

# 机械球磨法制备纳米材料的研究进展\*

刘 银<sup>1</sup> 王 静<sup>1</sup> 张明旭<sup>1</sup> 秦晓英<sup>2</sup>

(1 安徽理工大学材料科学与工程系, 淮南 232001; 2 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

**摘要** 综述了机械球磨法制备纳米结构材料及其性能研究的最新研究进展。

**关键词** 机械球磨法 纳米材料 制备 性能

## Research and Development of Mechanical Attrition Method in Nanostructural Materials

LIU Yin<sup>1</sup> WANG Jing<sup>1</sup> ZHANG Mingxu<sup>1</sup> QIN Xiaoying<sup>2</sup>

(1 Dept. of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001;

2 Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

**Abstract** Recent progress in research on the synthesis and property characterization of nanostructural materials prepared by mechanical attrition is reviewed.

**Key words** mechanical attrition method, nanostructural materials, synthesis, properties

### 0 引言

自 1984 年德国科学家 H. Gleiter 等首次用惰性气体凝聚法成功地制备具有清洁表面的铁纳米微粒以来, 纳米材料和技术引起了世界各国科学工作者的浓厚兴趣, 十多年来, 纳米材料的制备、性能和应用等各方面的研究, 都取得了丰硕的成果<sup>[1]</sup>。目前, 各种技术被用来制备纳米材料, 如惰性气体凝聚法、电弧蒸发法、电沉积法、溅射法、激光高温烧结法、化学反应法<sup>[2~7]</sup>。球磨法或机械合金化法(MA)作为制备方法之一<sup>[8]</sup>, 因其可以合成常规方法难以获得的高熔点金属及合金材料, 且工艺简单、成本低、效率高(一次可获得公斤量级产品), 以及适合工业化生产而被广泛研究。本文回顾了近年来球磨法制备纳米材料及其结构和性能研究的最新进展。

### 1 结构性能

用外部机械力的作用, 即通过研磨球、研磨罐和颗粒的频繁碰撞, 颗粒在球磨过程中被反复地挤压、变形、断裂、焊合<sup>[9]</sup>。随着球磨过程的延续, 颗粒表面的缺陷密度增加, 晶粒逐渐细化, 这种外部注入的机械力化学能与颗粒的尺寸、形貌及微观结构密切相关<sup>[10,11]</sup>。

#### 1.1 晶粒大小、形貌、比表面积

用 X 射线衍射仪(XRD)研究晶粒大小与球磨时间的关系, 结果表明 X 射线衍射谱随时间明显宽化, 其根本原因就是晶粒的精细化, 根据 Scherrer 公式, 可以计算得到平均晶粒尺寸的大小; 同时, 直接用电镜(TEM、HRTEM、SEM)对单个晶粒(颗粒)观察, 晶粒尺寸与 Scherrer 公式计算结果是相一致的, 形貌上呈非规则的空心球状、椭圆状、片状、针状或长柱状, 晶粒间存在大量的小角度晶界, 这些晶粒尺寸与结构的变化与球磨机制

密不可分。

图 1 为氧化铝的晶粒尺寸和比表面积与球磨时间的关系: 在球磨开始的几分钟内, 晶粒尺寸快速减小到纳米量级, 进一步球磨, 晶粒尺寸变化不大(平均晶粒尺寸  $d \sim 30\text{nm}$ ), 比表面积增大, 但当球磨时间过长时, 粒径反而有所增大, 这是由于晶粒细小到一定程度, 其表面效应能显著增大, 过度球磨造成晶粒团聚加剧所致<sup>[12]</sup>。

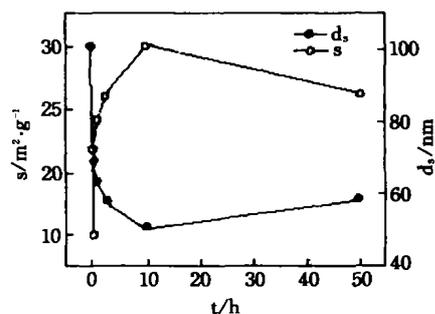


图 1 氧化铝比表面积和晶粒大小随球磨时间的变化<sup>[12]</sup>

刘银等用机械-化学法成功地合成了软磁  $\gamma$ -NiFe 纳米合金 (10~30nm), 研究其制备过程发现, 球磨注入颗粒的机械力化学能不仅与晶粒的结构性能密切相关, 而且一定程度上促进了 NiFe 合金的成核生长速度。如图 2 所示, 在低速球磨和低温  $\text{H}_2$  还原时 (250r/min、 $\leq 500^\circ\text{C}$ ), 纳米 NiFe 合金晶粒尺寸为  $d \sim 20\text{nm}$ , 且  $\gamma$ -NiFe 中还包含少量未合金化的  $\alpha$ -Fe; 反之, 纳米 NiFe 充分合金化, 晶粒快速生长, 这个结果可能归因于不同转速下颗粒产生的新生界面及其缺陷的密度有所不同。这些新生界面和晶界, 在 NiFe 合金的成核生长中, 为  $\alpha$ -Fe 扩散提供了通道, 加快了 NiFe 合金化的过程<sup>[13]</sup>。

\* 安徽理工大学引进人才基金(2002YB10) 刘银:男, 硕士

Tel: 0554-6668647 E-mail: yinliu@aust.edu.cn

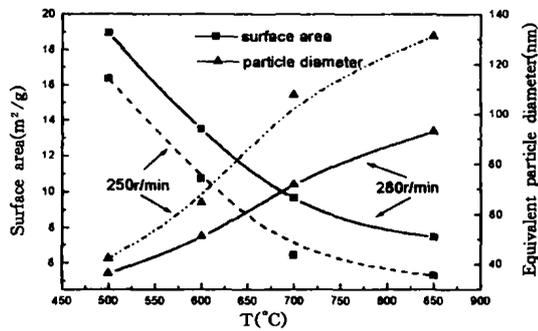


图2 不同球磨条件下, 纳米 NiFe 合金比表面积和平均颗粒尺寸与氢气还原温度的关系<sup>[13]</sup>

## 1.2 晶格常数

在纳米材料中, 由于尺寸效应, 晶格通常会收缩或膨胀<sup>[1]</sup>。图3是纳米氧化铝晶体点阵常数随时间的变化关系<sup>[12]</sup>, 由图3可知, 球磨氧化铝的点阵常数  $a$  值随时间而增大, 20h 后达到饱和值, 而点阵常数  $c$  值则变化不大, 显然球磨纳米氧化铝是一个体积膨胀的过程。而对于机械合金化的固溶体合金, 固溶体保留了溶剂金属晶体结构, 但晶格常数同时要受到溶质金属原子半径大小的影响, 通常由于空位缺陷的存在会使晶格常数减小。

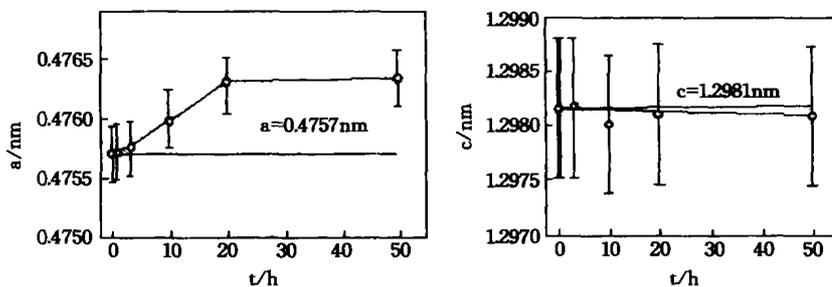


图3 氧化铝点阵常数随球磨时间的变化<sup>[12]</sup>

## 2 热力学性能和力学性能

### 2.1 比热、热焓和有效温度系数

与普通材料相比较, 晶粒的尺寸达到纳米量级时, 表面的原子和晶界就占有相当大的比例, 界面原子分布比较混乱, 因而材料的比热和热焓比普通材料的大<sup>[18]</sup>。Frecht 研究球磨纳米 Ru 的热力学性能发现, 纳米 Ru 的热焓可达 10kJ/mol (32h), 比热  $C_p$  也增大了 15%<sup>[19]</sup>。同时, 对氧化铝球磨的有效温度系数(如图4所示)计算得到, 其有效温度系数在球磨初期迅速增大, 球磨 15h 后达到稳定值。大量实验结果表明, 无论是软性的金属还是脆性的氧化物, 球磨过程注入颗粒的机械能聚积在原子的表面层、晶界和位错结构中, 这种机械活化能对材料热力学性能(比热、热焓、熔点等)产生较大影响。

### 2.2 相变温度

在球磨中, 注入颗粒的机械能造成了晶体微观结构的畸变和晶粒原子尺度应变, 在局部的位置还会出现高温和高压, 晶粒被活化, 诱导促进一些物理化学变化的发生(固相反应、晶型转变等), 这些早已被一些研究者报道<sup>[14~17]</sup>。Martin 等对多晶氧化

铝球磨发现, 球磨 120min, 在 970°C 时, 低温相  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始向高温稳定相  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变, 相变温度比其它方法制备的氧化铝的(1220°C)降低了 200~300°C。

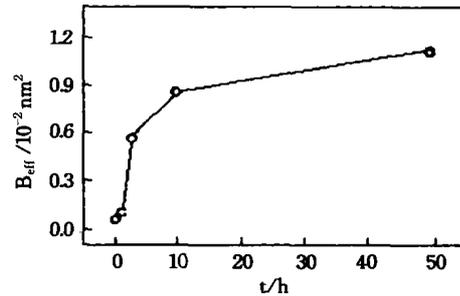


图4 氧化铝有效温度系数随球磨时间的变化<sup>[12]</sup>

### 2.3 化学活性

化学活性是材料化学或物理-化学性能的一个重要指数, 从某种意义上讲, 化学活性决定了物质的可反应性(溶解性、烧结性等)。由于研磨介质对颗粒和颗粒间的反复冲击, 颗粒表面化学键被打断, 产生大量不饱和化学键、自由离子和电子等, 晶体内能增大, 同时颗粒内部微裂纹迅速扩展使其尖端温度和压力升高, 提高了原子的活性, 加快了原子的扩散迁移速度, 一定程度上促进了扩散反应和组织均匀化<sup>[20]</sup>。另一方面, 纳米量级晶粒的比表面积和表面能会数量级地增大, 如纳米 Cu 粒径从 100nm → 1nm 时, 其比表面积分别为 6.6m<sup>2</sup>/g 和 660m<sup>2</sup>/g, 比表面能分别为 5.9 × 10<sup>2</sup>J/mol 和 5.9 × 10<sup>4</sup>J/mol<sup>[1]</sup>, 如此大的比表面积和表面能与纳米材料的尺寸效应、表面效应是分不开的。刘新宽等对球磨氧化铝的溶解活化能进行了研究, 在稀盐酸中, 纳米氧化铝比原始氧化铝的溶解度增大, 溶解速度加快, 根据溶解曲线可知, 溶解活化能由 18kJ/mol 减小为 4kJ/mol<sup>[12]</sup>。因此, 要深入认识纳米材料晶粒尺寸与性能的关系, 还有待于进一步系统的实验研究和理论探索。

### 2.4 力学性能

普通多晶材料强度(硬度)  $\sigma$  随晶粒尺寸  $d$  变化, 通常服从 Hall-Petch 关系  $\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ , 式中  $\sigma_0$  为强度常数,  $K$  为正常数。随晶粒尺寸减小, 材料的强度(或硬度)按  $d^{-1/2}$  关系线性变化增大。显然, 按上述公式可推断出纳米材料的强度远远高于普通多晶材料的强度, 如通过等静压成型的球磨纳米 NiFe 合金 (10~30nm), 其硬度可达 4234MPa, 是普通多晶 NiFe 合金 (290MPa) 的 14 倍, 这可能归因于 NiFe 纳米晶粒尺寸已接近点阵中的位错间距, 晶粒内可容纳少量(甚至没有)位错, 因而位错运动受到抑制, 不再主导变形过程。另一方面, 等静压成型提高了纳米 NiFe 合金的致密性, 减少了微观的缺陷, 宏观力学性能才能得到显著改善提高。

近年许多研究也发现, 即使对于同组分的单质及合金材料, 不同文献给出的力学性能结果也不尽相同, 甚至观察到反 Hall-Petch 关系(随晶粒减小, 材料硬度降低, 即  $K$  值由正变负)。这是因为除了晶粒大小外, 强度的影响因素有许多<sup>[21, 22]</sup>: ①材料

的应力状态和微观结构(界面结构、微观应变);②样品的致密度;③材料的相组成、成分分布及其它微观结构参量的改变;④样品的表面状态;⑤单质纳米材料与纳米合金及其化合物变形机制的差异性。

### 3 分散与污染问题

纳米粒子粒径小,比表面积大,表面能高,极易形成团聚的大颗粒,使得难以发挥其独特作用,尤其对纳米复合材料制备,这是一个复杂且难度很大的工艺过程。纳米粒子分散的目的就是将纳米团聚体分离成单个纳米粒子或者为数不多的小团聚体,目前对纳米粒子的分散主要从物理分散和化学分散两方面着手<sup>[23]</sup>。(1)物理分散:①超声分散即利用超声波空化产生的高温、高压或强冲击波和微射流作用,可大幅度地弱化纳米粒子的表面作用和静电作用,有效地防止纳米粒子团聚而使之充分分散。②机械搅拌分散。(2)化学分散:①化学改性分散即通过化学反应赋予纳米粒子表面一定的有机化合物薄膜,可以提高纳米粒子在有机基质中的分散性。②分散剂分散。大多数纳米粒子的分散过程,实际上是物理和化学分散的结果。随着对纳米粒子表面结构的认识,以及纳米材料在制造过程中进行的物理或化学表面改性的发展,纳米粒子的团聚将有望得到解决。

纳米材料球磨制备过程中,研磨介质(研磨球、罐)的污染问题<sup>[24]</sup>,尤其是高速球磨,研磨球及研磨罐造成组分偏差和物相污染较为明显,目前还没有十分有效的解决方法。因此,在球磨制备工艺中,研磨介质与内衬材料应尽可能采用硬质耐磨材料或可烧失的树脂材料,专罐专用,添加有机研磨助剂,提高球磨效率并降低污染程度。

## 4 纳米材料制备

### 4.1 纳米晶材料

球磨法是一种较为实用的方法,其工艺简单,产量大(每次达公斤量级)。目前已成功地制备 Fe、Fe-Ni、Cu-Ni、Cu-Zn、Ni-Al、Fe-Al<sup>[25~29]</sup>等纳米晶材料。秦晓英等在软磁纳米  $\gamma$ -NiFe 合金的机械化学制备过程中发现, $\gamma$ -NiFe 合金晶粒达到纳米量级(10~30nm),其粒子近似单磁畴分布。磁性参数测定表明,纳米 NiFe 合金的矫顽力比粗晶材料的高得多。这可能与单磁畴状态晶粒具有较高的矫顽力有关。纳米 Cu、Pd 和 Fe 等样品的力学性能实验测试表明,其强度、硬度、延展性和韧性等都得到不同程度的改善。

### 4.2 纳米准晶材料

准晶材料在基础研究和应用方面前景十分广阔,研究表明,用常规方法制备准晶材料,工艺较复杂且有很大的局限性。比较而言,采用球磨法则简单可行。目前用球磨法已分别对 Mg-Zn-Al、Mg-Cu-Al、Al-Cu-Mn 合金合成了二十面体准晶,并制备出 Al-Y-Ni-Co、Al-Mn-Ce/Fe 等其它准晶材料<sup>[30]</sup>。

### 4.3 纳米陶瓷和复合材料

纳米陶瓷是解决陶瓷脆性的战略途径,因其优异的力学、电学、光学等性能而成为材料研究的热点之一。通常采用化学方法(溶胶-凝胶法、共沉淀法)、物理方法(惰性气体凝聚法、电弧蒸发法)来获得陶瓷纳米粉体,不仅工艺复杂、效率低,而且品种

少、成本高。采用球磨法则可以合成较难制备的氧化物、碳化物、硅化物、氮化物等纳米陶瓷和复合材料。如金属或合金在氮气气氛中球磨反应可得到 Ti-N、Zr-N、Al-N、Si-N<sup>[31]</sup>等纳米氮化物陶瓷,也可制备几纳米的四方-ZrO<sub>2</sub><sup>[32]</sup>和钙钛矿型 BaTiO<sub>3</sub> 铁电陶瓷材料<sup>[33]</sup>。

另一方面,球磨法广泛用于纳米复合材料前驱体的制备。Niihara 等采用球磨热压烧结制备了 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVC、Fe<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>、Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[34~39]</sup>等复合材料。由于纳米第二相粒子的添加,一方面促进了结构的精细化,由于坯体中的微裂纹在纳米第二相粒子附近偏转、桥联以及拔出效应,明显改善提高了材料的断裂韧性和强度。另一方面添加磁性纳米 Ni-Co 合金使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷具有较高的磁机械偶合系数<sup>[40]</sup>,氧化铝结构陶瓷出现了新的电磁功能和应用前景。

### 4.4 其它

除上述纳米材料的制备以外,据文献<sup>[41,42]</sup>报道,球磨制备磁性材料、超导材料、超饱和固溶体材料、热电材料、半导体合金、硅酸盐矿物,也取得了很好的效果。

总之,随着球磨制备工艺的日益完善及纳米材料产业化进程,球磨法作为一种重要的纳米材料制备方法,将进一步发挥其工艺简单,低成本,高效率的优势,在纳米材料制备和应用领域拥有自己的一席之地。

致谢:本工作得到中国科学院“百人计划”特别经费部分资助,作者在此表示衷心感谢。

### 参考文献

- 1 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京:科学出版社,2001
- 2 Birringer R, Gleiter H, Klein H P. Phys Lett A, 1984, 102: 356
- 3 Inoue A. Mater Sci Eng, 1994, A179/A180: 57
- 4 Hughes R O, Smith S D, Pande C S, et al. Scripta Metall, 1986, 20: 93
- 5 Li Z G, Smith D J. Appl Phys Lett, 1989, 55: 919
- 6 Lu K, Wei W D, Wang J T. Scripta Metall Mater, 1995, 24: 2319
- 7 Kear B H, Strutt P R. NanoStruc Mater, 1995, 6: 227
- 8 Koch C C. NanoStruc Mater, 1993, 2: 109
- 9 Suryanarayana C. Int Mater Rev, 1995, 2: 44
- 10 Ban T, Okada K, Hayashi T. J Mater Sci, 1992, 27: 465
- 11 陆厚根. 粉体工程导论. 上海:同济大学出版社, 1993
- 12 刘新宽, 马明亮, 等. 材料科学与工程, 2000, (2): 41
- 13 刘银, 秦晓英, 张明旭. 材料研究学报, 2003, (1): 19
- 14 Zielinski P A, Schulz R, et al. J Mat Res, 1993, 8: 2985
- 15 Tonejc A, Stubicar M, et al. J Mater Sci Lett, 1994, 13: 519
- 16 Tonejc A, Kosanovic C, Stubicar M, et al. J Alloy Comp, 1994, L1-L3: 204
- 17 Martin L Panchula, Jackie Y Ying. NanoStruc Mater, 1997, 1-8: 161

(下转第 29 页)

- 123
- 14 Lehmann J. An Experimental Study of the Interactions between Liquid Steel and MgO Tundish Refractory. *Advances in Refractories for the Metallurgical Industries I*, Proceedings, 1998. 15
- 15 Souland H, et al. Interactions Mechanisms Between MgO-C and Al-killed Steels. *Proceedings of UNITECR' 99 Berlin, Germany*, 1999. 301
- 16 Okumaya G, Yamagushi K. Effect of Slag Composition on the Kinetics of Formation of  $Al_2O_3$ -MgO Inclusions in Aluminum Killed Ferrite Stainless Steel. *ISIJ International*, 2000, 40(2): 121
- 17 Wilson D J, Barbad J. Desulfurization, Deoxidation and Sulfide Shape Controlled with Nickel-Magnesium. *Electric Furnace. Proceedings*, 1995. 196
- 18 Pötschke J M. Reaction Between MgO-C Bricks and Steel Melts. *Proceedings of UNITECR' 99, Berlin, Germany*, 1999. 166
- 19 张文杰, 李楠. 碳复合耐火材料. 北京: 科学出版社, 1990
- 20 Helge J. Steel Fiber-Reinforced MgO-C Bricks. *Steel Proceedings of UNITER' 01, Cancun, Mexico*, 2001. 301
- 21 Li Z A, Nemati A. Comparison of Ferro-Silicon and Silicon Anti-Oxidants in MgO-C Refractory. *Steel Proceedings of UNITER' 01, Cancun, Mexico*, 2001. 381
- 22 Yamagushi A. Control of Oxidation-Reduction in MgO-C Refractories. *Taikabutsu Overseas*, 1984, (1): 32
- 23 Rezaie A L. Wear of MgO-C Refractories in Ebt Type Furnaces Experienced at Iranian mobarakeh Steel Plant. *Steel Proceedings of UNITER' 01, Cancun, Mexico*, 2001. 1
- 24 李楠, 魏耀武. 氧化镁浇注料中纯铝酸钙水泥含量与钢液总氧含量的关系. *耐火材料*, 2002, (2): 57
- 25 Li N, Wei Y W. Effects of Microsilica in MgO Based Castables on Oxygen Content of Iron. *Steel Proceedings of UNITER' 01, Cancun, Mexico*, 2001. 311
- 26 Bannenberg N. Demands on Refractory Material and Steel and Their Influence on Steel Cleanliness. *37<sup>th</sup> International Colloquium on Refractories, Aachen*, 1994. 17
- 27 Boher M, Lehmann J, et al. Physico-chemical Study of Reaction Between MgO Refractory and Liquid Steel. *Proceedings of the 15<sup>th</sup> Conference of the Ceramic European Society, Lersa*, 1997. 301
- 28 Förster E, et al. Deoxidation and Desulphurisation by Blowing of Calcium Compounds into Molten Steel and Its Effect on the Mechanical Properties of Neav Plates. *Stahl und Eisen*, 1974, 94: 474
- 29 Hauck F. Interactions between Refractories and Metals in High Temperature Process. *Advance in Transport Process in Metallurgical Systems, Elsevier Sci Publishers*, 1992. 113
- 30 Wei Y W, Li N. Desulfurization and Dephosphorization of Molten Iron in Basic Refractories. *Interceram*, 2002, 51(3): 200
- 31 Lin W. Research on Reaction between Molten Steel and Refractories and Development of Corrosion-Resistant Submerged Entry Nozzle. *Steel Proceedings of UNITER' 01, Cancun, Mexico*, 2001. 343
- 32 Oh D K. Comparison of Network Layer Formation Behavior between  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -C Continuous Casting Nozzle and Molten Steels with the Change of Al and Ti Content. *Steel Proceedings of UNITER' 01, Cancun, Mexico*, 2001. 383
- (责任编辑 张汉民)
- 
- (上接第 22 页)
- 18 Hellstern E, Fecht H J, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1989, 65: 305
- 19 Fecht H J. *NanoStruc Mater*, 1995, 6: 33
- 20 贺文雄, 李小强, 胡连喜, 等. *材料科学与工艺*, 2000, (4): 26
- 21 Nieman G W, Weertman J R, Siegel R W. *J Mater Res*, 1991, 6: 1012
- 22 卢柯, 卢磊. *金属学报*, 2000, (8): 785
- 23 徐国财, 马家举, 邢宏龙. *中国科学基金*, 2001, (2): 109
- 24 Koch C C. *NanoStruc Mater*, 1997, 9: 13
- 25 Bonetti E; Del Bianco L, Pasquini L, et al. *NanoStruc Mater*, 1998, 10: 741
- 26 Lee J S. *NanoStruc Mater*, 1997, 1-8: 153
- 27 Qin X Y, Kim J G, Lee J S. *NanoStruc Mater*, 1999, 11: 259
- 28 Pabi S K, Joardar J, Manna I, et al. *NanoStruc Mater*, 1997, 9: 149
- 29 Morris-Munoz M A. *Scripta Mater*, 2001, 44: 689
- 30 Chin J. *Mater Sci Forum*, 1999, 49: 312
- 31 Calka A. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 1568
- 32 Dodd A C. *Scripta Mater*, 2001, 44: 689
- 33 吴其胜, 高树军, 张少明, 等. *无机材料学报*, 2002, (4): 719
- 34 Kim Y D. *Scripta Mater*, 2001, 44: 293
- 35 Guichard J L. *J Mater Sci*, 1997, 32: 4513
- 36 Sekino T. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80: 1139
- 37 陈春霞, 钱思明, 宫峰飞, 等. *材料研究学报*, 2000, (3): 332
- 38 Wang S C, Wei C J. *NanoStruc Mater*, 1998, 10: 983
- 39 Xiong C S, Yu K N, Xiong Y H. *NanoStruc Mater*, 1999, 11: 477
- 40 Oh Sung-Tag, Mutsuo S, Niihara K. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81: 3013
- 41 Lopez R M, Lenoir B, Dauscher A, et al. *Scripta Mater*, 1997, 37: 219
- 42 Lee W, et al. *Scripta Mater*, 2001, 44: 97
- (责任编辑 张汉民)