

文章编号: 0258-7025(2003)11-1053-04

## ZnO 纳米粉吸光特性及其应用实例

吴润<sup>1</sup>, 谢长生<sup>2</sup>, 王爱华<sup>2</sup>, 从善海<sup>1</sup>, 杨英歌<sup>1</sup>, 蔡伟平<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室和纳米材料中心, 湖北 武汉 430081  
<sup>2</sup> 华中科技大学塑性成型及模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

**摘要** 用热物理法制备 ZnO 纳米晶须和纳米粒子, 该晶须从中心向空间三维拓展出四根针, 针的直径由根部向顶部逐渐变小, 使 ZnO 纳米晶须在很宽波段对光吸收。利用此特殊结构制备出纳米黑化吸收剂, 并应用于激光表面强化。与传统黑化剂的效果相比, 其 5Cr5MoSiV 钢淬硬层的显微硬度达到 792Hv, 增幅为 6%; 淬硬层的最大深度为 0.60 mm, 上升的幅度为 20%; 激光淬火功率下降了 300 W, 节能高达 30%。

**关键词** 激光技术; ZnO 纳米晶须; 光吸收; 纳米黑化吸收剂; 激光化

**中图分类号** TG 665; TB 383 **文献标识码** A

### Optical Absorbability of ZnO Nanopowders and Application in Surface-hardening of Materials

WU Run<sup>1</sup>, XIE Chang-sheng<sup>2</sup>, WANG Ai-hua<sup>2</sup>,  
CONG Shan-hai<sup>1</sup>, YANG Ying-ge<sup>1</sup>, CAI Wei-ping<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Key Lab of Hubei Province for Ceramics and Refractories or Nanomaterials Center,  
Wuhan University of Sci. & Tech., Wuhan, Hubei 430081, China  
<sup>2</sup> State Key Laboratory of Plastic Forming Simulation and Die & Mould Technology,  
Huazhong University of Sci. and Tech., Wuhan, Hubei 430074, China

**Abstract** ZnO nanopowders were synthesized by thermal physical method, which present two types of morphology, such as nanoparticles and nanowhiskers. The produced tetrapod nanowhiskers usually show four needle-like feet that originate from the center of the polyhedron. The nanowhiskers display a fantastic optical property of absorbing light, which is totally different from the nanoparticles. The nanowhiskers can enhance the absorptive ability of coating for CO<sub>2</sub> laser beam. The results show that the hardness and depth on the laser-hardened surface of steel 5Cr5MoSiV are improved dramatically. Compared with laser-hardening by using absorbent without the nanowhiskers, the hardening only demanded an 800 W output for CO<sub>2</sub> laser, saving the power as 30%.

**Key words** laser technique; ZnO nanowhiskers; light-absorption; nano-absorbent; laser-hardening

## 1 引言

ZnO 具有高的弹性模量和强度<sup>[1]</sup>, 它还是一种宽能带间隙的 *n*-型半导体材料<sup>[2]</sup>。其纳米粒子既能吸收紫外光和杀菌<sup>[3]</sup>, 还可改善压敏或气敏电阻的性能<sup>[4]</sup>。将其制成微米晶须, 与有机材料复合, 使材料具有隔音、防震和导电等功能<sup>[5~7]</sup>。ZnO 纳米粒子尺寸减少时其能隙可增大到 4.5eV, 在光谱分

析中吸收边蓝移<sup>[7]</sup>, 从而可使材料价带中电子可有效吸收紫外光而跃迁<sup>[8,9]</sup>, 其光性能得以改善。

ZnO 纳米晶须既能吸收紫外光, 又能吸收远红外光<sup>[10]</sup>。利用该纳米晶须的特殊结构, 可配置纳米黑化吸收剂应用于激光淬火中。本文在研究四针状 ZnO 纳米晶须的基础上, 配置出黑化吸收剂, 并将其应用于 5Cr5MoSiV 钢激光淬火中。

收稿日期: 2002-06-28; 收到修改稿日期: 2002-09-20

作者简介: 吴润(1957—), 男, 武汉科技大学材料冶金学院教授, 博士, 现为香港中文大学高级访问学者, 主要从事纳米材料及表面改性研究工作。E-mail: nanowust@hotmail.com

## 2 实验过程

将工业纯 Zn 块放入真空室内石墨坩埚中,感应加热至 1200℃,再用 Ar 气将 Zn 气焰导入氧化室中反应生成 ZnO 纳米晶须。氧化室中 Ar 与 O<sub>2</sub> 混合气体压力范围为 1000~10000 Pa,所得粉体结构分别用透射电镜(TEM)和 X 射线衍射仪确定。利用制得的 ZnO 纳米晶须配成纳米黑化吸收剂。将其均匀涂覆在试样的表面,待其自然干燥后,再用横流激励 CO<sub>2</sub> 激光器进行淬火,激光功率 700~1300 W,光斑直径为  $\phi$  4 mm,扫描速度为 15 mm/s。最后沿激光的入射方向截开试样,对截面进行金相分析,并用载荷为 200 gf 的 HX-500 型显微硬度计对钢淬火组织进行分析。

## 3 实验结果与分析讨论

### 3.1 ZnO 纳米晶须形态及其吸光特性

当氧化反应室中的气压为 2200 Pa 时,则所得 ZnO 粉为纳米晶须(图 1(a)),其特征为从中心向空间拓展出四根针,针的直径由根部向顶部变细,各针

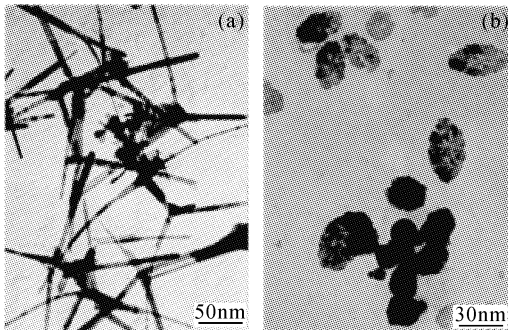


图 1 ZnO 纳米晶须(a)和纳米粒子(b)在 TEM 下的形貌

Fig. 1 Morphology of ZnO nanowhiskers (a) and nanoparticles (b)

向空间三维方向伸展,且成单晶结构<sup>[11]</sup>;当气压为 6000 Pa 时,Zn 蒸气焰很快被氧化,ZnO 分子碰撞生成粒子(图 1(b)),X 射线衍射表明它们为 ZnO 结构。此两种形态的纳米粉对光的漫反射行为为差别大,粒子对光漫反射均高于晶须(见图 2),它们对光的吸收系数  $\alpha$  与漫反射率有如下关系<sup>[12]</sup>

$$\alpha = \frac{S(1-R)^2}{2R}$$

其中, $R$  为漫反射率, $S$  为常数, $\alpha$  为吸收系数。ZnO 纳米晶须在光波波长很宽的范围内表现出对光有很强的吸收特性。

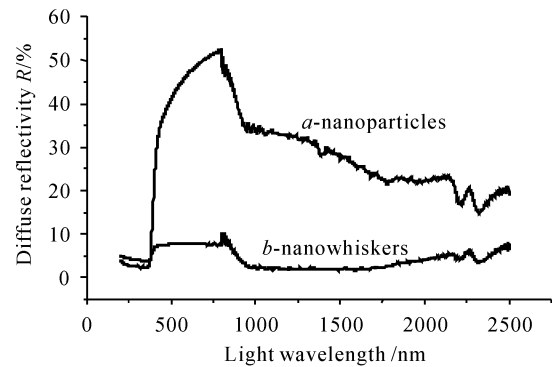


图 2 不同形态与结构的纳米 ZnO 对光的漫反射  
Fig. 2 Diffused reflection of ZnO nanoparticles (a) and nanowhiskers (b) to light

### 3.2 ZnO 纳米晶须对光的吸收

材料的红外吸收系数同它的介电函数的虚部成正比,由电介质理论,材料介电函数的虚部  $\epsilon''$  为<sup>[13]</sup>

$$\epsilon'' = \frac{\nu\omega(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega_{i_0}^2}{(\omega_{i_0}^2 - \omega^2) + \nu^2\omega^2}$$

式中, $\epsilon_\infty$  为光频介电常数, $\nu$  为阻尼因子, $\epsilon_0$  为静态介电常数, $\omega$  为入射光的圆频率, $\omega_{i_0}$  为横光学模频率。

当  $\omega = \omega_{i_0}$  时, $\epsilon''$  最大。材料表现出对红外光的强烈吸收。

对纳米晶须而言

$$\omega_{i_0} = \omega_{i_0}' - D(a - a_0)/a$$

式中, $a_0$  和  $\omega_{i_0}'$  分别代表块体材料的原子间距与横光学模频率。 $a$  代表纳米晶须的原子间距。 $D$  为常数。

其针直径变化范围较宽,在径向上内外压强差  $\Delta P$

$$\Delta P = 2F/d$$

式中  $F$  为针表面张力, $d$  为针直径。针径向上压强差  $\Delta P$  与其直径有关,ZnO 纳米晶须的最小直径为 2 nm,而最大的为 40 nm,同一根针不同部位的压强差变化范围也很大,这样不同直径的 ZnO 纳米晶须中原子间距  $a$  有一定的变化<sup>[7]</sup>,其结果使  $\omega_{i_0}$  在很大范围内变化,导致 ZnO 纳米晶须在很宽波段对光的吸收。ZnO 纳米晶须特有的结构可使其对 CO<sub>2</sub> 激光也吸收,从而用微量 ZnO 纳米晶须配成黑化吸收剂,可用于 5Cr5MoSiV 钢激光表面强化。

### 3.3 ZnO 纳米晶须对钢表面的淬火作用

#### 3.3.1 纳米黑化吸收剂对淬硬层组织的影响

用传统黑化剂进行激光淬火时,功率为 1100~1200 W 钢表面是正常的淬火组织,细小隐晶马氏

体、残留碳化物和少量的残余奥氏体(图 3(a))。用纳米黑化吸收剂可使淬火功率从 700 W 上升到 1300 W,淬火组织(图 3(b))几乎与图 3(a)所示的组织相同,工艺的可塑性增强。而且,只要 700 W 淬火就能得到理想的组织,淬火功率减少了 400 W。

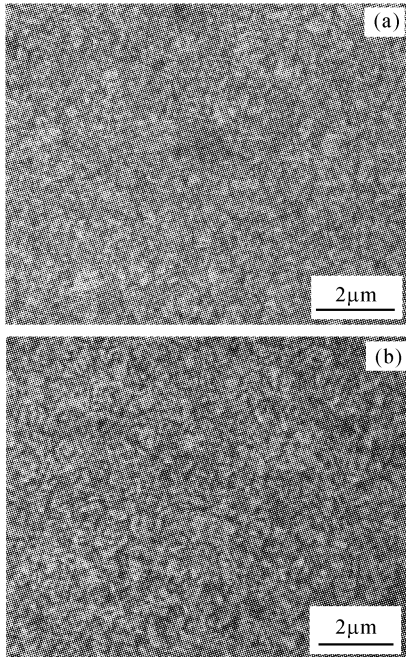


图 3 不同黑化剂的激光淬火组织  
(a) 传统黑化剂;(b) 纳米 ZnO 黑化剂

Fig. 3 Structure of the steel treated with traditional absorbent (a) and nano-absorbent (b)

### 3.3.2 纳米黑化吸收剂对淬硬层深度的影响

纳米黑化吸收剂与传统黑化剂相比,能使试样的淬硬层变深。其激光淬火功率和对应的淬硬层深度如图 4 所示。由图 4 可知,激光淬火功率为 900 W 时,用纳米黑化剂所得淬硬层深度达到最大,为 0.60 mm。而用传统黑化剂时,所得的最大淬硬层深度为 0.50 mm。相比较而言,用纳米黑化吸收剂的试样淬火后,其淬硬层深度增大了 0.1 mm,增幅为 20%。达到同样的淬硬层深度 0.50 mm,用纳米黑化吸收剂要求激光淬火功率为 700 W,而传统的要求功率达 1100 W。显然,应用纳米黑化吸收剂可节能 36.4%。

### 3.3.3 纳米黑化吸收剂对淬硬层显微硬度的影响

用不同黑化吸收剂激光淬火后,其淬火功率和对应的显微硬度如图 5 所示。纳米黑化吸收剂在 700 W 激光淬火后显微硬度最大,其值为 792Hv。而应用普通黑化吸收剂的试样,1000 W 激光淬火时显微硬度最大,其值为 748Hv。应用纳米黑化吸收

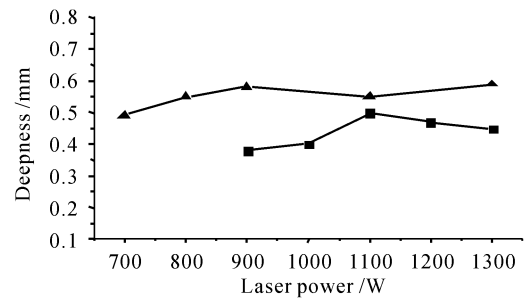


图 4 纳米黑化吸收剂(▲)和传统黑化剂(■)所得淬硬层深度

Fig. 4 Hardened depth of the steel by traditional absorbent (▲) and nano-absorbent (■)

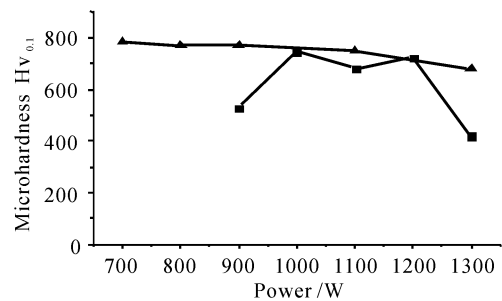


图 5 纳米黑化吸收剂(▲)和传统黑化剂(■)所得淬硬层硬度

Fig. 5 Effect of traditional absorbent (▲) and nano-absorbent (■) on the hardness

剂后,试样淬硬区的最大显微硬度提高了 44Hv,其增幅为 6%。

ZnO 纳米晶须提高激光表面强化的效果,改善激光淬火工艺、钢的表层组织和性能,这与其特有的立体结构有关。它们悬浮在黑化剂中,待其干燥后便均匀覆盖在钢的表面。在激光处理时,可观察到钢的表面有一薄层等离子体产生,这是因纳米晶须吸收光能熔化并蒸发所致。该等离子体对入射和被钢面散射的激光有强吸收<sup>[14]</sup>。因此,激光功率为 700 W 也能将钢表面淬硬,它能缓冲激光高能量束,使淬火功率到 1300 W。同样,因等离子体的作用纳米黑化剂使激光束较快将钢的表面加热到临界点以上,表面层奥氏体化时间稍长,淬硬层加深,淬火后的马氏体硬度也增加。

## 参 考 文 献

- 1 Charles M. Lieber, Le Xington, Peidong Yang *et al.*. Metal Oxide Nanorods [P]. United States Patent 5897945, Application No. 606892, April 27, 1999
- 2 D. W. Yuan, S. G. Song, R. F. Yan *et al.*. Formation of ZnO/metal composites by rapid oxidation

- of Zn metals [J]. *J. of Mater. Sci.*, 1999, **34**(6): 1293~1300
- 3 Zhu Yong, Le Yanying, Wang Xun *et al.*. Unique uses of nanometer ZnO [J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2000, **27**(3):14~16 (in Chinese)
- 4 S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar *et al.*. Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies [J]. *Materials Research Bulletin*, 1993, **28**(12):1303~1310
- 5 Z. W. Zhou, W. M. Peng, S. Y. Ke *et al.*. Tetrapod-shaped ZnO whisker and its composites [J]. *J. of Mater. Processing Technol.*, 1999, **89~90**(5):415~418
- 6 Lü Yuefeng, Wu Huawu. The synthesis, characteristic and application of tetrapod ZnO whiskers [J]. *Chemistry* (化学通报), 1996, **111**(1):12~16 (in Chinese)
- 7 Detlef W. Bahnemann, Claudius Kormann, Michael R. Hoffman. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study [J]. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(14):3789~3798
- 8 Deng Hai, Z. W. Zhou. The absorption behavior of tetrapod-shaped ZnO whiskers [J]. *J. of Southwest Jiaotong University* (西南交通大学学报), 1999, **7**(2):203~209 (in Chinese); Varistor studies [J]. *Materials Research Bulletin*, 1993, **28**(12):1303~1310
- 9 Li Zequn, Xu Xinglan, Tang Kangtai *et al.*. Investigation on the preparation of nanometer sized ZnO with special morphology and their UV-absorbing properties [J]. *Guangzhou Chemistry* (广州化学), 1998, (3):37~43 (in Chinese)
- 10 R. Wu, Changsheng Xie, Hui Xia *et al.*. The thermal physical formation of ZnO nanoparticles and their morphology [J]. *J. of Crystal Growth*, 2000, **217**(3):274~280
- 11 Hiroshi Iwanaga, Mitsabiro Fujii, Shin Takeuch. Interleg angles in tetrapod ZnO particles [J]. *J. Of Crystal Growth*, 1998, **183**(1~2):190~195
- 12 Yuan Zhihao, You Wei, Jia Junhui *et al.*. Optical absorption red shift of capped ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **115**(7):535~536
- 13 Wang Tao, Zhang Lide. The “Blue Shift” and “Widexatin” in the infrared absorption spectra of nanometer-sized silicon nitride [J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Science* (中国科学院研究生院学报), 1993, **10**(4):355~359 (in Chinese)
- 14 R. Wu, C. S. Xie. Condensation formation of Co-Fe nanoparticles and the related magnetic properties [J]. *Materials Letters*, 2003, **57**:1539~1543