程,从而也避免了固相法的一些缺陷,如(铅的)挥发、相变、硬团聚和引入杂质等。水热反应在封闭体系中进行,是一种“绿色合成”过程。早在1905年,意大利学者Spezia首次利用水热法制备了人工晶体,并在第二次世界大战后投入工业化生产。我国于1963年投入工业化生产。近30年来,水热合成(技术)得到迅猛发展,各国投入相当的人力和物力纷纷建立了水热研究所(室),拟从事研究与开发,尤其是日本(高知大学、日本东京工业大学)、美国(Rutgers,陶瓷研究所)和俄罗斯(晶体研究所)等。我国吉林大学无机合成室,在徐如人院士(中山大学客座教授)的倡导和带领下,建立了我国第一个无机水热合成开发实验室,并在分子筛和微孔(离子导体)、中孔材料的合成领域研究中取得了丰硕的成果。中国科学院上海硅酸盐研究所和化学冶金所等单位开展了人工晶体和电子陶瓷材料水热合成的研究。北京大学马季铭教授领导的研究集体也开展了纳米电子材料的水热合成的研究。中国科技大学钱逸泰教授领导的研究集体在纳米氧化物的水热合成领域的研究中卓有成效,尤其是在非水体系中合成光电材料的研究取得了令人瞩目的成绩,其研究结果在美国《Science》杂志上发表^[1]。为此国家自然科学基金委员会给予追加资助,国家自然科学基金委员会主办的《自然科学进展》刊物曾给予高度的评价。本研究小组也开展了无机纳米功能材料的水热合成,初步取得了一些成绩,并获得了省科委、国家自然科学基金委的资助。

1 水热法直接合成纳米晶氧化物及水热条件下氧化物的形貌和相变特征

由于水热法合成的温度通常较低,故在制备亚稳态化合物中获得了广泛应用,尤其是带孔结构材料的合成,如硅铝分子筛、 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ 等等。1963年,A. N. Christensen等成功地将水热法应用于 BaTiO_3 等的合成。其后30多年来,许多学者对 BaTiO_3 等 ABO_3 型

(A=Ca、Sr、Ba、Pb; B=Ti、Sn、Zr) 化合物、铁氧体、 BO_2 (B=Ti、Sn、Zr) 无机电子材料的纳米粉体、薄膜的水热合成化学、水热结晶化学以及水热热力学模型^[2]进行了研究与考察。在水热体系中不仅可以制备出高纯氧化物,而且通过调整控制水热反应的化学和物理条件,如介质、浓度、温度和时间,可以获得不同单一结构(如二氧化钛的锐钛矿型或金红石型)和各种形貌(球形、针形、四方块形等等)的纳米氧化物。例如,由于水热条件的变更,会影响 TiO_2 八面体基元以角或边方式连接的状况以及生长基元往各族面的叠加速率,从而最终影响到二氧化钛产物的物相和形貌^[3]。

水热法,包括非水体系中纳米材料的合成,作为一种软化学合成方法,已显示出其独特的优越性。例如,英国 Tioxide 公司于 1992 年申请了水热法制备颜料级 TiO_2 的专利,并已引起广泛的关注,是新兴起的正在竞相研究的一种方法。国家自然科学基金委员会在无机材料科学学科和无机化学学科方面分别把纳米材料和软化学合成作为重点资助项目。目前,水热法作为纳米材料的合成或制备方法,主要引起关注的问题是:

- (1) 新型纳米材料的合成;
- (2) 纳米材料的水热合成化学和纳米材料水热相变(如锐钛矿型到金红石型)的研究;
- (3) 纳米材料的可控(物相、形貌、尺寸)水热合成;
- (4) 高性能如单分散纳米材料的制备、开发与产业化的研究。

2 采用反胶束“微反应器”水热可控制备单分散氧化物纳米晶

水热制备法显著的优势之一是可直接制备出高纯、结晶完美和形貌特定的粉体材料,避免了高温固相反应过程,从而也避免了固相法的一些缺陷,尤其是硬团聚、引入杂质等缺陷。然而,在水热反应体系中,反应温度过低,晶化时间过短,造成晶粒没成核或结晶不完整;温度过高、晶化时间过长,颗粒变大,且由于陈化作用,大的更大,小的更小,最后不仅粒径难以控制,而且晶粒分布也不均一^[4]。由于普通水热法在晶体生长过程中还没有真正在介观层次上对晶体生长进行均匀控制和剪裁,因而实际制备单分散纳米晶还有较大的困难。因此,如何从理论上对水热制备纳米晶进行设计,从而使水热合成过程中的晶体生长控制在微环境中,而且这种微环境又彼此分离和不连续,要使晶体既完美又可控,是水热法制备单分散纳米晶亟待解决的问题。

用反胶束或 W/O (水/油) 型微乳液体系中的“水核”作为“微反应器”,具有控制颗粒长大和使颗粒粒径单一的特点。最近,有文献报道用此方法来制备纳米 TiO_2 ^[5]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^[6] 和其他复合氧化物。事实上,这些文献报道的是利用反胶束或微乳液法制备(复合)氧化物前驱体,再进行高温固相反应以获得目标材料,仍然不可避免固相法的一些缺陷。能否利用自身液相反应,直接在“微反应器”中进行水热反应,在“水核”中直接可控制备出氧化物纳米晶值得探索。1995 年《Nature》杂志上发表了美国俄亥俄州大学化学系 P. Dutta 等将反胶束应用于控制热液体系中使晶体生长的这一创造性工作的研究论文。利用水热合成法可以将低结晶或非晶态前驱体经过液相化学过程而获得结晶完整的单晶体和反胶束作为“微反应器”可以控制晶体生长并能制备单分散粉体

材料的特点,将这两种方法有机地结合起来可以制备出单分散的氧化物纳米晶。

3 具点阵排布的单分散纳米孔径的新型纳米孔氧化物的设计、合成与组装

具有特异结构尤其是纳米点阵结构的新型无机纳米功能材料,是当今纳米材料科学发展的一项重要内容。与油包水(O/W)或水/油型的反胶束体系用于可控制备单分散纳米晶对应,以O/W型体系中的胶束(管)超分子作为模板剂,在水包油(油/水)型的体系中,可以制备出孔径单分散的纳米孔材料。与一些新材料如 C_{60} 、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的发现而引起超导研究热类似,1992年MCM-41纳米孔分子筛合成的公开报道^[8],不仅使纳米孔材料研究得以复苏,而且由于这类材料大大地扩大了带孔材料的孔径内涵,更易组装一些大的客体而形成纳米点阵结构排列的新材料,这类新材料具有一些特异的吸附性能与特异的光、电等性能,从而有可能使其在电子器件方面获得应用。因此,有关纳米孔材料的研究成为纳米材料科学和无机超分子化学领域中的热门课题^[9]。显然,新型纳米孔材料(如磷酸铝)的制备和开发,尤其是不含硅、铝的纳米孔氧化物的合成与开发,首先为纳米材料的研究提供了更丰富的物质基础,同时也对带孔材料学科的发展起着推动作用。为此,我们在研究油包水(水/油)型的反胶束体系用于可控制备单分散纳米晶 $PbTiO_3$ 和 TiO_2 的基础上,在以水包油(油/水)型的体系中以胶束作为模板剂,根据日前提出的合成机理和模型,合成一类结构新型的(如层状或立方结构或孔径更大的 $PbTiO_3$ 和 TiO_2)纳米孔材料。这类 $PbTiO_3$ 和 TiO_2 等可作为主-客体复合材料主体物,从而开发出一系列具有特异的吸附与光、电等性能的新材料。这些研究将为开发出一系列新型无机纳米材料奠定研究基础。

致谢 感谢国家自然科学基金委员会和广东省自然科学基金委员会的大力支持与资助

(本文第一作者系中山大学化学系博士)

参 考 文 献

- [1] Xie Y, Qian Y T, et al. *Science*, 1996, 272: 1 926
- [2] Lencka M, Riman R, et al. *Chem Mater*, 1993, 5(1): 61
- [3] Cheng H, Ma J, et al. *Chem Mater*, 1995, 7(4): 663
- [4] Wu M, Xu R, et al. *J Mater Sci*, 1996, 31: 6 201
- [5] Chhabra V, Pillai V, et al. *Langmuir*, 1995, 23(5): 3 307
- [6] Wang L, Zhang Y, et al. *J Mater Chem*, 1995, 5(2): 309
- [7] Dutta P, Jakupca M, et al. *Nature*, 1995, 374: 44
- [8] Kresge C, Leonowicz M, et al. *Nature*, 1992, 359: 710
- [9] Zhao X, Lu G, et al. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(7): 2 075

纳米晶材料的机械合金化制备与结构和性能

朱 敏

摘 要 介绍了用机械合金化方法制备 ODS 合金、纳米晶磁性材料、纳米晶储氢合金和金属/陶瓷纳米复合材料等的技术以及所得材料的显微结构特征和性能。

关键词 机械合金化；高能球磨；纳米晶材料

0 前 言

机械合金化 (Mechanical Alloying, 简称 MA) 是利用机械能的作用使材料的组元在固态下实现合金化材料制备的技术。在 MA 的过程中, 由于高能量机械能的作用, 材料发生一系列的显微组织结构变化和非平衡态相变, 导致各类非平衡态结构的形成, 如纳米晶、非晶、亚稳相和过饱和固溶体等。这些亚稳结构的材料常常表现出优良的物理、化学和力学性能。70 年代初, Benjamin 等首先用高能球磨方法制备出高性能的 ODS (Oxide Dispersion Strengthened) 合金^[1]。1983 年 Koch 等明确指出用 MA 方法可以制备出非晶合金^[2], 引起了各国学者对这一领域的极大兴趣。随后 Shingu 等指出用该方法可以较简便地获得纳米晶材料^[3], 确立了 MA 是制备纳米晶材料的主要方法之一。近年来, MA 被广泛地应用于制备各种高性能的材料, 包括弥散强化合金、金属间化合物、磁性材料、储氢合金、纳米晶合金、纳米晶陶瓷和纳米复合材料等^[4]。

1 材料制备方法

高能球磨是实现 MA 的主要方法^[4]。球磨通常采用干磨和反应球磨两种方式。干磨一般是将欲合金化的金属粉末与钢球按一定的配比放入能够密封的钢罐中 (也可选用其他材质的罐和球), 并充入氩气保护进行球磨。根据需要可加入一些助磨剂, 例如甲醇、硬脂酸等。反应球磨则是在钢罐中充入一些介质或还原剂, 如 N_2 、Ca 等, 在球磨过程中被球磨的组元粉末与介质发生反应。通过反应, 球磨可将金属氧化物还原, 也可以生成氮化物、碳化物等。两种金属粉末在球磨中实现合金化的过程如图 1 所示。粉末在钢球的碰撞下发生严重的变形, 并冷焊合形成层片结构。随着球磨碰撞的不断进行, 层片结构愈加细化。由于变形引入的大量的晶体缺陷和冷焊合引入的大

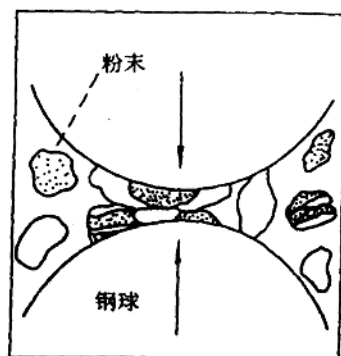


图 1 球磨过程中球与混合粉末的碰撞过程

图 1 所示。粉末在钢球的碰撞下发生严重的变形, 并冷焊合形成层片结构。随着球磨碰撞的不断进行, 层片结构愈加细化。由于变形引入的大量的晶体缺陷和冷焊合引入的大

量界面的存在, 以及球磨碰撞引起的温升, 使得组元原子的扩散能力极大增强。通过层片间界面发生互扩散导致相变, 从而形成非晶相、准晶相和纳米晶的合金、金属间化合物、亚稳相和过饱和固溶体等。

2 机械合金化制备的先进材料的结构与性能

2.1 MA 制备 ODS 合金

最早用 MA 成功制备的材料是 ODS 高温合金^[1,5]。它是将少量的氧化物如 Y_2O_3 添加到基体成分的粉末中进行球磨, 球磨得到的粉末颗粒的晶粒尺寸约为几十纳米, 其间弥散分布着 Y_2O_3 。把得到的混合粉末封装在铁罐中进行热压、热轧及定向再结晶处理。由于细小弥散的 Y_2O_3 在这个加热的过程中相当稳定, 基体的再结晶的晶粒长大过程得到了很好的控制, 最终得到晶粒尺寸约为 $1\ \mu m$ 左右的基体组织, 其上弥散分布着约 $100\ nm$ 的 Y_2O_3 。这种微观结构使得合金的性能有显著的提高。MA 制备的 ODS 高温合金已商业化生产多年, 见表 1。

表 1 MA 制备的 ODS 合金的牌号与成分

牌 号	ODS 成分 w/%								
	Ni	Cr	W	Mo	Ta	Al	Ti	Fe	Y_2O_3
INCONELMA 754	balance	20				0.3	0.5		0.6
INCONELMA 758	balance	30				0.3	0.5		0.6
INCONELMA 6000		15	4	2	2	4.5	2.5		1.1
INCOLOYMA 956		20				4.5	0.5	balance	0.5
INCOLOYMA 957		13.5		0.3			1.0	balance	0.3

MA 也用来制造以 Al 合金为基的 ODS 合金。Inco Light Alloys, INCO 等公司与美国海军合作研制了一系列 MA 的 Al-Mg、Al-Mg-Li 合金。它们不仅在强度方面优于普通铸锭合金, 且耐腐蚀性好。MA 制造的 Al-Mg 合金商品牌号为 Al-9052, Al-Mg-Li 合金的商品牌号为 Al-905XL^[6]。

2.2 纳米晶磁性材料

近来发现在下面两种条件下磁性粒子间发生交换耦合:

- (1) 单一磁性相, 其晶粒尺寸是纳米级的;
- (2) 由易磁化轴向随机分布的具有高磁晶各向异性的硬磁相 (如稀土金属化合物) 和软磁相 (如 α -Fe) 构成的复相结构, 两相的尺寸都在纳米级。

由于磁性粒子间的交互耦合作用, 纳米晶磁性材料通常表现出两种特性, 即剩磁增强 ($M_r/M_s > 0.5$) 和交换弹性效应。后者通常只在纳米复合磁体中出现^[7]。

Schultz 等人首先通过球磨纯元素粉末制备 $Nd_2Fe_{14}B$ ^[8], 其后, MA 法制备纳米晶磁性材料一直是近十几年十分活跃的一个领域。用该方法制备的磁性材料包括 Sm-Fe-N 系、Sm-Co 系和 Sm-Co-Fe 系等。上述的合金系经球磨后可得到类似的结构。对于 Fe 基的合金, 如 Nd-Fe-B, Sm-Fe, 通常得到由 α -Fe 和富稀土的非晶相组成的两相, 其中 α -Fe 的晶粒尺寸约 $5\ nm$ 左右^[8]。对于 Sm-Co 系, 成分为 $SmCo_5$ 时球磨后得到单一的非晶相。

成分为 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 时, 有时得到单一的非晶相, 有时得到 Co 加非晶相的两相结构。显然这样的结构是不具备良好的磁性能的, 将球磨制得的粉末在适当的温度下进行加热, 最终获得晶粒尺寸为 10~50 nm 的硬磁相。由于大量晶界对磁畴壁的钉扎作用, 可以获得很高的矫顽力。例如: 球磨制备的 SmCo_5 的矫顽力为 55 kOe^[9]。

近几年, 用 MA 制备纳米复合磁体的研究受到了高度重视。Ding 等首先报道了球磨法制备的 $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{26}$ 复合磁体具有剩磁增强的效果^[10]。球磨后获得的是 $\alpha\text{-Fe}$ 和非晶相的两相组织, 将其在约 500 °C 下加热晶化可得到 $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 两相混合物, 再进一步在 400 °C 下氮化, 最后在不同温度下热处理以获得合适的晶粒尺寸。晶粒尺寸是影响剩磁增强和矫顽力的关键因素。对于 $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{26}$, 600 °C 处理时, 晶粒尺寸为 15~20 nm, 剩磁和矫顽力都达到最高。还有一类纳米复合磁体是用球磨的方法获得在非磁性材料的基体上分布纳米磁性粒子, 如将 Fe、Co 的粒子分散在 Al_2O_3 或 ZnO 的基体里, 或将 Fe_3O_4 分散在 Cu 的基体里。这种纳米复合磁体在巨磁致伸缩、磁致热效应等方面有着广泛的应用^[11]。

2.3 纳米晶储氢合金

储氢合金是一类重要的新型能源材料, 但现有的储氢合金仍存在这样或那样的不足。如 TiFe 系活化困难, Mg 系的吸/释氢温度偏高等, 限制了储氢合金的应用。近来用 MA 制备纳米晶或纳米复合结构的储氢合金, 以提高合金的性能, 取得了一定的效果。Zaluski 等较早研究了球磨引入的纳米晶结构及缺陷结构对 Fe-Ti 储氢合金的储氢特性的影响^[12], 发现球磨引入的非晶相、缺陷及畸变将导致 PCT 曲线的显著变化, 如平台下降、斜率增大; 储氢量变化不大, 而合金的活性和吸/释氢动力学特性均有显著的改善。梁国宪等将 $w(\text{FeTi}_{1.2}) = 35\%$ 的 $\text{Mg-FeTi}_{1.2}$ 混合粉进行球磨制备复合储氢合金^[13], 发现合金的吸/释氢速率明显加快, 在适当的球磨条件下储氢量达到一最大值。作者等最近研究了 $\text{MmNi}_{4.5}(\text{CoAlMn})_{0.5}\text{-Mg}$ 合金在球磨过程中的结构变化及其对储氢特性的影响。结果表明, Mg 的吸氢平台温度显著下降, 合金不需活化即可吸氢。球磨制备的储氢合金的活性和动力学特性能够得到改善, 主要因为球磨后得到了超细晶粒甚至纳米晶的结构。以 $\text{MmNi}_{4.5}(\text{CoAlMn})_{0.5}\text{-Mg}$ 为例, 其组织是极细的 $\text{MmNi}_{4.5}(\text{CoAlMn})_{0.5}$ 颗粒被 Mg 粘结在一起形成一个大的颗粒。这种结构中, 不仅由于晶粒的急剧细化提高了合金的活性, 而且, $\text{MmNi}_{4.5}(\text{CoAlMn})_{0.5}$ 与 Mg 之间有大量的界面, 有可能使得易吸氢的 $\text{MmNi}_{4.5}(\text{CoAlMn})_{0.5}$ 对 Mg 的吸氢起催化作用。

2.4 金属间化合物、金属/陶瓷纳米复合材料

用 MA 制纳米晶的金属间化合物可改善晶粒的脆性。Ahn 等研究了球磨制备的 TiAl 在烧结过程中的结构转变^[14]。结果表明, 球磨制备的 TiAl 粉末在高温烧结时仍保持细小晶粒尺寸。Bormann 等进一步研究了 MA 制备的 TiAl 金属间化合物的组织与力学性能^[15]。结果表明, 无论是纯 Ti、Al 粉, 还是 TiAl 预合金粉, 经适当的球磨后均可得到晶粒尺寸约为 15 nm 的 hcp 过饱和固溶体。将球磨制备的粉末在 800 °C 进行热等静压, 可得到致密度大于 99.5%, 组织为等轴晶的 $\alpha_2 + \gamma$ 平衡相的材料, 晶粒尺寸约为 150 nm。该材料在 600~800 °C 范围内的屈服应力为 40 MPa, 这对于材料的热加工极为有利。

近来通过反应球磨制备金属/陶瓷纳米复合材料的研究也十分的活跃。Yamasaki 等^[16]分别将 $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$ 和 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 混合粉末在 N_2 气中球磨, 然后将球磨得到的粉末再用动力压实法制成块体材料。获得材料的组织结构分别是 $\alpha(\text{Fe})=63\%$ 的 TiN 和 $\alpha(\text{Ni})=58\%$ 的 TiN 。材料的晶粒尺寸约为 10 nm, 在 1 000 K 以下时晶粒尺寸基本保持稳定。加热到 1 500 K 时, 晶粒尺寸仍小于 150 nm。Nagumo 等^[17]将 Ti 和 Si_3N_4 进行反应球磨后热压, 合成了 TiN/TiSi_2 复合材料。结构分析表明, 球磨时 Ti 与 Si_3N_4 发生反应形成 TiN 和 Ti_3Si_2 、 TiSi_2 等, 经高温热压后形成以 TiN 和 TiSi_2 为主的组织。在 1 300 °C 烧结制备的材料晶粒尺寸约为 100 nm。在超过 900 °C 进行变形时, 材料有明显的塑性变形, 并可观察到超塑性的行为。

3 结束语

综上所述, 利用 MA 方法可以在各种成分范围内, 在亚微米和纳米的尺度上对材料的组分、组织、结构进行设计并予以实现, 从而有可能制备出具有优异性能的各种新材料。因此, MA 在高性能材料的制备方面有着广阔的应用前景。

致谢 感谢国家自然科学基金、国家教委优秀年轻教师基金和广东省自然科学基金等多年来对作者在机械合金化研究工作上的大力支持

(本文作者系华南理工大学机电工程系教授, 博士生导师)

参 考 文 献

- [1] Benjamin. Metall Trans, 1970, 1: 2 943
- [2] Koch C C, Cavin O B, McKamey C G. Appl Phys Lett, 1983, 43: 1 017
- [3] Shingu P H, Huang B, Niskitani S R. Supl to Trans JIM, 1988, 29: 3
- [4] Koch C C. Nanostructured Materials, 1993, 2: 109
- [5] Zbiral J. Metall Trans, 1996, 27A: 1 371
- [6] Last H R, Garrett R K. Jr. Metall Trans, 1996, 27A: 737
- [7] Panagiotopoulos I, et al. J Magn Magn Mater, 1996, 152: 353
- [8] Schultz L, Wecker J, Helstern E J, et al. J Appl Phys, 1987, 61: 3 583
- [9] Ding J, McCormic P G, Street R. J Alloys and Compounds, 1993, 191: 197
- [10] Ding J, Liu Y, Street R, et al. J Magn Magn Mater, 1993, 123: L239
- [11] Pardavi-Horvath M, Takacs L. Scripta Metall et Mater, 1995, 33: 1 731
- [12] Zaluski L, Zaluski A, Tessier P, et al. IBID, 1995, 227: 53
- [13] Liang G, Wang E, Fang S. IBID, 1995, 223: 111
- [14] Ahn J H, Lee K R, Cho H K. Mater Sci Forum, 1995, 179-181: 153
- [15] Oehring M, Appel F, Pfullmann Th, et al. Mater Sci Forum, 1995, 179-181: 435
- [16] Yamasaki T. Mater Sci Forum, 1995, 179-181: 647
- [17] Koga T, Mizuno M, Nagumo M. Mater Sci Enger, 1994, A179/180: 153

等离子体法制备超细粉体的现状与前景

钟红海 唐振方

摘 要 常压热等离子体法是最有希望实现纳米材料批量生产的工艺方法之一。文中简要介绍了采用该方法制备超细无机材料的研究现状与发展前景。

关键词 等离子体；超细粉体；制备

0 前 言

近年来，纳米材料研究在世界范围内普遍开展起来，并成为继高温超导之后材料科学领域又一研究热点。材料尺寸介于几个纳米至几百个纳米的超微颗粒与大块固体材料相比，其物理化学性质存在显著差异，有望在高效催化剂、新型电光器件和高强、高韧结构材料等方面得到广泛应用^[1]。

超微颗粒是纳米材料应用的基础，而大批量、低成本制备高纯超细的纳米粉体是该项技术的关键问题之一。超细粒子的制备方法可分为三个大类：固相法、液相法和气相法。这些方法各有优缺点，应根据实际的需要采用相应的制备方法。固相法制备的粉体粒径较大，一般仅能达到亚微米级，而且由于采用了球磨粉碎，容易引入杂质；液相法不需要特别的设备，在成本方面有很大优势，但制备周期长，工艺流程繁杂，粉体易污染和发生团聚；气相法是近几十年发展起来的制备无机材料的新技术，正逐步取代传统工艺成为无机化工原料的主要生产技术。在纳米材料的大规模生产中，气相法的重要性将进一步显现出来。

气相法按有无化学反应又可分为物理气相沉积（PVD）与化学气相沉积（CVD）两大类，它们都是制备纳米材料的有效方法。这里介绍的等离子体法，是气相法中比较重要的一种，它既可以是PVD（如等离子体蒸发冷凝法），也可以是CVD（如等离子体增强化学气相沉积），还可以是它们的混合方法。等离子体法除成功地用于制备各种金属氧化物外，在碳化物、氮化物和硼化物等工程陶瓷超细粉的批量制备合成中，其地位几乎无可替代^[2,3]。

1 等离子体制粉设备与工艺

1.1 等离子体制粉设备

本文中所指的等离子体是指一个大气压下，温度为5 000~20 000 ℃的常压热等离子体，既不同于通常所讲的低压气体放电产生的冷等离子体，也不同于用于热核聚变的超高温等离子体。热等离子体按其产生方式可分为两类，即直流等离子体和感耦等离子体。

直流等离子体喷管内阴极与阳极放电形成电弧, 感应等离子体采用无电极放电, 借助于气体的作用从喷嘴中吹出, 形成高速、高能量的电磁流体。如果将原料投入等离子体火焰中, 固体升华, 使一些难以进行的化学反应在高温活性气氛中变得易于进行。

等离子体制粉的工艺流程十分简单, 可以从原料一步制得单分散的纳米粉体。制粉装置大体可分为电源、等离子体发生器、投料器、高温反应室、急冷室、粉体收集器、测控系统与尾气处理系统等几个部分, 其装置示意图如图 1 所示。视原料种类的不同, 分别采用固体、液体和气体轴向或径向投料方式。

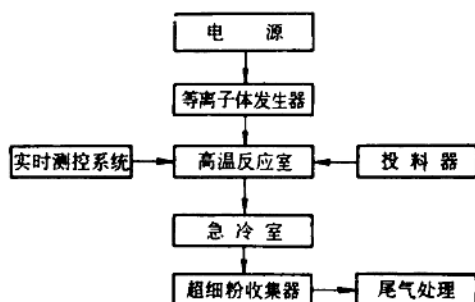


图 1 等离子体制粉装置示意图

1.2 等离子体制粉工艺

1.2.1 固体球化与蒸发冷凝

该工艺中没有发生化学反应。固体大颗粒粉体($\sim\mu\text{m}$)投入到高温等离子体中, 会发生熔融、蒸发。“球化”是指固体粒子的表面熔融后因张力作用形状变为类似球形。机械粉碎等方法制得粉体的形状一般十分不规则, 等离子体处理可以达到球化与细化的目的, 从而使粉体形态均匀, 性能得到改善。该方法已成功应用于高熔点金属氧化物和碳化物等材料的处理中^[4]。“蒸发冷凝”是指固体颗粒在高温下完全升华, 急冷之后形成超细粉末。许多微米级的廉价化工原料经等离子体蒸发冷凝后可制得超细粉体, 如铜粉、银粉、 Sb_2O_3 、 CaO 等材料。

1.2.2 等离子体喷雾热解

喷雾热解法是一种粉体制备新工艺, 可以用来制备超细粉体。等离子体喷雾热解综合了喷雾热解法与固体蒸发法两者的特点, 从而使产量与粉体性能都得到提高和改善^[5]。金属盐溶液或者金属有机物的热解产物在等离子体中蒸发, 最后可以制得超细粉体。如: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{SiO}_2$ 。

1.2.3 等离子体增强化学气相沉积

该工艺是等离子体法制备超细粉体所采用的主要方法^[6]。挥发性的金属氯化物价廉而且容易精制, 是常见的原料。这些材料与 O_2 、 N_2 、 C_2H_2 、 NH_3 等气体反应可制得金属氧化物、碳化物和氮化物等材料的超细粒子。利用等离子体较高的温度与化学活性这一特点, 可使一些平衡常数较低的化学反应易于进行, 如 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ 、 $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ 、 $\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4$ 等反应系; 在低温下(1 500 $^\circ\text{C}$ 以内)反应平衡常数很小, 但在等离子体中能完全反应, 生成相应的固体超细粉体。对于易于进行的反应系, 在等离子体中反应生成的微粉粒径也大为减小。例如, 采用等离子体方法, $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2$ 反应可生成平均粒径只有几到几十个纳米的钛白粉, 而普通氯法工艺采用燃油加热, 钛白粉的粒径一般仅能达到亚微米级。

1.3 等离子体制粉法的评估

由上述可知, 等离子体制粉法是一种制备工艺相对简单、原料来源广泛、产物十分丰富和适应性很强的超细粉体制造方法。

直流等离子体由于需要电极放电, 电极烧蚀污染容易导致粉体不纯, 特别是在腐蚀性气氛中。直流等离子体的一个优点是: 等离子体工作状态十分稳定, 且能量转化效率较高, 目前可达 70% 左右, 可用于批量生产要求不太高的粉体材料。感应等离子体不需要电极, 粉体从原料到产品没有杂质引入, 可用于生产高纯产品。但感应等离子体热效率较低(目前转换效率只能达到 40%) 且工作状态不十分稳定。解决方法之一是采用混合等离子体装置。

采用等离子体法制备的超细粉体的粒径一般在 10~80 nm 范围内, 某些方法可能高达 100 nm。采用适当的等离子体工作参数条件及控制投料量, 可在一定范围内调整粉体粒径大小与形态。制得的超细粉为干态蓬松状, 几乎没有团聚, 一般呈非晶态, 在高分辨电镜下呈类球形, 或烟灰状海绵态。某些粉体为晶态, 有微观规则的几何形状。粒度分布视工艺不同而有不同的分布范围。

等离子体制粉工艺涉及许多专门技术, 国内外已有多项专利权申请。如何进一步提高等离子体的能量效率及连续稳定的工作时间将是该项技术的一个研究重点。粉体制备工艺及等离子体参数条件的优化也有待进一步探索。

2 工业化规模生产与应用开发简况

经过几十年的研究, 等离子体发生器制造技术日趋成熟, 目前已可生产兆瓦级的等离子体发生器。百千瓦级直流或高频等离子体发生器已有商品出售, 等离子体热源与制粉技术的推广应用有着坚实的技术基础。等离子体制粉法工业化的主要障碍将是经济上的考虑, 但对于售价高达 20~500 美元/公斤的纳米材料, 其发展前景是可观的。

氧化物系列材料在各个工业领域得到广泛使用, 超细粉体的应用与推广也将从氧化物开始。当前国内在建或拟建的几个纳米材料厂大都以氧化物为生产对象。等离子体法制备氧化物工艺已经比较成熟, 但是由于存在其他技术的竞争, 如: 液相法中的溶胶-凝胶法^[1]和气相法中的氢氧焰水解法^[7], 成本更加低廉, 生产氧化物并不是等离子体法的优势。而一般化学方法无法获得的高熔点材料, 如高纯超细的硅粉、SiC、Si₃N₄、ZrN、WC/Co、TiC 等将是等离子体法的生产重点。这些材料在高技术领域有着广泛的用途, 已初步应用在微电子器件、特种功能薄膜涂层(如吸波材料)、颗粒增强型复合材料、烧结温度较低的超塑性陶瓷和超高精度研磨材料(如硬盘磁头抛光)等产品中, 售价高昂, 批量生产经济效益十分可观。

省测试所 30 kW 高频等离子体制粉装置可制备各种金属、氧化物、碳化物和氮化物超细粉, 产量达到每小时公斤级, 欢迎各有关单位前来合作开发各种纳米新材料及开展产品试制工作。

(本文第一作者系广东省测试分析研究所助理研究员, 博士生)

参 考 文 献

- [1] 张立德等. 纳米材料科学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1995
- [2] 铃木弘茂. 工程陶瓷. 陈世兴译. 北京: 科学出版社, 1991
- [3] Ntsch G, et al. 射频热等离子体合成纳米陶瓷粉: 进展与前景. 见: Wu C K 主编. 第十三届国际等离子体化学会议论文集(IV). 北京: 北京大学出版社, 1997
- [4] Dignard N M, et al. 感耦等离子体条件下陶瓷粉的球化. 见: Wu C K 主编. 第十三届国际等离子体化学会议论文集(III). 北京: 北京大学出版社, 1997
- [5] 戴遐明等. 等离子体喷雾热解中的粉末形成机制: 发动机用陶瓷材料. 北京: 科学出版社, 1993
- [6] 赵化侨. 等离子体化学与工艺. 合肥: 中国科技大学出版社, 1993
- [7] 杨海坤. 气相氢氧焰水解法超细二氧化钛. 第四届全国超微颗粒研讨会论文集, 1998

离子注入技术在纳米薄膜材料中的应用

曾 鹏 黄拿灿 胡社军

摘 要 概述了离子注入技术在纳米薄膜材料中的应用情况,其中包括纳米光学薄膜、超导薄膜、半导体薄膜、信息存储薄膜及超硬质薄膜。同时介绍了离子注入对材料的表面改性机制及技术发展趋势。

关键词 离子注入; 纳米薄膜; 表面改性

0 前 言

随着现代科学技术的进步,人们对材料的性能要求愈来愈高,各种新材料、新技术、新工艺及新设备不断涌现,纳米材料就是其中最热门的材料之一。目前在纳米材料的研究中,纳米薄膜是一个非常活跃的研究领域。纳米薄膜材料的纳米级晶粒或厚度、高浓度晶界及界面原子组态决定了其在力学、电学、磁学、热学和光学等方面具有独特的性能,并得到了广泛的应用。纳米薄膜是指尺寸在纳米量级的晶粒(或颗粒)构成的纳米晶粒薄膜以及每层厚度在纳米量级的纳米多层薄膜^[1]。日前,关于纳米薄膜的研究主要集中在对结构、功能性、制备方法与工艺和相关影响因素等方面,其中用离子注入技术使纳米薄膜改性的研究日趋见多。本文中主要就离子注入这一新技术对材料的表面改性机制、工艺特点和技术发展以及其在纳米薄膜材料中的应用等方面作一较全面的综述。

1 离子注入的改性机制

离子注入是将预先选择的元素送入离子源,经离化后再将正离子从离子源引出,经电场加速后以高的能量(通常为 20~500 keV)注入材料中的过程。离子注入到固体中的一般行为包括:注入时的表面原子的溅射效应;注入元素在材料中的浓度分布;注入过程中由于碰撞级联引发的晶格辐射损伤和原子位移;注入过程中的热效应和增强扩散等。例如一个带有 100 keV 能量的离子通常在其能量耗尽而停留之前,可进入数百到数千原子层(主要取决于离子质量数和基体材料)^[2]。由于多种机制的综合作用,导致了金属表面结构和性能的改变。离子注入具有以下的特点:

(1) 原则上周期表中的所有稳定元素都可以注入到任何基体材料表面,注入元素不必符合热力学平衡;

(2) 注入元素的种类、能量和剂量均可选择,注入过程和结果可以精确控制,易于获得注入元素所需的深度分布;

(3) 离子注入层相对于基材没有突变截面,不存在注入层剥落的问题;

(4) 注入温度接近常温且在真空进行, 能够保持工件的原有尺寸精度和表面粗糙度, 不影响待处理材料的整体性能, 故特别适于精密零部件的最后工艺;

(5) 尽管注入层深度不到 $1\text{ }\mu\text{m}$, 但能在上百倍于注入深度的范围内 (可达十几微米) 显示出改性作用。

2 离子注入技术的进展

离子注入技术在半导体材料中的应用已超过 30 年, 在半导体的掺杂和半导体元器件大规模和超大规模集成电路的研究开发中有过辉煌的历史。人们现已认识到离子注入技术在上述领域中取得成功的原因应归功于该技术的高度可靠性、生产可控性和重现性。今天, 离子注入技术已广泛用于半导体、金属、陶瓷、玻璃、聚合物、矿物、复合物、生物以及纳米材料等领域, 正在各行业中发挥着巨大的作用^[2-4]。由于各国的重视, 竞相投入人力物力进行研究, 十几年来离子注入技术发展很快, 主要体现在下面几个方面。

2.1 发展多离子注入技术和开发大束流离子注入机

尽管大多数离子注入仍用氮离子, 但趋势是朝更多元化的离子注入方向发展。研制出能有效地注入气体离子和金属离子的强流离子注入机一直是主要的发展方向。1982 年 Brown 等发明了金属蒸气真空弧离子源, 使得大面积、高效率的金属离子注入变得简单易行^[5]。80 年代末, 原苏联新西伯利亚科学院 Bugaev S P 等研制出一种大束流的气体-金属混合离子源, 称为 TITAN 离子源^[6]。该装置能同时或分别引出气体和金属离子束流, 进行多元离子注入。此装置一经问世便引起了人们的关注。目前国内大连理工大学国家三束重点实验室和广东工业大学表面工程实验室分别引进了该设备。图 1 为广东工业大学表面工程实验室新引进的 TITAN 离子注入机照片。利用该设备可进行许多新颖的研究^[7,8]。

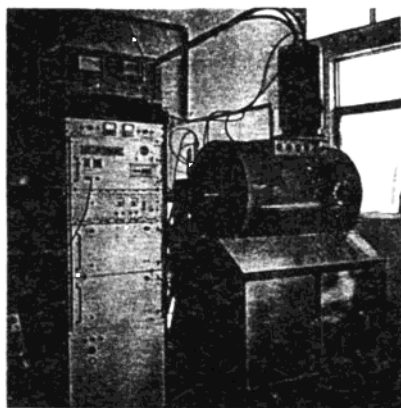


图 1 TITAN 离子注入机

2.2 等离子源离子注入技术 (PS II)

离子注入技术的缺点之一是存在视线过程问题。但采用等离子源离子注入 (PS II) 技术能够进行复杂形状的工模具和零件的注入^[9]。PS II 装置不是由离子源产生离子束射向分离靶室中的工件上, 而是离子源环绕工件, 使工件“浸泡”在等离子体中。这种离子注入显然是全方位的, 没有视线过程。近年来国内亦有学者开始这方面的研究工作^[10]。

2.3 离子束辅助沉积技术 (IBAD)

为了弥补离子注入层较浅这一弱点, 人们把离子注入与膜层沉积过程结合起来, 形成了离子束辅助沉积技术 (IBAD)^[11,12]。这种技术不仅可以提高离子注入的深度, 同时对沉积膜层与基体的结合力有明显提高, 且内应力很小。采用不同的轰击角度, 可明显