

稀土 Nd 超细纳米晶块体的制备及其物理性能*

卢年端 宋晓艳 张久兴 闫相全 李尔东
(北京工业大学材料学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘要 利用放电等离子烧结技术, 制备了稀土金属 Nd 非晶、非晶与纳米晶双相结构和超细纳米晶的块体材料. 利用高分辨透射电镜表征了制备材料的显微结构. 通过热力学分析, 得出 Nd 超细纳米晶块体材料由 hcp 相向 bcc 相转变的温度约为 650 °C, 相对于传统的粗晶材料降低了约 200 °C. 对传统粗晶和超细纳米晶的 Nd 块体材料分别测定了电阻率、热导率和热膨胀系数及其随温度的变化规律, 表明超细纳米晶 Nd 的电阻率较传统粗晶结构明显升高, 而热导率则降低约 3 倍.

关键词 Nd, 放电等离子烧结, 非晶晶化, 超细纳米晶, 物理性能

中图分类号 TF12

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)07-0739-05

PREPARATION OF Nd BULK WITH ULTRAFINE NANOCRYSTALLINE STRUCTURE AND ITS PHYSICAL PROPERTY

LU Nianduan, SONG Xiaoyan, ZHANG Jiuxing, LI Erdong

Key Lab of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022

Correspondent: SONG Xiaoyan, professor, Tel: (010)67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (50401001) and Key Project of Science

Technology Innovation Engineering of Ministry of Education of China (705004)

Manuscript received 2006-11-16, in revised form 2007-03-06

ABSTRACT By applying the spark plasma sintering technology, the Nd bulks with amorphous, amorphous and nanocrystalline mixed, and ultrafine nanocrystalline structures were prepared. The microstructures of the Nd bulks are characterized by HRTEM. The physical properties of the ultrafine nanocrystalline Nd bulk, such as the phase transformation features, the electrical resistivity, the thermal conductivity, and the coefficient of thermal expansion, as well as their evolution rules with the temperature, were measured and compared with those of the raw polycrystalline bulk. It was found that the temperature of transformation from hcp to bcc is 650 °C, which is reduced by 200 °C in comparison with the raw polycrystalline material. The electrical resistivity is obviously increased as compared with that of the polycrystalline bulk, while the thermal conductivity is remarkably decreased by about 3 times.

KEY WORDS Nd, spark plasma sintering (SPS), amorphous crystallization, ultrafine nanocrystalline, physical property

稀土元素由于具有 4f, 5f 电子结构, 以及丰富的电子能级等特性, 表现出了诸如高的电导率、高的原子磁矩和反应活性等^[1,2] 十分独特的物理和化学性能. 基于这些特性, 稀土金属及其化合物被广泛应用于永磁材料^[3]、催化剂^[4]、超导材料^[5]、发光材料^[6] 以及陶瓷材料^[7]

等. 高纯稀土及其化合物的应用可以有效提高材料的耐腐蚀性^[8]、热存储及传导性能^[9]; 在涂料以及塑料等材料的制造及应用中^[10], 以高纯稀土及其化合物替代重金属作为染料可具有环保作用; 在水泥制造业, 高纯稀土及氧化物的添加可以降低煅烧温度、节约能源^[11].

对于纳米尺度下的稀土金属, 如稀土纳米粉末和稀土纳米晶块体材料, 由于总表面积和晶界面积的显著增加, 必然对其晶界特征、热力学以及相变特性等产生影响, 从而显示出与传统粗晶材料明显不同的性能特点^[12,13]. 因此, 稀土纳米材料的添加在改善材料光、电、磁、催化等功能特性方面具有十分广阔的应用前景, 对稀土纳米材料

* 国家自然科学基金项目 50401001 和高等学校科技创新工程重大项目培育资金 705004 资助

收到初稿日期: 2006-11-16, 收到修改稿日期: 2007-03-06

作者简介: 卢年端, 男, 1979 年生, 博士生

的结构和性能及其纳米尺寸效应的研究极为重要. 然而, 由于稀土元素极高的化学活性及对制备技术的苛刻要求, 目前对稀土金属基础特性的认识非常缺乏, 尤其是关于纳米尺度下稀土物理性能、热力学特性等的研究更鲜见报道, 这在很大程度上限制了对稀土掺杂的结构及功能材料中稀土元素作用机制的认识, 以及新型纳米稀土材料的研制与开发.

在近 20 年里, 人们已经提出了许多关于合成纳米晶块体材料的技术, 如惰性气体蒸发-冷凝法^[14]、电沉积法^[15]、严重塑性变形法^[16]、非晶晶化法^[17]、机械合金化法^[18]及粉末冶金法^[19-21]等. 然而, 这些方法在制备 100 nm 以下较大尺度范围内晶粒尺寸可控的纳米晶块体材料方面还存在较大困难, 尤其是很难制备晶粒尺寸在 20 nm 以下的块体材料. 同时, 由于稀土元素特殊的化学活性及超细纳米晶块体材料制备技术的高难度, 有关稀土超细纳米晶块体材料的制备至今在国内外极少报道. 本文则利用 Song 等人^[22]提出的惰性气体蒸发-冷凝法与放电等离子烧结相结合的方法制备了纳米晶 Nd 块体材料, 并对其物理性能和热力学参数进行了测定.

1 实验方法

选用的 Nd 粗晶原料的纯度为 99.9%. 首先采用惰性气体蒸发-冷凝法^[23]制备纯 Nd 纳米粉, 再利用放电等离子烧结 (SPS) 技术, 通过调整烧结压力、烧结温度和保温时间制备出超细纳米晶 Nd 块体材料. 考虑到稀土单质极高的化学活性, 从纳米粉制备到烧结致密化的全过程均在填充高纯惰性气体的全封闭系统^[22]内进行.

通过 Archimedes 法 (使用无水乙醇溶液) 测量烧结后块体的相对密度. 利用 JEOL 2010 透射电镜 (TEM, 加速电压为 200 kV) 对制备出的 Nd 纳米粉进行形貌及粒度分析, 利用 PHILIPS TECNAI F30 高分辨透射电镜 (HRTEM, 加速电压为 300 kV) 对制备出的超细纳米晶块体材料进行形貌、晶粒尺寸及晶体结构的分析, 同时结合差热分析 (DSC, Q10 V9.0 Build 275, 加热和冷却速率均为 6 °C/min) 对 Nd 超细纳米晶的相变特征进行分析. 利用 ZEM-2 型电阻率测试仪测定原料 Nd 和超细纳米晶的电阻率. 利用 TC-7000H 型激光热导仪测定原料 Nd 和超细纳米晶的热导率. 利用 NETZSCH DIL 402EP 热分析仪测定原料 Nd 和超细纳米晶的热膨胀系数.

2 实验结果与分析

2.1 显微结构分析

图 1 示出在高纯氦气气氛下利用蒸发-冷凝法制备的 Nd 纳米颗粒的 TEM 形貌及选区电子衍射图 (SAED). 利用划线截距法测得 Nd 纳米颗粒的平均直径为 30 nm. EDP 的标定表明 Nd 纳米颗粒具有 hcp 的

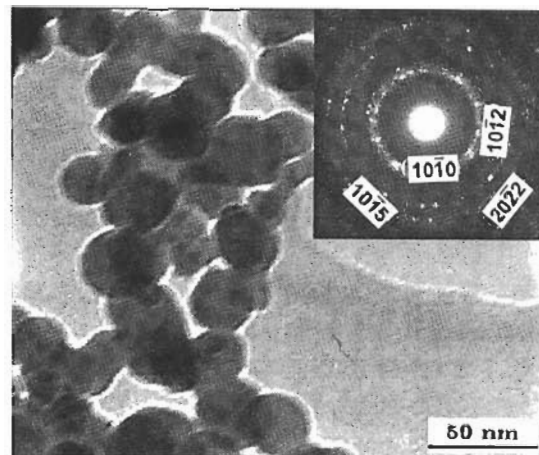


图 1 惰性气体蒸发-冷凝法制备的 Nd 纳米颗粒的 TEM 图像及 SAED

Fig.1 TEM image of Nd nanoparticles prepared by inert-gas condensation, inset is the SAED of the nanoparticles

结构.

对上述制备的 Nd 纳米粉末采用 SPS 技术进行烧结致密化. 在高纯惰性气体保护下的全封闭系统内, 首先采用在 30 MPa 的压力, 150 °C 的烧结温度, 50 °C/min 的升温速率下进行烧结, 烧结致密化后不保温, 直接用循环冷却水进行快速冷却. 测得烧结后块体材料的相对密度为 98.7%. 图 2a 示出了 Nd 块体材料的 HRTEM 像和 SEAD. 分析表明, 其显微组织为非晶态结构. 根据 Song 等人^[24]的研究结果, 当脉冲电流通过具有高的电导率和相对较低的热导率的稀土金属纳米颗粒时, 将使粉末颗粒迅速升到很高的温度; 另一方面, 由于纳米尺度效应的影响^[25], 纳米颗粒的熔点和相变点等特征温度相对于传统粗晶材料有明显下降, 在 Joule 热的作用下, 瞬时高温将导致单个纳米颗粒的局部区域超过其玻璃态转变温度, 并可使颗粒间接触界面的温度达到熔点^[24], 因此, 纳米颗粒很快形成金属玻璃态 (metal-glass)^[26]及熔融的界面. 这种无序的结构通过快速冷却凝固下来形成亚稳态的非晶结构.

在第二种烧结工艺中, 保持烧结温度及升温速率不变, 而烧结压力增大到 50 MPa, 烧结致密化后不保温. 此种烧结工艺获得的块体材料的相对密度为 99.2%. 块体材料的 HRTEM 像及 SAED 如图 2b 所示, 在纳米颗粒内部, 形成了非晶与纳米晶体混合结构. 在非晶基体上出现了短程有序的“团簇 (cluster)”, 由其发展形成纳米晶核, 这些纳米晶核将长大成为具有多种不同取向的纳米晶粒. 图 2b 中的选区电子衍射谱显示了强度较弱的衍射光晕与衍射环相重叠的特征, 表明材料显微组织是一种不完全晶化的结构. 对 SAED 的标定表明, 形成的纳米晶体具有 hcp 结构.

第二种工艺得到的块体材料中的纳米晶的尺寸约为 5—10 nm，表明从非晶态通过晶化可获得超细纳米晶。在前述两种工艺的基础上，提出第三种工艺。采用的具体参数为：以 50 MPa 的烧结压力、50 °C /min 的加热速率进行烧结，当烧结温度达到 150 °C 时，以 400 °C /min 的加热速率快速升温到 400 °C，并在 400 °C 下保温 10 min。此种工艺获得了几乎完全致密的 Nd 纳米晶块体材料，如图 2c 所示，纳米晶平均晶粒尺寸约为 8 nm。SAED 也表明，纳米晶粒具有随机取向。

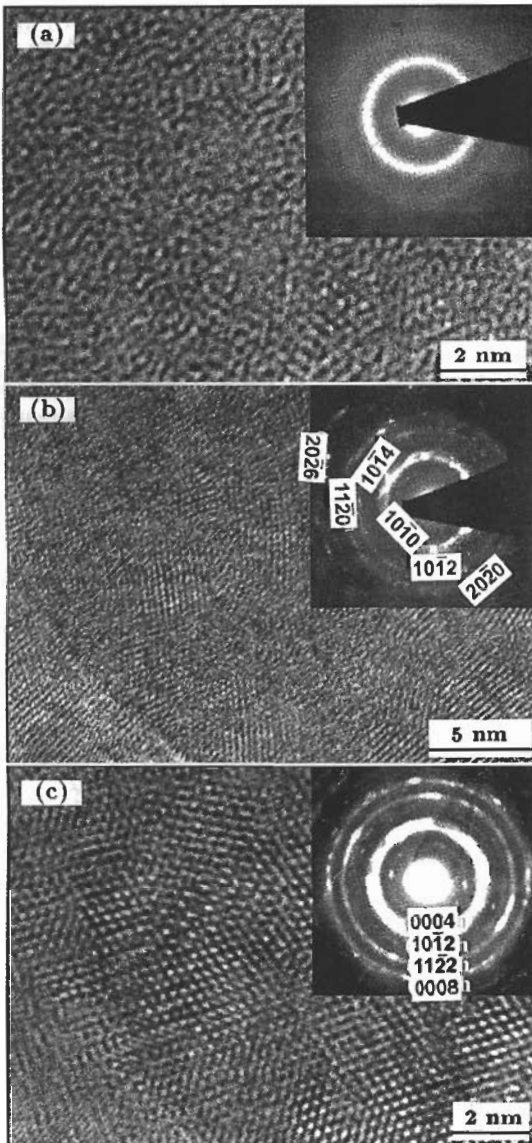


图 2 不同烧结工艺下 Nd 块材的 HRTEM 像及相应的 SAED
Fig.2 HRTEM images of Nd bulk and the corresponding EDP

(a) sintered at 150 °C and 30 MPa, W.Q., amorphous structure (b) sintered at 150 °C and 50 MPa, W.Q., amorphous and nanocrystalline structure (c) sintered at 150 °C and 50 MPa and then rapidly heated to 400 °C, hold 10 min, W.Q., full nanocrystal structure

在传统的粉末冶金方法中，由纳米颗粒制备的块体晶粒尺寸通常比原始粉末颗粒的尺寸大^[19-21]，而且在烧结过程中纳米颗粒经常会发生快速粗化，导致形成亚微米或微米级尺度的晶粒。本文报道的利用 SPS 烧结技术、通过由纳米颗粒非晶晶化制备纳米晶块体材料的方法，由于在纳米颗粒内部非晶基体上晶体形核和长大，从而可使制备出的纳米晶块体材料的晶粒尺寸远小于原始纳米颗粒的尺寸。借助于本文技术，能够获得晶粒尺寸可控的纯稀土乃至其它纯金属的纳米晶块体材料，可望在金属纳米晶块体材料制备上提供一条新途径。

2.2 热力学特性分析

图 3 给出 Nd 超细纳米晶块体材料的两次连续循环的 DSC 曲线，可见，两次加热均在 650 °C 附近出现了明显的吸热峰，而冷却时在 650 °C 附近出现相应的放热峰。第一次加热时吸热反应从 630 °C 开始，在 670 °C 结束，在 648 °C 时达到最大值；第二次加热时吸热反应从 658 °C 开始，在 670 °C 结束，在 663 °C 时达到最大值。第二次加热时的吸热峰比第一次滞后了 15 °C，这是由于材料在无序-有序转变过程中存在潜热造成的^[27]。两次加热均出现明显的吸热峰，且第二次出现的吸热峰更加尖锐。根据已有的对材料状态及性质的研究结果，可以确定这是一个相转变峰 Nd 由 hcp 向 bcc 转变；冷却时出现的放热峰对应 bcc 到 hcp 的转变。

根据 DSC 曲线，利用 Kissinger 方法^[28]由公式 $\ln(T_m^2/\beta) = E_a/(k_B T_m)$ 可计算纳米晶 Nd 发生相转变的激活能，式中 T_m 相转变峰对应的温度， β 是加热速率， k_B 是 Boltzmann 常数， E_a 是相转变的激活能。由此计算出 Nd 在加热时相转变的激活能 $E_a=8.636$ eV；冷却时相转变的激活能为 $E_a=9.446$ eV。与文献^[29]报道的传统粗晶材料发生相转变时激活能 1.03 eV 相比，超细纳米晶的相转变激活能明显较高。

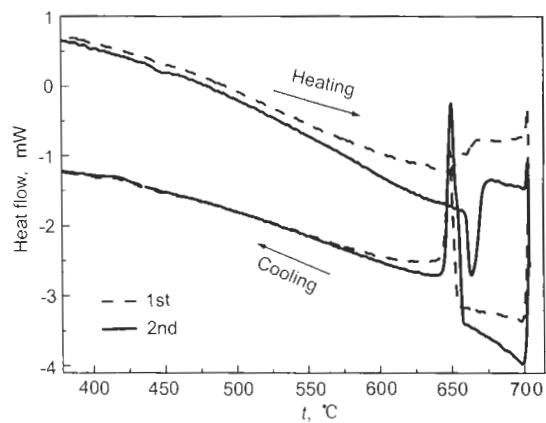


图 3 制备的 Nd 超细纳米晶块体材料两次循环测试的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of heating and cooling for the prepared ultrafine nanocrystalline Nd bulk

2.3 物理性能分析

图 4 为 Nd 超细纳米晶和粗晶材料的电阻率 ρ 、热导率 λ 、热膨胀系数 α_{th} 随温度的变化. 图 4a 表明, 在同一温度下, 超细纳米晶的电阻率比粗晶材料明显增大. 这是由于纳米材料晶界所占比例大, 对电子散射作用加强; 另一方面, 小尺寸晶体结构的载流子密度也减小使得电阻率升高^[30]. 同时, 纳米结构对载流子的空间的限制作用^[31]也导致超细纳米晶的电阻率比粗晶的高. 另外, 超细

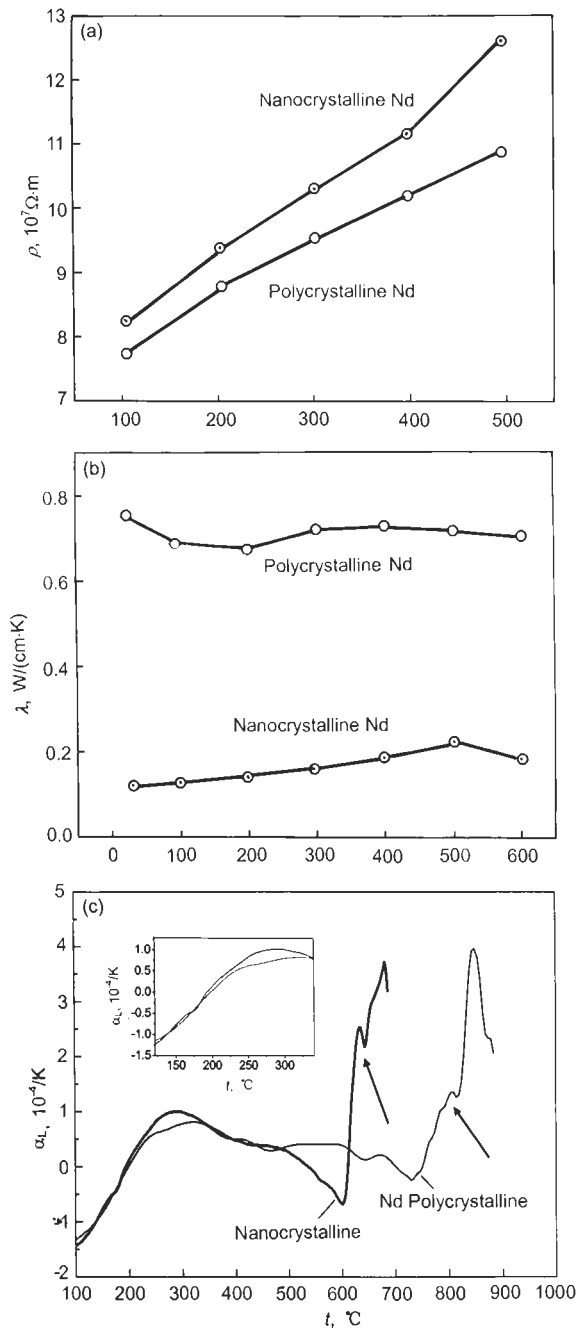


图 4 Nd 粗晶原料和超细纳米晶块体的物理性能随温度的变化

Fig.4 Electrical resistivities ρ (a), thermal conductivities λ (b) and coefficients of thermal expansion α_{th} (c) vs temperature for two kinds of Nd bulk

纳米晶和粗晶材料的电阻率均随着温度的升高而增大, 但超细纳米晶电阻率上升的速率较快, 在 100 °C 时, 超细纳米晶的电阻率比粗晶的高 6.3%; 在 500 °C 时, 超细纳米晶的电阻率比粗晶的增加量达到 16%. 可见, 随着温度的升高, 超细纳米晶中的载流子受限制的影响相应比粗晶中的大, 因而导致超细纳米晶的电阻率随着温度升高的幅度较大.

图 4b 为 Nd 超细纳米晶和粗晶材料的热导率随温度的变化, 可以看出, 前者比后者降低了近 3 倍. 一般而言, 材料热导率由声子热导率和载流子热导率两部分组成^[32,33], 晶粒细化引起晶界面积增加, 提高声子散射几率, 因而降低热导率. 本文制备的超细纳米晶块体材料, 平均晶粒尺寸仅为 8 nm, 大量纳米晶界的存在, 大大提高了声子散射几率; 另一方面, 晶界数量的增加增大了载流子迁移的阻力, 降低了载流子的迁移速率, 从而使载流子热导率增加. 由于对材料热导率起主要作用的是声子热导率, 因此, 最终使得超细纳米晶的热导率相对于粗晶材料显著降低.

图 4c 为 Nd 超细纳米晶和粗晶材料的热膨胀系数随温度的变化. 可见二种材料热膨胀系数的变化趋势近似, 都是先升高后又略有降低, 并在温度达到一定值时发生急剧升高而形成一个尖锐的峰. 由热膨胀系数的突变可表征材料的相变温度^[27]. 传统粗晶 Nd 的相变温度为 855 °C (正好对应于本文中原料粗晶 Nd 的热膨胀系数出现峰值的点), 对于 Nd 超细纳米晶材料, 其热膨胀系数在 650 °C 附近出现了一个尖锐峰, 表明 Nd 超细纳米晶在 650 °C 附近发生了相转变, 这与 DSC 分析结果非常吻合. 这一结果表明, 制备的 Nd 超细纳米晶块体比粗晶材料的相变温度低了近 200 °C. Lu 等^[34]曾研究了热膨胀系数对晶粒尺寸的依赖关系, 其结果表明, 热膨胀系数随着晶粒尺寸减小而增大. 本文制备的 Nd 超细纳米晶的热膨胀系数与粗晶的相比, 只在从室温到 350 °C 的范围内符合这种情况 (参见图 4c 中的插图), 而在温度超过 350 °C 后, Nd 超细纳米晶的热膨胀系数与粗晶的相比并没有明显增大. 分析其原因可能是由于晶体结构的各向异性对热膨胀造成的影响. Nd 超细纳米晶由于其晶体结构转变温度降低, 在较低的温度下就可能有 hcp 相和 bcc 相共存, 由于 bcc 相的存在, 减弱了由单一 hcp 相的各向异性对热膨胀性能的影响, 从而使整体纳米晶块体的热膨胀系数比单一 hcp 相纳米晶块体的小. 此外, 纳米晶晶格热膨胀性质很大程度上还受纳米晶制备过程的影响. 对于由纳米粉末冶金方法制备的纳米晶块体材料, 随烧结过程中压力的增大, 纳米晶块体的热膨胀系数减小. 近期研究^[35]发现, 一些纳米晶块体与粗晶材料的热膨胀系数没有明显差别, 与本文测定结果相符.

目前, 稀土多以掺杂元素的形式应用于结构或功能型的稀土材料中, 已有大量研究工作表明加入少量的稀土元

素可以显著改善结构或功能材料的性能, 但稀土元素添加效应的作用机理至今还不很清楚. 上述研究表明, Nd 在纳米化后, 其电阻率比粗晶的明显增大, 而热导率显著下降. 可以预见, 在一些材料中加入纳米化的 Nd 后, 将有可能改变其热电性能. 由此可以认为, 制备并研究 Nd 超细纳米晶材料的结构和特性, 对于研制高性能稀土功能或结构材料有重要指导作用. 目前国内外资料中均无关于纳米尺度下稀土 Nd 的物理性能及热力学性能参数的报道, 因此, 本文关于纳米尺度下 Nd 性能的测定和分析有助于纳米稀土元素基础数据的积累.

3 结论

(1) 应用放电等离子烧结技术, 通过调整工艺参数, 利用非晶晶化法, 制备了平均晶粒尺寸为 8 nm、致密的具有 hcp 结构的 Nd 超细纳米晶块体材料.

(2) 通过热力学特性的研究得出 Nd 超细纳米晶由 hcp 向 bcc 结构转变的温度为 650 °C, 比传统粗晶 Nd 的相转变温度降低约 200 °C. 计算获得了 Nd 超细纳米晶发生 hcp-bcc 相转变的激活能.

(3) 与粗晶 Nd 相比, 超细纳米晶的电阻率明显升高、热导率显著下降; 但热膨胀系数与粗晶相差不多.

参考文献

- [1] Tomaszewicz E. *J Mater Sci*, 2006; 41: 1675
- [2] Amelin Y, Rotenberg E. *Earth Planet Sci Lett*, 2004; 223: 267
- [3] Uda T, Jacob K T, Hirasawa M. *Science*, 2000; 289: 2326
- [4] Harrison P G., Bailey C, Azelee W. *J Catalysis*, 1999; 186: 147
- [5] Laurent C, Zoltán A, Gál T P, Braun F J, DiSalvo B B, Jürgen H. *Solid State Chem*, 2001; 162: 90
- [6] Soh D B S, Seongwoo Y, Nilsson J, Sahu J K, Kyunghwan O, Seungin B, Yoonchan J, Codemard C, Dupriez P, Jaesun K, Philippor V. *IEEE J Q Wantum Electronic*, 2004; 40: 1275,
- [7] Kumar G A, Lu J R, Alexander, Kaminskii A, Ueda Ken-I, Member, Yagi Hideki, Yanagitani Takagimi, Unnikrishnan N V. *IEEE J Quantum Electron*, 2004; 40: 747
- [8] Amadeh A, Pahlevani B, Heshmati-Manesh S. *Corros Sci*, 2002; 44: 2321
- [9] Yamaguchi K, Itagaki K, Kim D Y, Ohtsuka M. *J Alloys Compd*, 1995; 221: 161
- [10] Fray D J. *Science*, 2000; 289: 2295
- [11] Worrell E, Martin N, Price L. *Energy*, 2002; 5: 1189
- [12] Yada M, Mihara M, Mouri S, Kuroki M, Kijima T. *Adv Mater*, 2002; 14: 309
- [13] Sohei U, Muhamad S, Takayuki I, Takashi N. *Synth Met*, 2005; 154: 217
- [14] Gleiter H. *Prog Mater Sci*, 1989; 33:223
- [15] Erb U, El-Sherik A M, Palumbo G, Aust K T. *Nanostruct Mater*, 1993; 2: 383
- [16] Valiev R Z, Korznikor A V, Mulyukov R R. *Mater Sci Eng*, 1993; A168: 141
- [17] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. *J Appl Phys*, 1988; 64: 6044
- [18] Zhang H W, Hei Z K, Liu G, Lu J, Lu K. *Acta Mater*, 2003; 51: 1871
- [19] Dogan C, Rawers J, Govier D, Korth G. *Nanostruct Mater*, 1994; 4: 631
- [20] Lillo T M, Korth G. *Nanostruct Mater*, 1998; 10: 95
- [21] Zhang H W, Gopalan R, Mukai T, Hono K. *Scr Mater*, 2005; 53: 863
- [22] Song X Y, Zhang J X, Yue M, Li E D, Zeng H, Lu N D, Zhou M L, Zuo T Y. *Adv Mater*, 2006; 18: 1210
- [23] Haia N H, Lemoine R. *J Magn Magn Mater*, 2005; 293: 75
- [24] Song X Y, Liu X M, Zhang J X. *J Am Ceram Soc*, 2006; 89: 494
- [25] Yang C C, Jiang Q. *Acta Mater*, 2005; 53: 3305
- [26] Jeong Hee-Won, Hata Seiichi, Shimokohbe Akira. *The 15th IEEE Int Conf on MEMS 2002, Las Vegas*, 2002: 372
- [27] Han M, Paulsen J A, Snyder J E, Jiles D C, Lograsso T A, Schlagel D L. *IEEE Trans Magn*, 2002; 38: 5
- [28] Kissinger. *Anal Chem*, 1957; 29: 1702
- [29] Lyubina J, Gutfleisch O, Skomski R, Muller K H, Schultz L. *Scr Mater*, 2005; 53: 469
- [30] Hong S J, Moon D G, Han J I, Chang S G, Huh M Y. *Sensors Proceeding of IEEE*, 2004; 2: 183
- [31] Peng Y C, Zhao X W, Fu G S, Wang Y L. *J Synth Cryst*, 2005; 34: 498
(彭英才, Zhao X W, 傅广生, 王英龙. 人工晶体学报, 2005; 34: 948)
- [32] Tritt T M, Nolas G S, Slack G A, Cohn J S. *J Appl Phys*, 1996; 11: 8412
- [33] Gschneidner K A Jr, Eyring L. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol.16, Amsterdam: North-Holland Publishing, 1993: 111
- [34] Lu K, Sui M L. *Acta Metall Mater*, 1995; 43: 3325
- [35] Suryanarayana C, Koch C C. *Hyperfine Interact*, 2000; 130: 5