

固体颗粒的结构演化与机械力化学效应*

徐波^{1)†} 王树林^{2)‡} 李来强²⁾ 李生娟²⁾

1) (上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

2) (上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093)

(2011年7月6日收到; 2011年9月21日收到修改稿)

干法、室温振动研磨制备铝超微颗粒, 分别将研磨 2 h, 4 h 和 8 h 的铝粉, 在常温下超声水解得到白色 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 水解产品经干燥、研磨、焙烧后制备出多孔、片状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 粒度分布在 30—50 nm 之间. 借助于 X 射线衍射 (XRD) 分析方法和透射电子显微镜 (TEM), 研究固体颗粒在细化过程中的能量转换, 分析颗粒的微结构演化与机械力化学反应的关系, 确定理想的研磨时间. 研究表明: 固体颗粒在机械力的作用下产生大量的应变和位错缺陷, 使材料处于亚稳、高能活性状态, 易于诱发机械力化学反应, 在一定条件下晶体的表面能、应变能和层错能相互转化; 研磨 2 h 的铝颗粒内部, 晶格畸变和位错概率最大, 材料显示出极高的化学反应活性, 在超声波激发下, 储存在材料内部的能量被充分释放, 在较短的时间内, 水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 纳米颗粒.

关键词: 振动研磨, 结构演化, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 机械力活化

PACS: 02.30.Cj, 04.60.Nc, 07.85.Tt, 11.15.Ha

1 引言

20 世纪初, Ostwald 提出了机械力化学反应这一概念, 它是指凝聚态物质通过机械力作用 (如研磨、压缩、冲击、摩擦、剪切、延伸等) 累积机械能, 使受力物体的结构和物理化学性质发生变化, 增强化学反应活性, 激发和加速化学反应过程 [1].

50 年代末期, Peters 等作了大量的研究工作, 明确指出机械力化学反应是机械力诱发的化学反应, 在研磨过程中磨球和颗粒不断碰撞, 颗粒发生强烈的塑性变形, 产生应力和应变, 颗粒内部出现大量的空位和位错缺陷, 使得反应势垒降低, 诱发了普通条件下难以或无法实现的化学反应. Tamman 等研究了机械能对金属的作用, 认为固体颗粒经过研磨之后有 5%—15% 的能量储存在材料中, 提高材料的热化学能量, 使材料的溶解度显著增加 [2]. 90 年代中期, Thompson 等通过机械合金方法合成出纳米晶材料, Schlump 等发现在许多非互溶合金系中, 球磨方法可以生成纳米级的弥散相粒子 [3,4].

随着科学技术的迅猛发展, 机械力化学已经广泛的应用于机械合金化、无机材料制备、矿物原料活化、纳米陶瓷材料制备等领域 [5—8].

本文在干法、室温条件下, 用新型辊压振动研磨机制备了铝超微颗粒, 借助 X 射线衍射 (XRD) 分析方法和透射电子显微镜 (TEM), 研究固体颗粒在细化过程中的能量转换, 分析颗粒的微结构演化与机械力化学反应的关系, 以便确定理想的研磨时间, 并在超声波作用下, 制备出多孔、片状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒.

2 材料和方法

2.1 铝超微颗粒制备

采用干法、室温振动研磨的方法制备铝超微颗粒的工艺流程如图 1 所示, 实验系统主要由三部分组成: 氩气保护系统、振动研磨系统和振动控制系统. 主机为一种新型辊压振动研磨机 [9], 电机功率为 0.12kW, 激振频率 16 Hz, 振幅 5 mm, 研磨管

* 上海市科委纳米专项 (批准号: 1052nm02900) 和上海理工大学博士启动费 (批准号: 1D-11-301-002) 资助的课题.

† E-mail: xubo1027@sina.com

‡ E-mail: wangshul@online.sh.cn

容积 2.5 L, 散体充满度为 70%—80%. 实验时将粒度为 10—300 μm 、纯度大于 99.5%、质量为 100 g 的商业铝粉, 置入振动研磨机磨筒中, 用真空泵抽出系统中的空气, 然后向系统中注入氩气. 当压力恢复到常压时, 关闭氩气阀门开启电机, 在惰性气体保护下进行振动研磨实验, 研磨数小时后取出样品待用.

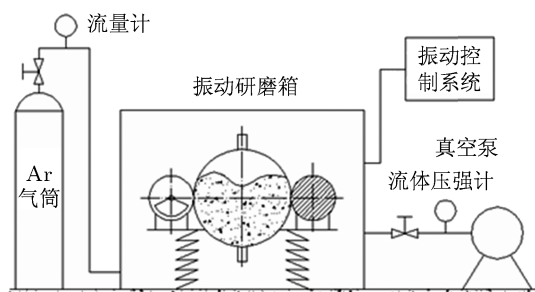


图 1 实验装置

2.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒制备

将振动研磨 2 h, 4 h, 8 h 的铝粉各 2 g 分别与 50 mL 离子水混合后, 放在超声波清洗槽中, 常温下进行超声水解实验, 超声频率为 40 kHz. 在超声空化产生的局部高温、高压环境中, 储存在颗粒内部的能量得以充分释放, 颗粒与水发生化学反应, 得到白色乳状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 80 $^\circ\text{C}$ 干燥 6 h 后, 在玛瑙研钵中研磨得到白色 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末. 将研磨 2 h 铝颗粒的水解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末放入箱式电阻炉, 200 $^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后取出, 制备出多孔、片状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒.

3 结果与讨论

3.1 颗粒的微结构分析

依据文献 [10,11] 提出的分离微晶 - 微应变 - 层错三重宽化效应的最小二乘法, 通过 X 射线衍射实验数据 (半宽高 FWHM) 计算材料的微结构参数——平均晶粒度 D 、微应变 ϵ 和层错概率 f . 基于表 1 不同研磨时间铝颗粒的衍射角和半高宽数据, 计算铝粉的晶粒尺度 - 微结构随研磨时间的变化, 计算结果如表 2 所示.

由表 2 可以看到, 颗粒在研磨 2 h 时没有出现微晶结构, 但存在大量的晶格畸变和位错现象, 材料在初始阶段的受力变形以位错为主; 当颗粒被研

磨至 4 h 时, 应变和层错概率最小, 结构变化主要以晶粒细化为主, 同时伴随着微晶 - 微应变 - 层错三种效应; 颗粒在研磨至 8 h 时, 应变和位错概率居于中间, 但微晶结构消失, 随着研磨时间的延长, 晶粒尺度不仅没有减小反而增大, 颗粒进一步细化的难度增加. 颗粒在研磨过程中, 部分机械能导入材料内部, 以畸变能和层错能储存在晶体中, 在一定条件下晶体的表面能、应变能和层错能相互转换.

表 1 不同研磨时间铝颗粒的衍射角和半高宽

研磨时间/h		晶面		
		(111)	(200)	(220)
0	$2\theta/(\text{^\circ})$	38.40	44.64	65.00
	FWHM/ (^\circ)	0.118	0.118	0.235
2	$2\theta/(\text{^\circ})$	38.42	44.70	65.00
	FWHM/ (^\circ)	0.235	0.282	0.165
4	$2\theta/(\text{^\circ})$	38.32	44.58	64.98
	FWHM/ (^\circ)	0.235	0.141	0.141
8	$2\theta/(\text{^\circ})$	38.46	44.72	65.10
	FWHM/ (^\circ)	0.235	0.141	0.165

表 2 不同研磨时间铝粉的晶粒尺度 - 微结构变化

研磨时间/h	D/nm	$\epsilon/10^{-3}$	$f/\%$
2	—	-76.57	112.0
4	6.1	-3.295	39.7
8	—	-0.056	70.2

3.2 TEM 图像和 XRD 图谱分析

用 JEM-200CX 型透射电子显微镜 (TEM) 测试样品的尺度和形貌, D/max-rA 型 X 射线多晶衍射仪 (XRD) 测试样品的化学成分. 图 2(a), (c), (d) 分别为研磨 2 h, 4 h, 8 h 铝颗粒的 TEM 图像, 图 2(b) 为研磨 2 h 铝颗粒的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像, 图 2(e) 为不同研磨时间铝颗粒的 XRD 图谱. 从图 2(a), (c), (d) 中可以看到, 研磨 2 h 的颗粒尺寸分布在 0.5 μm 范围内, 研磨 4 h 的颗粒粒度在 50—80 nm 之间, 随着研磨时间增加至 8 h, 颗粒尺寸没有继续减小却逐渐增大, 粒度分布在 0.1—0.5 μm 之间, 显然 TEM 检测结果与表 2 的计算数据相符合, 从而进一步验证颗粒细化是在特定条件下完成的. 图 2(b) 是研磨 2 h 铝颗粒的 HRTEM 图像, 可看到颗粒内部存在大量的位错缺陷, 这种现象有利于发生机械力化学反应.

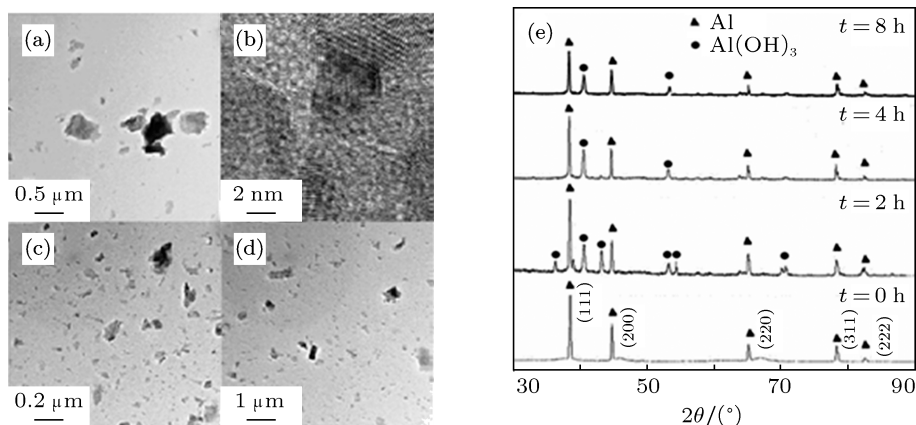


图2 不同研磨时间铝粉的 TEM 和 XRD 图

由图 2(e) 可知, 经数小时研磨后, 铝粉的晶体结构没有发生变化, 仍为面心立方晶格. 颗粒在机械力作用下, 晶体取向随着研磨时间的不同而改变, 特别是在 [111] 方向变化最为明显, 研磨 2 h 时达到高峰, 而后随研磨时间的增加, 衍射峰强度逐渐削弱. 从 XRD 图谱中还可看到, 研磨后的产物出现少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 成分, 这是因为研磨过程中材料处于亚稳高能活性状态, 表现出极高的机械力化学活性, 颗粒与磨筒中残留的水蒸气发生反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末.

3.3 机械力化学效应

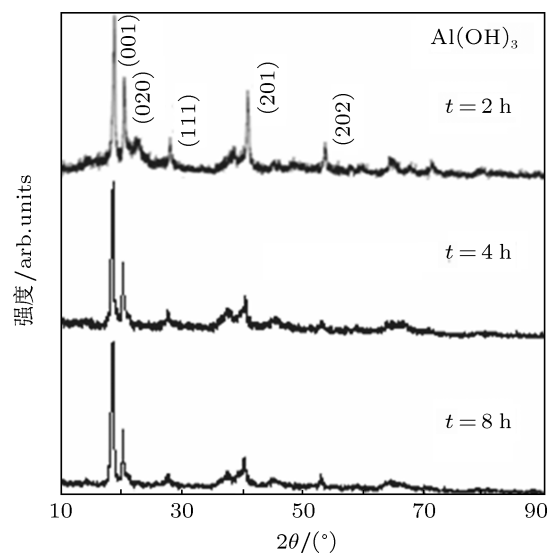
3.3.1 超声水解反应

将振动研磨 2 h, 4 h, 8 h 的铝超微颗粒, 在相同的条件下进行超声水解实验. 固体颗粒在超声空化产生的局部热扰动和拉伸应力场中, 充分释放储存在颗粒内部的能量, 颗粒与水发生化学反应, 制备出晶体结构完好的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 纳米颗粒, 其 XRD 图谱如图 3 所示.

从图中可以看到, 经过不同研磨时间后, 铝颗粒的水解产物均为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 纳米颗粒, 不同的是衍射峰强度有所差异. 当颗粒的研磨时间为 2 h 时, 水解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有较高的衍射峰强度, 而研磨时间为 4 h 和 8 h 时, 水解产物的衍射峰强度基本相同, 皆低于研磨 2 h 时产物的衍射峰强度.

实验证明, 铝颗粒的超声水解反应时间随振动研磨时间的不同而变化, 研磨 2 h, 4 h 和 8 h 的铝颗粒, 超声水解反应时间分别在 2.5 h, 5 h 和 3.5 h 范围内. 以研磨 2 h 铝颗粒的反应速度最快, 研磨 8 h

铝颗粒的反应速度次之, 研磨 4 h 铝颗粒的反应速度最慢, 但如果用普通商业铝粉作相同的实验, 水解反应时间大约需要 35 h. 显然, 经过振动研磨后颗粒的反应速率大大提高, 其中研磨 2 h 的铝颗粒具有更好的活化性能, 使水解反应能够在较短的时间内完成.

图3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 XRD 图谱

3.3.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒表征

将研磨 2 h 的铝粉超声水解、干燥、研磨、焙烧后, 制备出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 图 4 为样品的 TEM 图像和 XRD 图谱. 由图 4(a) 样品的 TEM 图像可看到, 产品为多孔、片状纳米结构, 无明显团聚现象, 平均粒径在 30—50 nm 范围内, 将图 4(b) 样品的 XRD 衍射图谱与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 标准衍射卡对照, 衍射峰位置完全相同.

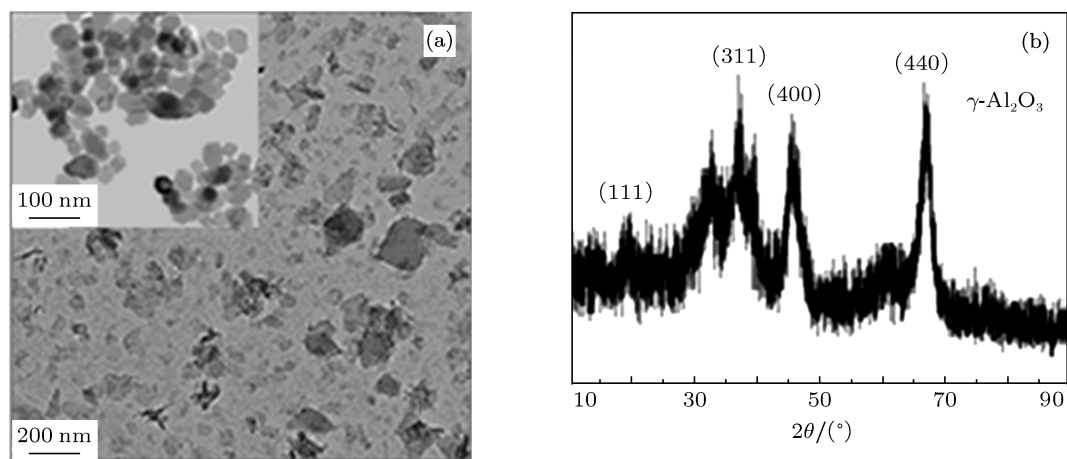


图4 γ - Al_2O_3 的 TEM 和 XRD 图 (a) γ - Al_2O_3 的 TEM 图像; (b) γ - Al_2O_3 的 XRD 图谱

3.3.3 机械力活化机理

铝颗粒经 2 h, 4 h 和 8 h 研磨后, 产物中均含有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 成分, 但是衍射峰强度存在差异, 这种差异本身并不直接影响最终产品, 因为在研磨过程中产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是微量的, 宏观上几乎难以察觉, 而使水解反应时间不同的原因是研磨过程中颗粒的内部结构发生变化, 导致材料的活化度不同。

大量的研究表明, 固体颗粒在粉碎过程中随着尺度减小, 比表面积增大和晶体结构的变化, 材料的物理化学性质也在改变, 颗粒表面的吸附能力加强, 离子交换和置换能力增强, 表面自由能发生变化产生电荷, 生成游离基、外激电子发射等, 化学反应得到极大强化, 反应速率加快^[12-14]。但这种活化状态并不完全是因为粒度减小引起的, 而是固体颗粒在机械力的作用下, 产生晶格畸变、位错等缺陷, 化学反应平衡和活化能发生改变, 表现出极高的反应活性, 加速化学反应过程, 研究结果显示^[2], 后者往往起主要作用。

在研磨过程中, 颗粒发生塑性变形需要消耗机械能, 同时又在变形和位错处储存能量, 形成机械力化学的活性点。在外加应力的作用下, 活化点的活性随研磨时间的增加迅速达到最大值, 之后很快下降到一个恒定值, 使得材料的化学反应速率降低, 而不是研磨时间越长, 活化效果越好^[15]。正如表 2 所示, 铝粉在振动研磨 2 h 时, 应变能和位错能最大, 材料处于亚稳、高能活性状态。当颗粒被研磨至 4 h 时, 虽然颗粒尺度减小, 但是应变和层错概率

却迅速降低, 材料处于较低能量状态, 化学反应活性反而降低, 而研磨 8 h 的铝颗粒, 应变和位错概率居于中间, 其化学反应活性也在二者之间。

机械力化学反应不同于一般的热、电、光、磁等化学反应, 其反应速率主要取决于固体颗粒的反应活性。而机械力化学活性增加的主要因素是晶格缺陷、晶格畸变、新生表面、原子基团、外激电子等, 在许多情况下与比表面积增大, 颗粒粒径的减小并不紧密相关^[16]。

4 结论

1. 固体颗粒在机械力的作用下, 产生大量的应变和位错缺陷, 使材料处于亚稳、高能活性状态, 易于诱发机械力化学反应, 在一定条件下晶体的表面能、应变能和层错能可相互转化;

2. 在超声空化产生的局部热扰动和拉伸应力场中, 振动研磨 2 h, 4 h 和 8 h 的铝颗粒内部能量得以充分释放, 水解反应后生成白色 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 反应时间分别在 2.5 h, 5 h 和 3.5 h 范围内。研磨 2 h 铝颗粒的水解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 在 80 °C 时干燥 6 h, 200 °C 焙烧 2 h 后, 制备出多孔、片状 γ - Al_2O_3 纳米颗粒;

3. 理论和实验研究表明, 机械力化学活性主要取决于晶格缺陷、晶格畸变、新生表面、原子基团、外激电子等因素, 经振动研磨 2 h 的铝颗粒具有更好的化学反应活性, 可使化学反应在较短的时间内完成。

- [1] Heinicke G 1984 *Tribochemistry* (Berlin: Akademie-Verlag) p11—17
- [2] Chen D, Chen Z H 2008 *Mechanical Force Chemistry* (Beijing: Chemical Industry Press) p1—36 (in Chinese) [陈鼎, 陈振华 2008 机械力化学 (北京: 化学工业出版社) 第 1—36 页]
- [3] Thompson J R 1987 *Europhysics Letters* **55** 117
- [4] Schlump W 1989 *New Materials by Mechanical Alloy Technology* (Oberursel: DGM Informations Gesellschaft) p307
- [5] Kishimura H, Matsumoto H 2011 *Journal of Alloys and Compound* **509** 4386
- [6] Xue J M, Zhou Z H, Wang J 2002 *Materials Chemistry and Physics* **75** 81
- [7] Lubomirsky I 2006 *Solid State Ionics* **177** 1639
- [8] Dong H N, Wu X X, Wu S Y, Zheng W C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 616 (in Chinese) [董会宁, 吴晓轩, 邬劭轶, 郑文琛 2002 物理学报 **51** 616]
- [9] Wang S L 2002 *Progress in Natural Science* **2** 336
- [10] Pu Z H, Yang C Z, Qin P, Lou Y W 2008 *Powder Diffraction* **23** 213
- [11] Qin P, Lou Y W, Yang C Z, Xia B J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1325 (in Chinese) [钦佩, 娄豫皖, 杨传铮, 夏保佳 2006 物理学报 **55** 1325]
- [12] Kostic E, Kiss S, Boskovic S, Zec S 1997 *Powder Technology* **91** 49
- [13] Yuan T C, Cao Q Y, Li J 2010 *Hydrometallurgy* **104** 136
- [14] Kumar S, Kumar R 2011 *Ceramics International* **37** 533
- [15] Tkáčová K, Heegn H, Stevulová N 1993 *International Journal of Mineral Processing* **40** 17
- [16] Liu L W, Tan L, Huang G 2011 *Chin. Phys. B* **20** 1

Structure evolvement of solid particles and mechano-chemical effect*

Xu Bo^{1)†} Wang Shu-Lin^{2)‡} Li Lai-Qiang²⁾ Li Sheng-Juan²⁾

1) (College of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2) (College of Material Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(Received 6 July 2011; revised manuscript received 21 September 2011)

Abstract

Al ultra-fine grains are prepared by dry roller vibration milling at room temperature. After the ultrasonic hydrolyzing, the Al powders are milled for 2 h, 4 h and 8 h, separately, becoming the colloidal Al(OH)₃. After the hydrolyzing production are dried, grinded, calcined, the flaky γ -Al₂O₃ nano-particles are obtained, and the particles sizes are in the range from 30 to 50 nm. By X ray diffraction (XRD) analysis method and transmission electron microscope (TEM), we analyze the energy conversion of solid particles in the vibration milling, and study the relation between the structure evolvement of solid particles and mechano-chemical reaction, in order to ascertain ideal milling time. The research results indicate that the solid particles under the action of mechanical force generate a mass of deformation and dislocation flaws and the material is in metastable high-energy state, which is favorable for inducing mechano-chemical reaction. In certain conditions, the surface energy of crystalloid, strain and dislocation energy could be mutually converted. The odds of lattice distortion and dislocation are maximal for the 2 h-milled Al powders, so the material shows a higher chemical reaction activation. On the ultrasonic agitation, the energy is fully released from the material interior, then Al(OH)₃ nano-particles are prepared in a short time.

Keywords: vibration milling, structure evolvement, γ -Al₂O₃, mechanical activation

PACS: 02.30.Cj, 04.60.Nc, 07.85.Tt, 11.15.Ha

* Project supported by the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant No. 1052nm02900), and the University of Shanghai for Science and Technology, China (Grant No. 1D-11-301-002).

† E-mail: xubo1027@sina.com

‡ E-mail: wangshul@online.sh.cn