

文章编号: 1004-0609(2003)05-1107-05

纳米银块体材料的制备及其结构表征^①

周 辉¹, 高愈尊¹, 金孝刚², 陈 宏²

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 中国科学院 流体物理研究所 冲击波物理与爆轰物理实验室, 绵阳 621900)

摘 要: 采用超高压冲击波将纳米银粉固结为具有纳米结构的致密块体材料。采用 X 射线衍射和透射电子显微镜研究了试样的显微结构。不同冲击波压力(2.98~6.65 GPa)下压制的试样的晶粒尺寸在 50~120 nm 之间。试样中除了纳米颗粒界面熔化并互相连接形成的纳米晶粒外, 还出现{111}孪晶结构, 而每一片孪晶又由许多小的纳米晶粒组成。孪晶和位错运动是纳米银在超高压冲击波作用下形变的两个重要特征。

关键词: 纳米银块体; 超高压冲击波; 显微结构

中图分类号: TB 383; O 766

文献标识码: A

为了获得纳米块体材料, 常采用低温热压的办法, 但长时间加热可能导致显微组织粗化并会影响材料的化学均匀性^[1, 2]。采用爆炸成型技术可以避免长时间加热过程^[3~5], 粉末试样烧结产生冶金结合所需的高温产生在极短的时间内, 而在这样短的时间内可能不足以引起热诱导的显微结构的变化, 因此可用此法制备纳米晶材料。采用这种方法制备纳米晶材料的过程是: 在一个高振幅的应力波传播过程中, 纳米粉末的表面层熔化并互相致密地联结起来形成块状纳米晶材料^[6~8]。

本文作者通过对不同静压力下压制出的具有不同密度的纳米粉压块, 施以各种条件的超高压冲击波, 压制成块体材料, 研究其组织和结构的变化。

1 实验

采用超高压冲击波法制备纳米银块体材料, 所用原料是纯度为 99.8% (质量分数)、平均粒度为 50 nm 的银粉。先用模具将纳米银粉压制成 d 13 mm $\times$ 2 mm 的预压试样。冲击波试验在轻气炮 (Flyer projector) 中进行。3 个预压试样所受的冲击波速率和压力分别如表 1 所示。

用 MATSUZAWA 显微硬度计来测定显微硬度, 负荷 1 N。用 Philip X 射线衍射仪和 JEM-2000FX 透射电子显微镜 (TEM) 研究试样的显微结构。采用离子减薄仪制备透射电镜试样。

表 1 制备试样时的冲击波速率和压力

Table 1 Shock wave rate and pressure of samples

Sample No.	Shock wave rate/(m·s ⁻¹)	Pressure/GPa
1	255	2.98
2	350	4.97
3	445	6.65

2 实验结果

试样在冲击波压制成型前后的密度变化如表 2 所示。表 2 中的数据表明, 纳米银粉经超高压冲击波压制后可以达到较高的相对密度。试样的显微硬度如表 3 所示。

表 2 冲击波压制前后试样的密度

Table 2 Density of samples before and after being pressed by shock wave

Sample No.	Initial density/(g·cm ⁻³)	Pressed density/(g·cm ⁻³)	Relative density/%
1	5.50	9.8	93
2	6.97	9.9	94
3	7.89	9.7	92

表 3 试样的显微硬度

Table 3 Microhardness of samples

Sample No.	Microhardness/MPa
1	137
2	128
3	49
4*	22

* 预压密度为 9.0 g/cm³ 的纳米银粉压块在马弗炉中 500 ℃下烧结 2 h。

① 收稿日期: 2002-11-04; 修订日期: 2003-01-15

作者简介: 周 辉 (1970-), 女, 高级工程师, 硕士。

通讯联系人: 周 辉, 电话: 010-62014488-5155; E-mail: zhouhui70@sina.com

试样 1 和 2 的(111) 晶面 X 射线衍射谱分别如图 1 和 2 所示, 其衍射峰的半高宽分别为 0.3176° 和 0.3168° 。3 号试样衍射峰的半高宽为 0.2794° 。扣除仪器宽化后用近似函数计算出对应于 1、2 和 3 号试样的晶粒度分别 65、70 和 120 nm。可以看出随着压力增加, 晶粒尺寸变大, 这可能是由于压力过大时试样过热而发生晶粒长大引起的。

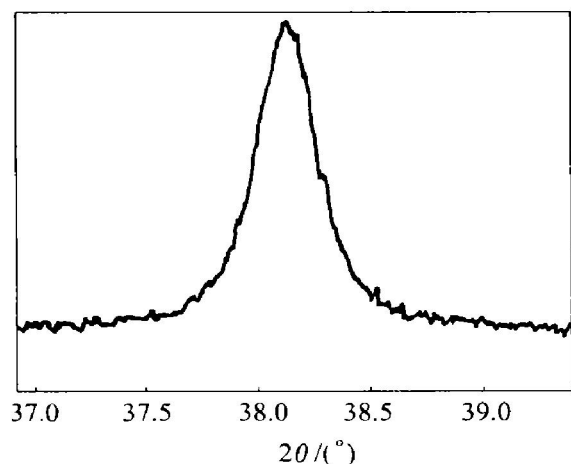


图 1 试样 1 的(111) 晶面 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD spectrum of (111) plane of sample 1

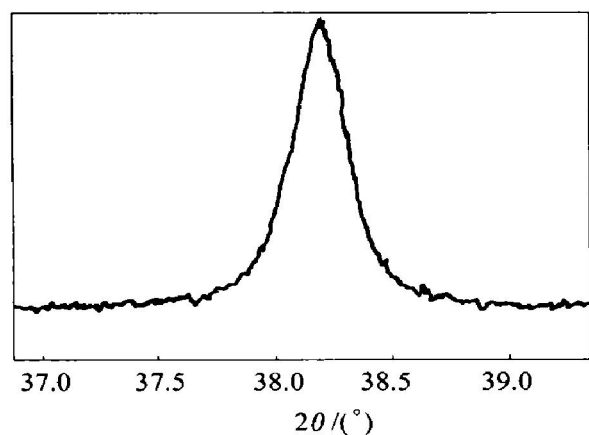


图 2 试样 2 的(111) 晶面 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD spectrum of (111) plane of sample 2

采用透射电子显微镜进一步观察纳米晶的形态和分布, 发现试样中出现两种类型的显微组织。一部分区域内为互相联结的纳米晶粒, 另一部分区域中出现孪晶, 而每一片孪晶中都有许多小的纳米晶粒。这两种组织交混在一起, 且纳米晶较多, 孪晶较少。1 号试样的 TEM 形貌如图 3 和 4 所示, 图 3 所示的组织中只有纳米晶, 而图 4 所示的组织为孪晶。孪晶片的宽度为 10~ 50 nm, 每一片孪晶中都充满了小的纳米晶, 电镜试样台倾转时这些小晶块边界的衬度无变化, 这说明它们是晶界而不是位错。图 3 所示纳米晶对应的电子衍射花样如图 5 所示。



图 3 1 号试样中粒晶的 TEM 形貌

Fig. 3 TEM image of nanograins in sample 1



图 4 1 号试样中孪晶的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM image of twins in sample 1

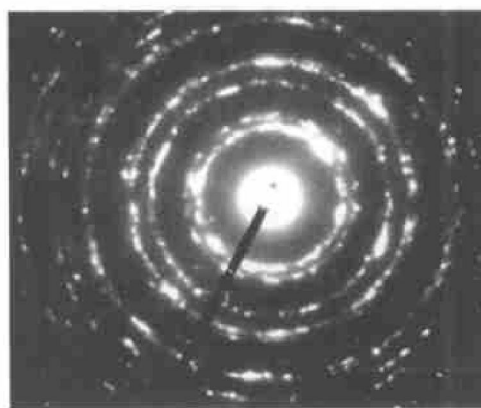


图 5 1 号试样中纳米晶的电子衍射花样

Fig. 5 Electron diffraction pattern of nanocrystalline in sample 1

2 号试样的 TEM 形貌如图 6 和 7 所示, 图 6 中只有纳米晶, 而无孪晶组织, 图 7 所示为孪晶组织, 孪晶的宽度为 20~ 60 nm, 每一片孪晶中都充满了纳米晶粒。在图 7 中 A、B 处出现位错塞积和位错纠结现象, 电镜试样台倾转时, A、B 位置位错的衍射衬度变化明显。图 8 所示为图 7 中孪晶界附近区域的电子衍射花样。图 8 中电子衍射花样的解析如图 9 所示。银属面心立方结构, $R_2/R_1 = 1$, $R_3/$

$R_1=1.15$, $\Phi=70^{\circ}30'$, 晶带轴为 $[110]$ 方向。电子衍射花样对应于 R_2 三等分位置出现的衍射斑点是孪晶衍射斑点^[9]。经电子衍射和显微形貌之间相对位置的转角校正后, 证实图 7 中的孪晶界是 $\{111\}$ 孪晶面在 (110) 面上的迹线。

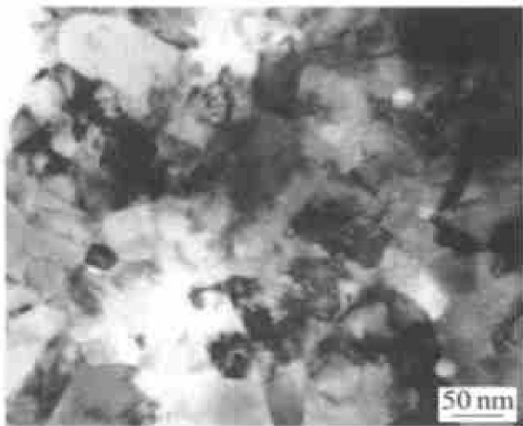


图 6 2 号试样中粒晶的 TEM 形貌

Fig. 6 TEM image of nanograins in sample 2

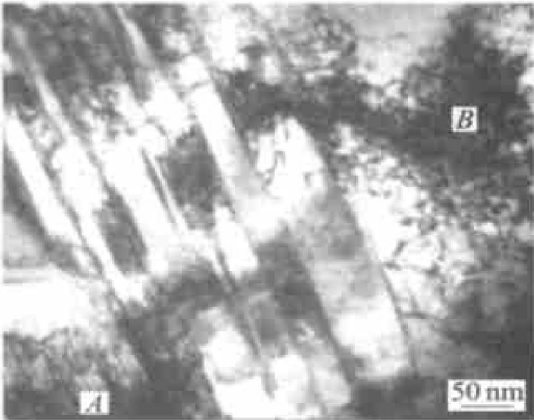


图 7 2 号试样中孪晶的 TEM 形貌

Fig. 7 TEM image of twins in sample 2

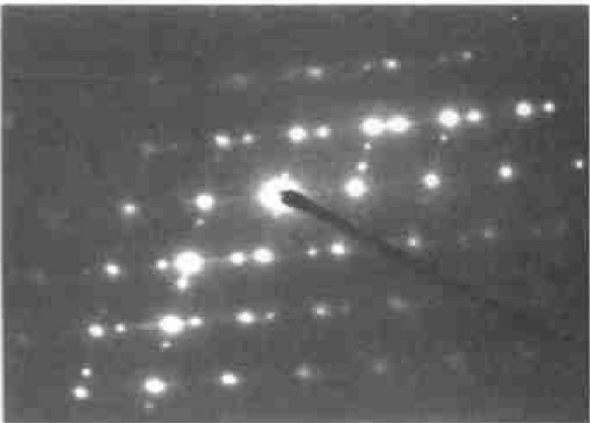


图 8 2 号试样中孪晶的电子衍射谱

Fig. 8 Electron diffraction pattern of twins in sample 2

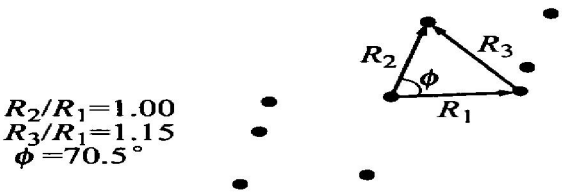


图 9 图 8 电子衍射花样的解析

Fig. 9 Analysis of electron diffraction in Fig. 8

3 号试样中出现的组织与 1、2 号试样相似, 但孪晶片的宽度大小不一, 从 20 nm 至 200 nm 不等, 如图 10 所示。这些孪晶片中同样出现许多纳米晶粒, 其大小在 30~ 80 nm 之间; 3 号试样中纳米粒晶的形貌如图 11 所示, 晶粒大小为 30~ 100 nm。

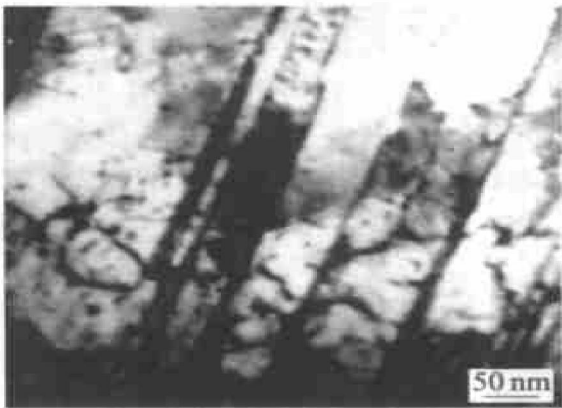


图 10 3 号试样中孪晶的 TEM 形貌

Fig. 10 TEM image of twins in sample 3

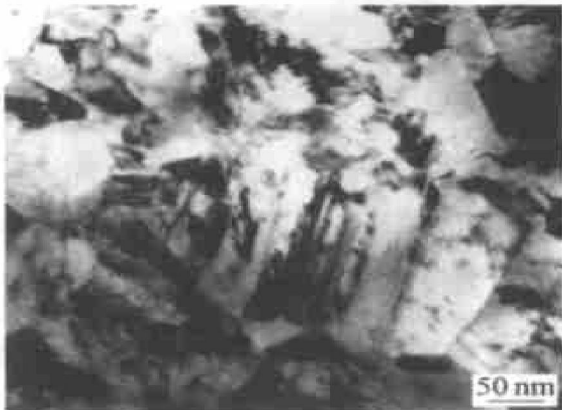


图 11 3 号试样中粒晶的 TEM 形貌

Fig. 11 TEM image of nanograins in sample 3

3 讨论

实验中超高压冲击波发生在极短的时间内, 大约为 10^{-6} s。在这样短的时间内, 压力作用引起体积减小而使试样温度突然升高, 很可能导致粉末颗粒表面熔化, 使粉末压坯固结为纳米块体材料, 而未发生颗粒内部的相变和形变^[10~12]。这是一种比

较理想的纳米块材形成的假设,但实际的情况要复杂得多。就面心立方结构的纳米银来说,除了发生晶粒表层的互相固结,还出现把纳米晶粒联结成一体形变和退火孪晶。这些{111}孪晶是纳米银在适当温度下的一种形变特征组织。金属银中产生孪晶的临界切应力较低,其共格孪生晶界能只有 10^2 J/m^2 。在面心立方的 ABC 堆垛顺序中容易发生 $1/6 \langle 112 \rangle$ 滑移或 $1/3 \langle 111 \rangle$ 型攀移,形成堆垛顺序的错排,继而产生孪晶。超高压冲击波作用下粉体在 10^{-6} s 的极短时间内因瞬间收缩而发热的过程中,既有温度升高又有足够大的应力使{111}密排面上的原子产生 $1/6 \langle 112 \rangle$ 滑移或 $1/3 \langle 111 \rangle$ 型攀移而形成孪晶错排。冲击波引起的变形过程比较复杂,孪晶片微小纳米晶粒的产生可能与冲击波峰值过去的应力释放过程中的继续变形有关。总之,在所设计的超高压冲击波实验条件下,纳米银粉体发生了明显的组织变化,出现充满了纳米晶粒的孪晶组织。此外,在显微组织中观察到位错塞积群和位错纠结。

在冲击波试验之前需要对纳米银粉进行适当除气,并把纳米银粉预压成型。预压后试样的密度为 $5 \sim 8 \text{ g/cm}^3$ 。预压后如果试样的密度太大,则超高压冲击波变形时试样体积变化甚小,发生的热效应不大,导致试样中的纳米银粉不能固结形成纳米晶结构。

4 结论

1) 纳米银粉在适当条件下受超高压 ($2 \sim 7 \text{ GPa}$) 冲击波压制后固结为纳米块体材料。为了获得缺陷少的纳米银块体材料,纳米银粉的初始密度和冲击波压力之间应匹配。经超高压冲击波压制后,试样密度可达到理论密度的 94%。显微硬度比 500°C 下烧结的纳米银块材高 $5 \sim 8$ 倍。冲击波压制所得试样的晶粒度为 $50 \sim 120 \text{ nm}$ 。

2) 透射电子显微镜分析表明,纳米银块体材料的显微组织中除了纳米颗粒界面熔化后互相联结形成晶粒外,还出现由许多 $10 \sim 80 \text{ nm}$ 晶粒组成的{111}孪晶组织,这是纳米银在超高压冲击波作用

下形变的重要特征之一。

REFERENCES

- [1] Szewcack E, Paszula J, Leonov A V, et al. Explosive consolidation of mechanically alloyed TiAl alloys [J]. Mater Sci Eng A, 1997, A226 - 228: 115 - 118.
- [2] Suryanarayana C, Froes F H. Nanostructured titanium aluminides [J]. Mater Sci Eng, 1994, A179/180: 108 - 112.
- [3] Kaszuwara W, Mendoza G, Paszula J. Consolidation of magnetic powders by shock compression [J]. J Mater Sci in Electronic, 1998(9): 17 - 23.
- [4] Yücel O, Tekin A. The fabrication of boron carbide-aluminium composites by explosive consolidation [J]. Ceramics International, 1997(23): 149 - 152.
- [5] Buzjurkin A E, Kiselev S P. On appearance of "cold" layer in explosive consolidation of powders [J]. Shock Waves, 2000, 10(3): 159 - 165.
- [6] Inal O T. Explosive consolidation of (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu O superconducting powders [J]. J Elec Mat, 1995, 24 (12): 1887 - 1892.
- [7] Kecskes L, Hall I W. Hot explosive consolidation of W-Ti alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26A: 2407 - 2410.
- [8] Prümmer R, Weimar P. Explosive consolidation of nanopowders [J]. International Ceramic Review, 2002(6): 112 - 116.
- [9] 黄孝瑛, 侯耀永, 李理. 电子衍射分析原理与图谱 [M]. 济南: 山东科技出版社, 2000. 155.
- [10] HUANG Xiao-ying, HOU Yao-yong, Li Li. Analytical Principle and Patterns of Electron Diffraction Contrast [M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 2000. 155.
- [11] Inal O T. Characterization of shock-hardened Al-8090 alloy [J]. J Mater Sci, 1995(8): 5825 - 5832.
- [12] Laszlo J. Kecskes. Hot Explosive Consolidation of Refractory Metal and Alloys [P]. US P5996385. 1999.
- [13] Jaramillo D, Hinojosa G, Hallen J M. Mechanical and microstructural characterization of AlSiC composite material obtained by dynamic compaction [J]. Key Engineering Materials, 1997, 127 - 131: 977 - 984.

Preparation and structure characterization of bulk nanostructured silver

ZHOU Hui¹, GAO Yu-zun¹, JIN Xiao-gang², CHEN Hong²

(1. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

2. Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research,
Institute of Fluid Physics, The Chinese Academy of Science, Mianyang 621900, China)

Abstract: Pure silver nanopowder was consolidated by ultra high pressure shock wave, and the dense sample with nanograins was obtained by explosive compaction. The microstructure was investigated by X-ray diffraction and TEM analysis. The grain sizes of bulk Ag samples are 50~120 nm under different shock wave pressure from 2.98 to 6.65 GPa. Besides nanoscale grains there are {111} twins in samples. In each twin, lots of nanograins are observed. Twins and dislocation movement are two important deformation characteristics of silver nanopowder under high pressure shock wave.

Key words: bulk nanostructured silver; high pressure shock wave; microstructure

(编辑 杨 兵)