

纳米 $\text{CeO}_2/\text{Zn-4.5\%Al}$ 复合材料的高能超声制备及其力学性能

周衡志, 李子全, 陈建康, 胡孝昀

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 设计一套高能超声搅拌装置, 并在氩气氛围保护下, 通过对纳米 CeO_2 进行预处理及控制工艺参数, 用该装置制备了 CeO_2 质量分数分别为 1%~6% 的纳米 $\text{CeO}_2/\text{Zn-4.5\%Al}$ 复合材料。用 SEM 观察颗粒的分散情况, 测试材料的室温拉伸性能。结果表明: 所设计的装置结构合理、超声作用效果佳; 纳米 CeO_2 可以单粒分散入基体合金中; 随着 CeO_2 质量分数的增加, 复合材料的抗拉强度和弹性模量明显高于基体合金, 伸长率则降低; 复合材料的断裂机制为脆性断裂。

关键词: 金属基纳米复合材料; 纳米 CeO_2 ; 高能超声搅拌法; 力学性能

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Preparation and mechanical properties of nano- $\text{CeO}_2/\text{Zn-4.5\%Al}$ composite materials by high-power ultrasonic technology

ZHOU Heng-zhi, LI Zi-quan, CHEN Jian-kang, HU Xiao-yun

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: A suit of high-power ultrasonic stirring device was designed to prepare nano- $\text{CeO}_2/\text{Zn-4.5\%Al}$ composites with mass fraction from 1% to 6% through pretreating the reinforcement nano- CeO_2 particulates and controlling proper process parameters. Reinforcement distribution was observed by SEM and tensile properties of the composites were tested at room temperature. The results show that the designed device has reasonable structure and well high-ultrasonic effect, and the nano- CeO_2 can be homogeneously mono-dispersed in the matrix. Compared with the matrix alloy, the tensile strength and elastic modulus of the composites increase obviously with the increment of mass fraction of particles, while the elongation decreases. The tensile fracture also shows that the damage mechanism of composites is brittle fracture.

Key words: metal matrix nanocomposites; nano- CeO_2 ; high-power ultrasonic stirring technology; mechanical property

稀土改性锌基合金表现出优异的理化和力学性能, 正成为材料科学领域内的研究热点^[1-2]。研究表明, 纳米 CeO_2 的加入能显著提高 Zn-Al 热镀层合金的耐腐蚀性^[3-7]。目前报道的制备纳米 $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合材料的方法主要有高能球磨法和机械搅拌铸造法^[8-10], 纳米粉体很难均匀分散在合金中。与之相比, 应用声空化和声流效应的高能超声搅拌法^[11-14]能有效改善

小粒径颗粒/熔体间的润湿性以及颗粒在基体中的分散性, 对基体组织还具有除气、除渣作用^[15], 并具备高能、高效和高速的特点, 是一种较为理想的制备金属基纳米复合材料(MMNC)方法^[16-17]。

但是, 该法制备 MMNC 尚处于实验阶段, 主要困难在于: 1) 纳米微粒在使用前就易团聚, 进入金属基体液后的分散困难大; 2) 变幅杆形成的能量场不均

匀; 3) 超声变幅杆端部易受应力腐蚀、高温腐蚀及空化腐蚀, 既影响超声装置的正常使用, 又污染了基体合金的成分, 甚至产生不利于材料性能的化合物; 4) 基体熔液表层氧化膜阻碍纳米增强相与金属液体间的浸润。

本文作者针对上述问题, 首先开展纳米颗粒的表面预处理工艺研究, 以改善其团聚状态; 然后, 设计了一套高能超声搅拌装置, 并在氩气保护下采用高能超声搅拌法制备不同质量分数的纳米 $\text{CeO}_{2\text{p}}/\text{Zn-4.5\%Al}$ 复合材料, 以提高基体合金的耐蚀和力学性能, 并对其结构、颗粒分散性及室温拉伸性能进行表征。

1 实验

1.1 高能超声搅拌装置的设计

装置主要包括超声发生器、变幅杆施振器(带有循环冷却水系统)和加热保温装置, 其结构如图 1 所示。熔体的加热保温由电阻加热炉、热电偶和控温仪自动完成, 并采用氩气保护; 换能器和变幅杆的上下移动由手柄摇动完成; 变幅杆的施振方式采用直接浸入熔体的垂直振动方式, 变幅杆小端尺寸略小于坩埚, 保证作用能量场均匀, 提高超声搅拌质量; 超声发生器的功率在 0~1 000 W 连续可调, 超声频率则由 NFC-1000C-1 型多功能计数器测得。

超声变幅杆的主要作用是位移放大和聚能。当面

积系数 N 相同时, 阶梯形变幅杆的放大系数最大, 其次是悬链线形、指数形, 最小是圆锥形, 而且阶梯形变幅杆的输入阻抗变化较小。因此, 考虑到功率超声处理的负载为液体, 研究采用阶梯形变幅杆, 可以满足振幅尽可能放大的要求^[18]。图 1 中设计的变幅杆大端面至小端面的直径依次 90、50、39 和 16 mm。

1.2 复合材料样品的制备

纳米颗粒的预处理是制备 MMNC 不可缺的环节之一。实验中, 将 400 mL 丙酮和 10 mL 表面活性剂 A 的混合溶液超声搅拌 5 min, 使其混合均匀, 将平均粒径 20 nm 的 CeO_2 粉末烘干后慢慢加入混合液中, 超声作用约 1 h, 静置沉淀, 倒去上层清液后将剩余物置于烘箱中于 80 °C 通风烘干, 碾碎后立即加到合金液表面。

设计了 CeO_2 质量分数为 1%~6% 的 6 个复合材料组分, 经优化的工艺参数为: 高能超声功率 1 kW、频率 24.3 kHz、屏极电流 1 A, 将量化的纳米颗粒加到熔融的基体合金液中, 作用 5 min 后倒入不锈钢模具中, 水淬, 取样检测。

图 2 所示是制备复合材料的流程图。

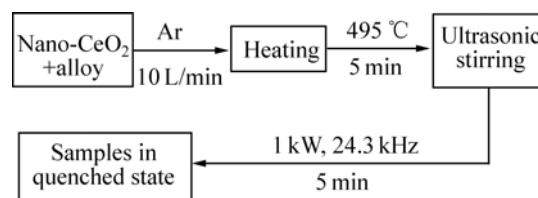


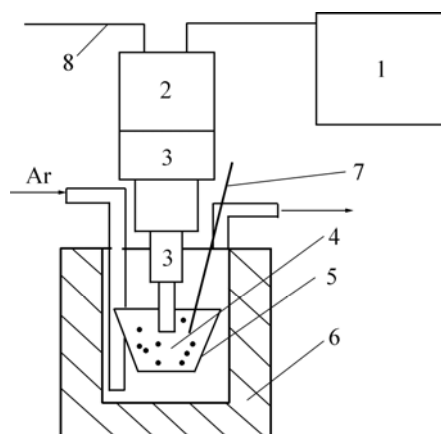
图 2 复合材料制备工艺流程

Fig.2 Fabrication process of MMNC

1.3 样品结构分析及性能检测方法

选择 CeO_2 质量分数为 6% 的复合材料样品, 抛光后在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上分析物相, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, 加速电压为 30 kV, 角度误差为 $\pm 0.01^\circ$; 在 FEI-Sirion 型场发射扫描电镜上观察纳米增强颗粒在基体中的分散性, 加速电压为 20.0 kV。

按照 GB 6397—1986, 用线切割机从待测复合材料样品上切取厚度为 1 mm、宽度为 10 mm、标距长度为 15 mm 的系列板状拉伸试样, 然后在 WD-10A 型电子万能实验机上测试其室温拉伸性能, 拉伸参数为: 速度 1 mm/s、温度 25 °C, 并在扫描电镜下观察其断口形貌。



1—Ultrasonic power supply; 2—Ultrasonic transducer; 3—Waveguide; 4—Melts+particulates; 5—Crucible; 6—Resistance furnace; 7—Thermocouple; 8—Water-cooling pipe

图 1 高能超声搅拌装置

Fig.1 Schematic diagram of MMNC fabricating device

2 结果与讨论

2.1 超声参数

1) 变幅杆入射波振幅

振幅放大系数 $M_p = (90/16)^2 = 25$, 初始超声振幅为 $2\ \mu\text{m}$, 入射波振幅为 $A_\lambda = 4 \times M_p = 100\ \mu\text{m}$ 。

2) 熔体中变幅杆端面的振幅

超声波由钛制变幅杆进入基体合金溶液时, 变幅杆端面的振幅和入射波的振幅满足下式:

$$A_r / A_\lambda = 2Z_1 / (Z_1 + Z_2) \quad (1)$$

式中 495 °C 时, 钛制超声变幅杆的特征阻抗 $Z_1 = 1.88 \times 10^7\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 熔体特征阻抗 $Z_2 = 1/64 \times 10^7\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

所以

$$A_r = 106.82\ \mu\text{m}$$

3) 熔体中变幅杆端面的声强

声波垂直入射条件下的声强透射系数 α 为:

$$\alpha = I_t / I_\lambda = 4Z_1 Z_2 / (Z_1 + Z_2)^2 \quad (2)$$

式中 I_t 为透射波声强; I_λ 为入射波声强, 其值在超声功率 1 kW、屏极电流 1 A 时为 $1.31 \times 10^6\ \text{W}/\text{m}^2$ 。由此, 495 °C 时熔体中的超声声强为

$$I = I_t = 1.30 \times 10^6\ \text{W}/\text{m}^2$$

熔体中的声压幅值 p_A 和声强 I 的关系为:

$$p_A = (2\rho C_2 I)^{1/2} \quad (3)$$

式中 熔体密度 $\rho = 6.7 \times 10^3\ \text{kg}/\text{m}^3$; 声速 $C_2 = 3\ 300\ \text{m}/\text{s}$ 。因此, $p_A = 7.58\ \text{MPa}$ 。

计算的结果和实际的使用证明设计的超声搅拌装置结构合理、阻抗匹配, 超声作用效果佳。

2.2 复合材料的物相

图 3 所示为复合材料样品的 XRD 谱。XRD 分析结果表明, 在复合材料中主要存在 $\eta(\text{Zn})$ 和 $\alpha(\text{Al})$ 相, 另外还有少量 CeO_2 颗粒以及氧化物 (ZnO 、 Al_2O_3) 存在。纯 CeO_2 粉的主要特征线 ($2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 47.5^\circ, 56.5^\circ$) 在图 3 中 MMNC 的谱线上都有相对应的衍射峰。这说明复合材料中存在有纳米 CeO_2 粒子, 但由于其相对含量低, 所以衍射峰强度与基体相比显得略低。

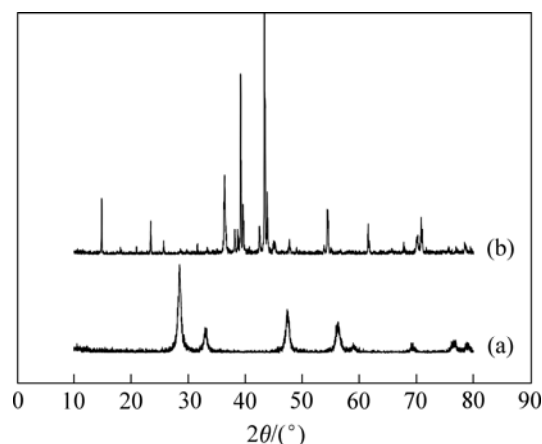


图 3 纯 CeO_2 粉和 $\text{CeO}_2/\text{Zn-4.5\%Al}$ 复合材料的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of pure CeO_2 and $\text{CeO}_2/\text{Zn-4.5\%Al}$: (a) Pure CeO_2 ; (b) MMNC

2.3 复合材料中增强颗粒的分散性

实验中发现, 当 CeO_2 质量分数逐渐增加时, 熔液的粘度骤然增加, 高质量分数的样品很难制备。图 4(a)所示是颗粒含量为 6% 的复合材料水冷样的 SEM 图, 其中的纳米 CeO_2 增强粒子经过了预处理。从中可以看出, 复合材料基体中较均匀地分散着 20 nm 左右的颗粒, 且微粒呈单粒状分散; 而图 4(c)所示是选择不经预处理的 CeO_2 颗粒作为增强相制备的复合材料的断口 SEM 图。从图中可以明显地看出: 虽然在高能超声作用下, 部分纳米微粒不经预处理可以直接进入基体合金中, 但其中的 CeO_2 被基体液表面氧化皮包裹, 分散性很差, 大都呈团聚态, 这将严重影响复合材料的各种性能, 无法起增强作用。由此可见, 经过有效的预处理工艺, 在高能超声的作用下颗粒可以进入基体合金中, 并且分散较均匀。图 4(b)所示是图 4(a)中十字交叉微区的能谱图。O 元素的摩尔分数为 59.61%, 约为 Ce 元素摩尔分数 27.38% 的 2 倍, 与 CeO_2 结构式的摩尔比相同, 没有过多的 O 出现, 说明采用 Ar 保护措施是有效的, 复合材料中的氧化现象不明显。

2.4 合金及复合材料的室温拉伸性能

2.4.1 抗拉强度

图 5 所示是 $\text{CeO}_2/\text{Zn-4.5\%Al}$ 复合材料的室温拉伸性能与 CeO_2 质量分数 (w_j) 的关系曲线。

由图 5(a)可知, 由于纳米颗粒在基体中的弥散分布起到了强化作用, 复合材料的抗拉强度 σ_b 明显高于

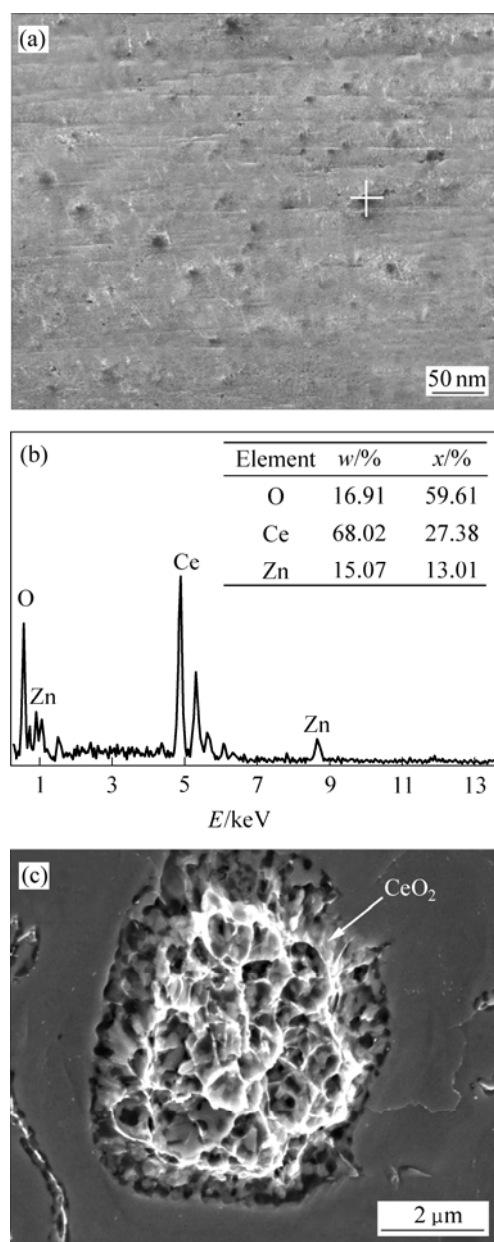


图4 复合材料 SEM 图

Fig.4 SEM morphologies of MMNC: (a) Nano-CeO₂ pretreated before fabrication; (b) EDS results of crossing zone in Fig.4(a); (c) Nano-CeO₂ untreated before fabrication

基体合金的。当 $w_f < 3\%$ 时, σ_b 随 w_f 增加而急剧上升, 当 $w_f = 3\%$ 时 σ_b 提高到 229.9 MPa, 较基体合金的 196.0 MPa 提高了 17.3%; 当 $w_f > 3\%$ 后, 复合材料的 σ_b 略有平缓的下降, 保持在 225 MPa 左右。其主要原因一方面是由于超细颗粒的加入引起了复合材料在液态时的粘度急剧变大, 不易排出其中吸附的气体, 在拉伸试样中形成微小的孔洞, 使材料的 σ_b 降低; 另一方面, 当增强体颗粒的 w_f 达到一定数量后, 在基体中易形成内部结构疏松的脆性团聚体(见图 6)。当复合材料受力

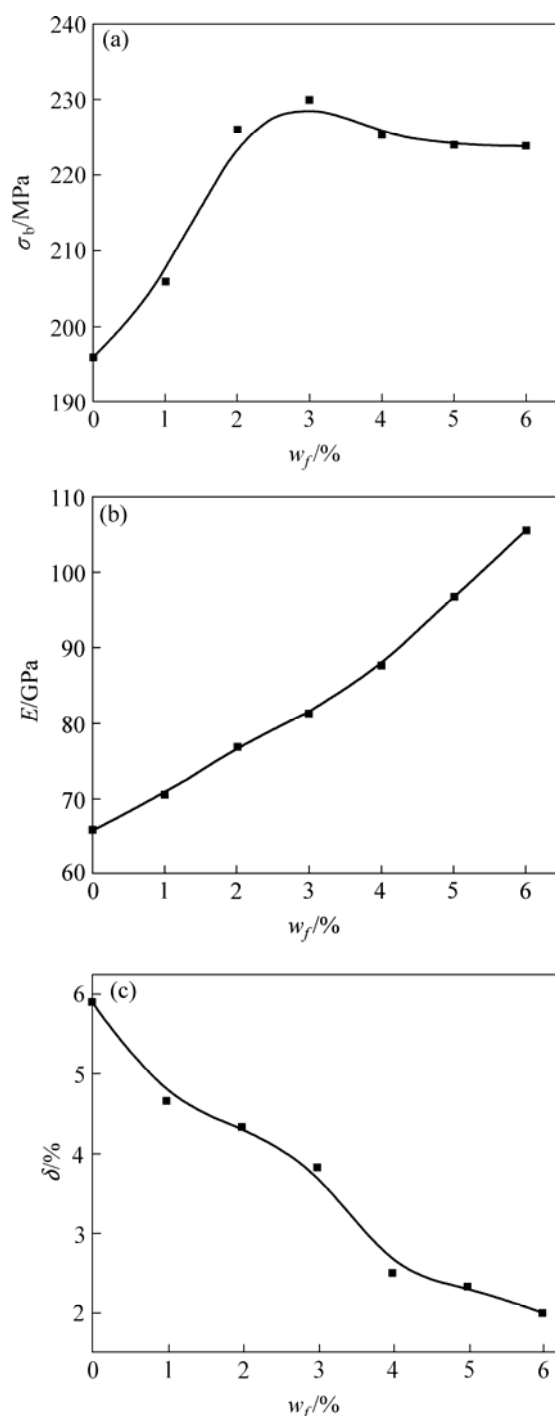
图5 纳米 CeO_{2p}/Zn-4.5%Al 拉伸性能与 CeO₂ 含量的关系

Fig.5 Relationships between tensile properties of CeO_{2p}/Zn-4.5%Al and mass fraction of nano-CeO₂: (a) Curve of σ_b — w_f ; (b) Curve of E — w_f ; (c) Curve of δ — w_f

时, 外力就会由基体通过结合良好的界面传递给这些团聚体, 并使之率先开裂, 形成裂纹源, 引起材料过早断裂, 结果使复合材料的 σ_b 下降。

2.4.2 弹性模量

材料的弹性模量 E 是组织结构不敏感参数, 复合

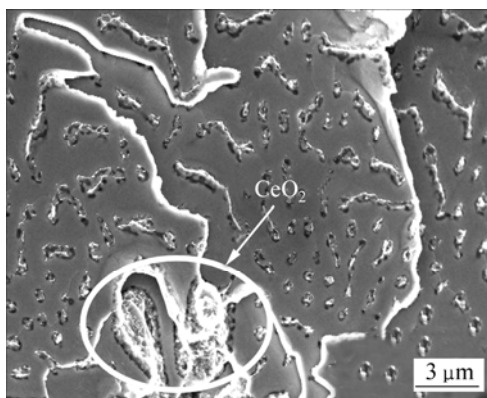


图 6 复合材料断口形貌

Fig.6 SEM fractograph of MMNC

材料的 E 基本符合混合定律, 等于各组分 E 按其含量的加和。如图 5(b)所示, 复合材料的 E 与纳米 CeO_2 的质量分数 w_f 呈线性关系, 随着 w_f 的增加而逐渐线性增大, 当 $w_f=6\%$ 时 E 达到峰值 105.5 GPa, 比基体合金的 65.8 GPa 提高了 60.3%。

2.4.3 伸长率

图 5(c)所示是复合材料的伸长率 δ 随 CeO_2 w_f 变化的曲线。由图可见, δ 随着 w_f 的增加而降低。基体 Zn-4.5%Al 合金的塑性较差, 其 δ 为 5.9%。当复合材料受到拉伸时, 分布在基体中的大量硬脆 $\eta(\text{Zn})$ 相(密排六方结构)极易发生脆性断裂, 见图 6 中的白亮点。当 w_f 从 1% 增加到 6% 时, 复合材料的 δ 逐渐降低, 直至最低的 2.0%。这是因为在体积分数较高时, 纳米 CeO_2 易偏聚在复合材料中^[17], 在拉伸时易导致材料发生脆性断裂, 断口形貌如图 6 所示。从图中的解理台阶也可以判断复合材料的断裂机制为脆性断裂。

3 结论

1) 设计的高能超声搅拌装置结构合理、阻抗匹配, 熔体中变幅杆端面的振幅达到了 53.41 μm , 声强为 $1.30 \times 10^6 \text{ W/m}^2$, 声压幅值为 7.58 MPa。

2) 在熔液温度为 495 $^\circ\text{C}$, 功率为 1 kW、频率为 24.3 kHz 的超声作用条件下, 纳米 CeO_2 经有效预处理后, 可以呈单粒均匀分散在基体合金中; 并且通氧气保护能够减少空气的卷入, 有效地降低金属的氧化。

3) 与基体合金相比, 纳米 $\text{CeO}_2/\text{Zn-4.5\%Al}$ 复合材料的抗拉强度和弹性模量明显增高, 伸长率降低。随着纳米 CeO_2 质量分数的增加, 抗拉强度先急剧上升后平缓波动, 弹性模量线性增大, 而伸长率则逐渐

下降。复合材料的断裂机制为脆性断裂。

REFERENCES

- [1] 孟宪玲, 杨化滨, 王军红, 周作祥. 稀土氧化物对二次锌电极性能的影响[J]. 电化学, 2005, 11(1): 58-61.
MENG Xian-ling, YANG Hua-bin, WANG Jun-hong, ZHOU Zuo-xiang. Influence of Rare earth oxide on the performance of secondary zinc electrodes[J]. Electrochemistry, 2005, 11(1): 58-61.
- [2] 李亚国, 朱奕庆, 薛涛, 刘海林, 李平. 铈对 ZN4-1 锌合金性能和微观组织的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(4): 373-376.
LI Ya-guo, ZHU Yi-qing, XUE Tao, LIU Hai-lin, LI Ping. Effect of cerium on mechanical properties and morphology of ZN4-1 alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(4): 373-376.
- [3] ZHANG X Y, WANG T W, JIANG W Q, WU D, LIU L, DUAN A H. Preparation and Characterization of three-dimensionally ordered crystalline macroporous CeO_2 [J]. Chinese Chemical Letters, 2005, 16(8): 1109-1112.
- [4] 朱兆武, 龙志奇, 崔大立, 张顺利, 张国成. 超细 CeO_2 粉体的制备及其紫外线吸收性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 435-440.
ZHU Zhao-wu, LONG Zhi-qi, CUI Da-li, ZHANG Shun-li, ZHANG Guo-cheng. Preparation of ultra-fine particle-sized CeO_2 powder and its UV absorbance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 435-440.
- [5] 郭广生, 李铎, 王志华, 顾福博, 郭洪猷. 激光蒸发法制备氧化铈纳米粒子[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(6): 928-931.
GUO Guang-sheng, LI Duo, WANG Zhi-hua, GU Fu-bo, GUO Hong-you. Preparation of CeO_2 superfine powder by laser heating gas-evaporation method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(6): 928-931.
- [6] 骆心怡, 何建平, 朱正吼, 李顺林, 卢翔. 纳米氧化铈颗粒对电沉积锌层耐腐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2003, 36(1): 1-4.
LUO Xin-yi, HE Jian-ping, ZHU Zheng-hou, LI Shun-lin, LU Xiang. Effect of ceria nanoparticles on corrosion resistance of electrodeposited zinc coating[J]. Materials Protection, 2003, 36(1): 1-4.
- [7] 何建平, 骆心怡, 李顺林. 纳米氧化铈微粒对锌镀层结构和耐蚀性能的影响[J]. 稀土, 2003, 24(1): 24-27.
HE Jian-ping, LUO Xin-yi, LI Shun-lin. Effect of CeO_2 nanoparticle on structure and properties of zinc electrodeposition[J]. Chinese Rare Earths, 2003, 24(1): 24-27.
- [8] LUO X Y, HE J P, LI S L. CeO_2/Zn nanocomposite coating by electrodeposition[J]. Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2002, 19(2): 161-165.
- [9] 周衡志, 李子全, 杨继年. 纳米 $\text{CeO}_2/\text{Galfan}$ 复合材料的制备

- 工艺[J]. 南京航空航天大学学报, 2005, 35(5): 603-606.
- ZHOU Heng-zhi, LI Zi-quan, YANG Ji-nian. Fabrication process of nano-CeO₂ particulates/Galfan composites[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2005, 35(5): 603-606.
- [10] 王武孝, 袁 森. 铸造法制备颗粒增强金属基复合材料的研究进展[J]. 铸造技术, 2001, 2: 42-45.
- WANG Wu-xiao, YUAN Sen. Research and development of fabrication PRMMC by casting process[J]. Foundry Technology, 2001, 2: 42-45.
- [11] LAN J, YANG Y, LI X C. Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, A386: 284-290.
- [12] SHI Gui-xia, LIU Zhen-gang, HAO Xiao-peng, et al. Preparation of GaP/RhB nanocomposite by ultrasonic irradiation[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2003, 6(4): 349-351.
- [13] 潘 蕾, 陈 锋, 吴申庆. 高能超声作用下 SiC_p/ZA27 复合材料的制备及性能[J]. 铸造, 2003, 52(4): 235-238.
- PAN Lei, CHEN Feng, WU Shen-qing. Preparation of SiC_p/ZA27 composites using high-intensity ultrasound and their properties[J]. Foundry, 2003, 52(4): 235-238.
- [14] 马立群, 陈 锋, 舒光冀. 用高能超声法制备微细颗粒增强金属基复合材料[J]. 材料研究学报, 1995, 9(4): 373-375.
- MA Li-qun, CHEN Feng, SHU Guang-ji. Preparation of fine particulate metal-matrix composites by high intensity ultrasound[J]. Chinese Journal of Material Research, 1995, 9(4): 373-375.
- [15] 陈 锋, 何德坪, 舒光冀. 振动干扰频谱对凝固组织形态的影响[J]. 东南大学学报, 1994, 24(4): 45-50.
- CHEN Feng, HE De-ping, SHU Guang-ji. Influence of frequency spectrum of vibrational disturbances on solidification morphologies[J]. Journal of Southeast University, 1994, 24(4): 45-50.
- [16] 龚荣洲, 沈 翔, 张 磊, 张 凌. 金属基纳米复合材料的研究现状和展望[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 572-578.
- GONG Rong-zhou, SHEN Xiang, ZHANG Lei, ZHANG Ling. Status and expectation of research on metal matrix nanocomposites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 572-578.
- [17] 贺春林, 刘常升, 孙旭东, 才庆魁. 纳米 SiC 颗粒增强铝基复合材料的拉伸性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(6): 554-557.
- HE Chun-lin, LIU Chang-sheng, SUN Xu-dong, CAI Qing-kui. Tensile properties of SiC nanoparticle reinforced pure aluminum matrix composites[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2005, 26(6): 554-557.
- [18] 林仲茂. 超声变幅杆的原理和设计[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- LIN Zhong-mao. The principle and design of ultrasonic transformer[M]. Beijing: Science Press, 1987.

(编辑 何学锋)