

文章编号: 1003-7837(2004)01-0076-04

纳米金属与合金材料的制备、特性与应用

刘霞

(广州市机电中等专业学校, 广东 广州 510435)

摘要: 纳米金属和合金材料是纳米材料学的重要组成部分, 本文着重介绍纳米金属与合金材料的制备方法、独特的物理机械性能、应用前景和发展趋势。

关键词: 纳米金属; 纳米合金; 制备; 应用

中图分类号: TG14 **文献标识码:** A

纳米金属和合金材料是纳米材料学的重要组成部分。自从1990年以来, 金属纳米技术的发展取得了惊人的进步, 可称得上是金属材料领域的“新一代工业革命”。纳米金属材料包括纳米金属粉末和纳米金属结构材料。纳米金属粉末是制备块体纳米金属和合金的基础材料, 它的研究开发时间较长, 技术较为成熟。当前及今后一段时间, 材料学家的工作重点是研究开发具有优异物理、化学和力学性能的块体纳米金属材料及其制备技术; 研究纳米金属材料奇异力学性能的起因及微观结构与性能的关系, 为纳米金属和合金材料的广泛应用奠定理论基础。本文着重介绍纳米金属与合金材料的制备方法、独特的物理机械性能、应用前景和发展趋势。

1 块体纳米金属与合金材料的制备方法

目前, 块体纳米金属和合金材料的制备分为“两步过程”和“一步过程”。“两步过程”是将预先制备的纳米金属或合金微粉压制成块体材料, 其中以惰性气体冷凝、原位加压法最具代表性。“一步过程”则是将外部能量引入或作用于母体材料, 使其产生相变或结构转变, 直接制备出块体纳米金属或合金材料, 如非晶晶化法、脉冲电流直接晶化法等。下面简要介

绍几种有代表性的制备方法。

1.1 惰性气体冷凝、原位加压法

1984年, 德国科学家 Gleiter^[1]等首次采用惰性气体蒸发制得6 nm的铁超微粒子, 并在超真空的条件下将其压制成纳米微晶块体。这是世界上获得的第一块纳米金属材料。后来他们用此方法成功地制备了Cu, Au, Pd等纳米金属块体。目前, 采用这种方法制备的块体纳米金属材料已达几十种, 如Al, Mg, Zn, Sn, Cr, Fe, Co, Ag, Cu, Mo, Pd, Ta, Ti等纳米块体。纳米合金可通过同时蒸发两种或数种金属而获得。

惰性气体冷凝、原位加压法的装置主要由蒸发源、液氮冷却的纳米微粉收集系统、刮落输运系统及原位加压成形(烧结)系统组成。其制备过程和原理是在高真空反应室中充入惰性气体, 把金属加热蒸发形成金属蒸气, 金属蒸气在惰性气体的作用下, 在冷却棒附近首先形成原子簇, 然后形成单个纳米微粒, 最后在冷却棒表面上积聚很多纳米金属微粒, 用刮板将金属粉从冷却棒上刮下即获得纳米金属粉。也可用刮板将冷却棒上的纳米微粒刮入漏斗并导入模具, 在 10^{-6} Pa高真空中, 加压系统以1~5 GPa的压力使纳米粉原位加压(烧结)成块。这种制备方法的优点是适用范围广, 纳米微粒表面洁净, 很少团聚成粗团聚体, 纳米金属块体纯度高。但缺点是工艺设备复杂、产量极低, 特别是用这种方法制备的纳米晶

收稿日期: 2003-12-29

作者简介: 刘霞(1968-), 女, 山东胶州人, 讲师, 本科。

体存在大量的微孔隙,这些微孔隙对纳米金属和合金材料结构性能的研究及某些性能的提高十分不利。

1.2 高能球磨法结合加压成块法

1990年,日本京都大学 Shingu 等人^[2]首先报道了用高能球磨法制得 Al-Fe 纳米合金材料,为制备纳米金属和合金材料找到了一条实用化的途径。

高能球磨法是利用球磨机的转动或振动使磨球对金属粉体进行强烈的撞击、研磨和搅拌,把金属或合金粉末粉碎为纳米级微粒的方法。如果将两种或两种以上的金属粉末同时放入球磨机的球磨罐中进行高能球磨,可获得组分和成分分布均匀的纳米合金粉末。采用热挤压、热静压等技术可将纳米金属或合金粉制成块体纳米材料。目前,用高能球磨法不仅可制备纳米晶纯金属(如 Fe, Nb, W, Zr, Co, Ru, Cr 等),而且可以制备纳米金属间化合物。金属间化合物是一类用途广泛的合金材料,其制备是比较困难的,尤其是纳米级的,但是利用高能球磨法已经获得 Fe-B, Si-C, Ni-Mo, Ni-Zr 等体系的纳米金属间化合物。不仅如此,利用高能球磨法还可将相图上几乎互不相溶的几种元素制成固溶体,这是用常规的熔炼方法根本无法实现的。近10年来用这种方法已经成功地制备多种纳米固溶体,如 Fe-Cu, Ag-Cu, Al-Fe, Cu-Ta, Cu-W 等,这些纳米固溶体的平均粒径为 10~20 nm^[3]。高能球磨法的优点是合金基体成分不受限制、成本低、产量大、工艺简单,特别是在难熔金属的合金化、非平衡相的生成及开发特殊用途的合金等方面显示出较强的活力,该法在国外已进入实用阶段。如美国 INCO 公司使用的球磨机直径 2 m、长 3 m,每次可处理约 1000 kg 粉体。高能球磨法的缺点是研磨过程中易产生杂质、污染、氧化及应力,很难得到洁净的纳米晶体界面。

1.3 金属丝电爆炸法^[4]

电爆炸法适合规模化生产高质量的纳米金属和合金微粉。俄罗斯在电爆炸法制备纳米金属微粉工艺技术方面有其独到之处,20多年前就开始采用金属丝电爆炸法制备纳米铝粉。该工艺采用的设备主要由高压工作电源、金属丝输送系统、电爆炸室、介质气体循环风机、三组微粉收集器及原位包装系统等组成。在电爆炸室内,金属原料丝两端加高电压,强电流流过金属丝使其熔断。金属丝熔断的瞬间产生强大的电弧,使金属丝气化,金属蒸气在惰性气体的作用下形成具有一定粒度分布的纳米金属粉。循环风机使介质气体在整个设备内实现循环,循环的

介质气体使瞬间产生的纳米金属粉迅速冷却,并分别在三个微粉收集装置内沉降下来。在原料耗尽后,将三个收集装置内的三种不同粒度的纳米金属微粉取出,并原位包装。从金属丝爆炸形成纳米粉到微粉的收集包装均在惰性气体环境下完成,有效地防止了纳米金属粉的氧化、潮解和自燃。

金属丝电爆炸法工艺已实现半自动化,金属丝连续送入装置,产量达到中等规模(5公斤/天)。可制备不同性能的纳米粉。任何金属丝均可作为电爆炸法的原料,包括贵金属、低熔点金属(Sn, Zn, In)、活泼金属(Al, Ti, Zr)、难熔金属(W, Ta)及其合金。

1.4 非晶晶化法^[5]

非晶晶化法是近年来发展极为迅速的一种新工艺。它是通过控制非晶态固体的晶化动力学过程,使晶化的产物为纳米尺寸的晶粒。它通常由制备非晶态固体和使其晶化两个过程组成。非晶态固体可通过熔体急冷、高速直流溅射、固态反应法等技术制备,最常用的是单辊或双辊旋淬法。由于以上方法只能获得非晶粉条带和丝等低维材料,因而还需采用热模压实、热挤压或高温高压烧结等方法制成块状^[6]。晶化通常采用等温退火方法,近年来还发展了分级退火、脉冲退火等方法。目前,利用该法已制备出 Ni, Fe, Co, Pd 基等多种合金系列的纳米晶体,也制备出金属间化合物,并已发展到实用阶段。中国科学院沈阳金属研究所的卢柯等人^[6]率先采用非晶晶化法成功地制备出纳米晶 Ni-P 合金条带。该法的特点是成本低、产量大、纳米晶体界面清洁致密且无微孔隙,晶体粒度易控制,有助于研究纳米晶的形成机理。其局限性在于依赖于非晶态固体,只适用于形成非晶能力较强的合金系。

2 纳米金属与合金材料的性能和应用

纳米材料具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和界面相关效应,这五种效应是纳米材料的基本特性,是纳米材料应用的理论基础。纳米材料呈现出许多常规材料不具备的奇特的性能,利用这些特性,既可以改造传统材料,也可以开发新的应用领域。

2.1 纳米金属粉的表面活性及应用^[7,8]

纳米金属颗粒粒径小、比表面积大、表面原子数多及表面原子配位不饱和导致大量的悬挂键和不饱和键等,使纳米微粒具有高的表面活性。纳米金属微粒的表面活性高,这使它具备了催化剂的基本条件。

如纳米铝粉最早应用于火箭推进剂、军工以及其他能源应用方面.在火箭用的固体燃料中添加约1%的纳米铝粉或镍粉,可使每克燃料的燃烧热增加1倍.如果将目前使用的微米级铝粉都改用纳米铝粉,不仅燃烧效率大为提高,而且可减小发动机尺寸,从而增大火箭的有效载质量.贵金属铂、铑、银、钯等纳米粒子作为催化剂已成功地应用到高分子高聚物的氢化反应上,纳米铑粒子在氢化反应中显示了极高的活性和良好的选择性,纳米铂粉是高效的氢化催化剂,纳米银粉可以作为乙烯氧化的催化剂.非贵金属纳米粒子催化剂主要有镍、铁、钴等,以纳米镍粉和纳米铜锌合金粉为主要成分制成的催化剂,其催化效率是传统镍催化剂的10倍.纳米铁粉、镍粉与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉混合后的轻烧结体可以代替贵金属作为汽车尾气的净化剂^[9].

2.2 纳米金属材料的磁性及其应用^[10]

纳米金属磁性材料具有与常规磁性材料不同的磁特性,主要表现为具有超顺磁性和高的矫顽力.当纳米颗粒尺寸高于超顺磁性临界尺寸且处于单畴状态时,通常表现出高的矫顽力.如粒径为15 nm的Ni微粒,具有超顺磁特性;粒径为16 nm的Fe微粒,在5.5 K时的矫顽力可达 1.27×10^5 A/m,室温下仍保持在 7.96×10^4 A/m,而常规铁的矫顽力为79.62 A/m,纳米Fe的矫顽力是常规铁块矫顽力的1000倍.纳米Fe-Co合金的矫顽力为 1.64×10^3 A/m.纳米磁性金属粉的这种奇异特性,可用于磁记录 and 磁性液体.磁性材料与信息化、自动化、机电一体化、国防等国民经济的方方面面紧密相关,磁记录材料至今仍是信息工业的主体.为了提高磁记录密度,磁记录介质中的磁性颗粒尺寸已由微米、亚微米向纳米过渡,磁盘记录密度现已超过10 Gb/in²,其中最主要的是应用了巨磁电阻效应读出磁头,而巨磁电阻效应是基于电子在磁性纳米结构中自旋相关的输运特性.

磁性液体^[11]最先应用于宇航工业,后应用于民用工业,这是十分典型的纳米磁性金属微粒的应用.它是由超顺磁性的纳米磁性微粒包覆了表面活性剂,然后弥散在基液中而形成的胶体体系.生成磁性液体时,要求强磁性颗粒的尺寸小于6 nm,以削弱磁偶极矩之间的静磁作用,保证强磁性颗粒能在基液中作无规则的热运动.目前美、英、日、俄等国都有磁性液体公司,磁性液体在旋转密封如磁盘驱动器的防尘密封、高真空旋转密封等,以及扬声器、阻尼器件、磁印刷、磁性分离等方面有广泛的应用前景.

2.3 纳米金属和合金的电学特性^[10,12]

常规金属和合金材料的一个最重要特性是导电,且电阻随温度升高而线性增加,即电阻温度系数为正值.而纳米金属和合金的电阻和电阻温度系数受颗粒尺寸的影响很大.Gleiter^[12]对用纳米金属Cu、Pb、Fe颗粒压成块体的电阻与温度的关系,电阻温度系数与颗粒尺寸的关系进行了系统地研究.结果表明,纳米金属和合金的电阻高于常规金属的,电阻温度系数受颗粒尺寸的影响很大.当粒径小于某一临界值时,纳米金属和合金就会失去金属的电学特征,具有非金属的特点:电阻温度系数为负值,电阻与温度的关系为非线性.如常规的银是良导体,当尺寸减小到10~15 nm时,纳米银粒子的电阻突然升高,电阻温度系数变为负值.

2.4 纳米金属粉在冶金工业中的应用^[7]

由于纳米金属粉的颗粒小、表面能高、表面原子近邻配位不全,所以纳米粒子熔化时所需增加的内能较小,纳米金属的熔点较普通金属的熔点低.如金的熔点是1063℃,而纳米金粉的熔点只有330℃,降低近700℃;银的熔点由块状金属银的960℃降为纳米银的100℃.纳米金属熔点的降低不仅使低温烧结制备合金成为现实,还可使互不相溶的金属冶炼成合金,对粉末冶金工业具有一定的吸引力.如按化学计量配制纳米铝粉和无定形硼,并压成小块,加热到550℃点燃,合成了二硼化铝.通常工业铝粉合成二硼化铝要求温度高于1000℃,并保温较长时间.将含70%的纳米铜粉和工业锌粉的混料压成小块,在氩气中于200℃点燃,产生放热后,导致自身的快速加热,制成黄铜.同样,通过点燃纳米金属粉末的混合物也可合成Al-Ni, Al-Fe, Al-W, Al-Mo等中间合金.

2.5 纳米金属和合金材料在航空航天领域的应用^[13]

纳米金属和合金材料的硬度要比传统的粗晶材料高3~5倍.如纳米Co-WC的硬度比普通Co-WC提高1倍以上,且韧性和耐磨性均显著提高;纳米M50钢的硬度是普通M50钢的2.3倍.试验发现,由6 nm的铁晶体压制的纳米铁材料,其强度较普通钢铁的提高12倍,硬度提高2~3个数量级.利用纳米铁材料,可以制成高强度高韧的特殊钢材.纳米铜或纳米钯的块体材料的硬度比常规材料高50倍,屈服强度也提高了12倍.用纳米金属间化合物弥散补强的新型铝合金和镁合金将大幅度提高材料的强度,减小飞行器的质量,从而提高飞行器的速度与性能.

3 结 语

纳米金属材料的制备方法现还不完善, 纳米金属材料的应用也处于起步阶段. 纳米金属材料的推广应用关键在于块体材料的制备, 而块体金属纳米材料制备技术发展的主要目标是工艺简单, 产量大, 适用范围宽, 能获得界面清洁、无微孔隙的大尺寸纳米材料. 直接晶化法是纳米晶制备技术的发展趋势. 随着纳米科学技术的发展, 纳米金属材料的制备技术将会有飞速的进步, 纳米金属材料也将会得到更加广泛的应用.

参考文献:

- [1] Birringer R, Gleiter H, Klein H P, *et al.* Nanocrystalline structures and approach to new materials[J]. *Physics Letter*, 1984, 102A(8): 365 - 370.
- [2] Huang B, Tokizane N, Ishihara K N, *et al.* Amorphization of Al - Fe alloys formed by ball milling and repeated rolling[J]. *Journal of Non - Crystalline Solids*, 1990, 117 - 118(2): 688 - 691.
- [3] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 167.
- [4] 瓦列里, 杨晓英, 郭小平, 等. 纳米金属微粉的制备及应用[A]. 全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集: 下卷[C]. 北京: 中国材料研究学会, 2001. 54 - 57.
- [5] 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 194 - 195.
- [6] Lu K, Wei W D, Wang J T. Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni - P alloy [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, 124: 2319 - 2323.
- [7] 江治, 李疏芬. 纳米金属粉的制备及特性[J]. *固体火箭技术*, 2001, 124(4): 41 - 45.
- [8] 高红旭, 赵风起, 陈沛. 固体推进剂采用的纳米材料的制备方法[J]. *飞行导弹*, 2003, (9): 58 - 61.
- [9] 古宏晨, 徐华蕊. 纳米材料研究在我国的进展[J]. *化工进展*, 1999, (4): 5 - 8.
- [10] 刘薇薇, 仵海东. 纳米金属材料研究进展[J]. *热加工工艺*, 2001, (3): 55 - 58.
- [11] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 493 - 496.
- [12] Gleiter H. Nanocrystalline materials[J]. *Progress in Materials Science*, 1989, 33(4): 223 - 315.
- [13] 江炎烂, 张金春, 王杰, 等. 纳米材料的性能与应用—金属及其合金[J]. *兵器材料科学与工程*, 2001, 124(6): 64 - 68.

Preparation, characteristics and applications of nano-metals and alloys

LIU Xia

(Guangzhou Electro-machinery Secondary School, Guangzhou 510435, China)

Abstract: Nano-metals and alloys are an important part of nano-materials. This paper emphasizes the preparation, unique physical and mechanical properties as well as the application prospect for nano-metals and alloys.

Key words: nano metal; nano alloy; preparation; application