金属毫微粉的制备

朱 勇 张鸿飞 沈 辉 李宗全 水嘉鹏 吴希俊

（中国科学院固体物理研究所，合肥）

关键词 毫微粉、真空蒸发法、惰性气体凝聚法、粒度分布、热稳定性

超微粒子由于其本身具有的特殊性能及其在新材料合成、催化和微波吸收等方面的重要应用，近年来在国内外越来越引起重视并开展了广泛研究. 按照粒度，超微粒子大体可分为两类：粒度为微米级的粒子目前被称为微粉（微晶），一般使用超声雾化技术制备；为了区别于微粉，我们将粒度为 1—100nm 的超微粒子称为毫微粉或毫微粒子. 由于其粒度比微粉更小，粒子本身具有量子尺寸效应[1,2]，而且在催化、新材料合成和微波吸收等方面的应用比微粉具有更为优越的性能. 例如由粒度为 1—10nm 级的毫微粉在保持清洁表面的条件下压制而成的新材料，这种新材料称为毫微晶材料或纳米多晶材料——具有优良的力学、电学、热学和磁学性能[3,4]. 粒度为 5—6nm 的粒子构成的固体材料中，有近半数原子位于晶界（或界面）上，结构上表现为长程无序和短程无序[5]. 因此，这种新型材料的结构与性能与目前已知的较大晶粒度的多晶材料及非晶材料不同. 目前制备毫微粉最有效的方法为惰性气体凝聚法，首先由日本 Kimoto 等人提出[6]. 本文报道了在真空和惰性气体环境中制备金属毫微粉的技术以及粒子的粒度分布和热稳定性的初步研究结果.

毫微粉制备使用自行设计的装置如图 1 所示，其原理与 Kimoto 等人[6]使用的方法相同. 将纯金属试样放在钨舟上加热，使其蒸发. 在真空度高于 133.332×10^{-6}Pa 的条件下，经

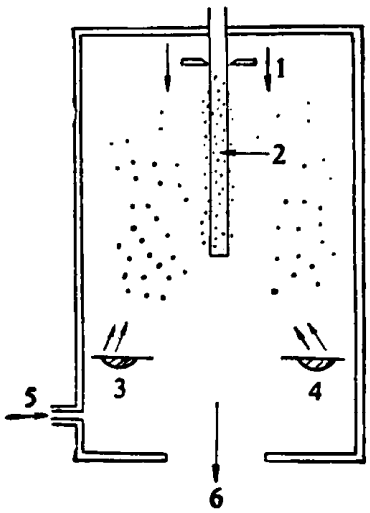

图 1 装置示意图
1.刮板； 2.液氮； 3、4.蒸发舟；
5.惰性气体入口； 6.真空机组



图 2 真空蒸发法制备的毫微粉铝的形貌（×100000）

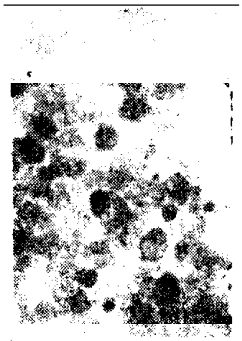

图 3 充氩至1333.32Pa时，惰性气体凝聚法制备的毫微粉铝的形貌（×100000）

本文 1988 年 11 月 9 日收到

蒸发后的金属毫微粉冷凝在接收器上(接收器保持室温或用液氮冷却)，将其收集即得到粒度为5—50nm的金属毫微粉．为了获得能在电镜中观察晶粒大小的样品，用涂有火棉胶的载玻片接收;对于要在电镜中原位加热的样品,用氯化钠晶体做衬底材料接收．在真空环境中，得到了七种金属毫微粉．用 JEOL-200CX 透射电子显微镜放大 10 万倍进行观察，其结构和平均粒度如下：面心立方：Ni 5nm，Al 10nm，Cu 25nm；体心立方：Cr 5nm，Fe 25nm；立方密堆：Mg 50nm；金刚石结构：Mn 50nm．在真空环境中的毫微粉大多呈多面体形．图2给出在真空环境中制备毫微粉铝的形貌．用惰性气体凝聚法制备毫微粉时，在装置中通入氩气．在充氩至 1333.32Pa 的条件下,所得到的毫微粉铝的形貌示于图 3．结果表明,氩气压力越小,所得到的毫微粉的粒度越小．对较小粒度的毫微粉铝,我们测量了其粒度分布，得出粒子直径D的自然对数，与晶粒小于该直径的粒子数所占测量总数的百分比x的自然对数成线性关系．

电镜结果表明,真空蒸发制备的毫微粉排列比较紧密、整齐,大多为多面体形;而用惰性气体凝聚法制备的毫微粉排列比较混乱、疏松，大多呈球形或卵形．这说明了这两种方法形成毫微粉的过程不同：前者在高真空环境中进行,原料在加热钨舟中蒸发后呈烟雾状,与惰性气体环境中相比较，粒子运动的平均自由程较长．毫微粒子在到达接收器前与其它粒子碰撞几率较小，主要依靠本身相互之间的碰撞或达到接收器后才开始结晶长大并形成排列整齐的多面体粒子．而只有对熔点很低的金属，在蒸发量非常少的情况下，才有可能得到球形晶粒，例如金属锡的毫微粒子．用惰性气体凝聚法制备毫微粉,由于真空室内充满了惰性气体，原料加热蒸发后也呈烟雾状，由于粒子与惰性气体分子碰撞，平均自由程很小，粒子的能量迅速减小，粒子在碰撞过程中结晶长大．由于接收器的温度接近液氮温度而且在蒸发过程中几乎不会升高,所以,晶粒到达接收器后位置、形状将保持不变．蒸发后的大多数粒子将形成表面能最小的球形．

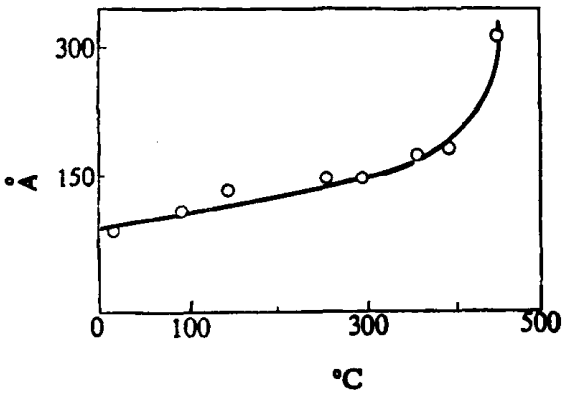

图 4 毫微粉铝在透射电镜中原位加热时，平均粒度随温度变化的曲线

为了研究毫微粉的热稳定性，将真空蒸发法制得的金属铝毫微粉在 JEOL-200CX 透射电镜中从室温至 450℃ 原位加热，观察到其粒度随温度升高而长大．图 4 给出毫微粉铝的粒度随温度的变化曲线．当温度由室温升高至 400℃，毫微粉粒度增大较慢；升温至 400℃ 以上,粒度迅速增大．

参 考 文 献

[1] Kubo, R., *J. Phys. Soc. Jap.*, 17(1962), 975.

[2] Halperin, W. P., *Rev. Mod. Phys.*, 58(1986), 533.

[3] Gleiter, H. and Marguardt, P., *Z. Metallk.*, 75(1984), 263.

[4] Birringer, R., Herr, U. and Gleiter, H., *Trans. Jap. Inst. Met. Suppl.*, 27(1986), 43.

[5] Zhu, X., Birringer, R., Herr, U. and Gleiter, H., *Phys. Rev.*, B35(1987), 9085.

[6] Kimoto, K., Kamiya, Y., Nonoyama, M. and Uyeda, R., *Jap. J. Appl. Phys.*, 2(1963), 702.