

## 表面钝化纳米铝粉的制备及氧化机理分析

王建军<sup>1</sup>, 宋武林<sup>1,2</sup>, 郭连贵<sup>1</sup>, 谢长生<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学材料学院材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 华中科技大学分析测试中心, 湖北 武汉 430074)

**[摘要]** 采用高频感应线圈加热, 以蒸发-冷凝法制备了纳米铝粉, 用空气进行钝化处理, 得到有钝化层保护的纳米铝粉。使用透射电镜、场发射扫描电镜、X射线衍射、差热分析 DTA 等测试手段, 研究了表面钝化处理对纳米铝粉抗氧化性能的影响。结果表明: 经过表面钝化处理的纳米铝粉粒径范围为 15~60nm, 纳米铝粉表面包覆了 3~5nm 厚的氧化铝膜, 形成明显的核/壳结构, 具有较好的抗氧化性能, 这对于纳米铝粉的存储、活性保护机理的探讨有一定的意义。

**[关键词]** 含能材料; 纳米铝粉; 钝化; 制备; 氧化机理

**[中图分类号]** TG174.45; V512

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)02-0042-03

## Study on Preparation of Surface Passivated Aluminum Nanopowders and Its Oxidation Mechanism

WANG Jian-jun<sup>1</sup>, SONG Wu-lin<sup>1,2</sup>, GUO Lian-gui<sup>1</sup>, XIE Chang-sheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Analytical and Testing Center, Central China University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**[Abstract]** Aluminum nanopowders were synthesized by high frequency induction evaporation condensation method, and aluminum nanopowders was treated by passivation in air. The influence of surface passivation treatment on the oxidization resistance of aluminum nanopowders was investigated by means of several techniques, such as TEM, ESEM, X-ray diffraction, differential thermal analysis. The results show that aluminum nanopowders treated by passivation with size from 15nm to 60nm are covered by oxide layers with size from 3nm to 5nm, and shape the core structure. Aluminum nanopowders have good oxidization resistance. It is very important for studying the mechanism of storing and activity protection about Aluminum nanopowders.

**[Key words]** Energetic materials; Aluminum nanopowders; Passivation; Preparation; Oxidization mechanism

## 0 引言

目前, 国内外关于纳米铝粉在含能材料方面的应用已经取得了很大的进展<sup>[1]</sup>。纳米铝粉的小尺寸效应<sup>[2]</sup>在应用中已经展现出了优异的效果: 在固体火箭推进剂中用纳米铝粉取代普通微米铝粉, 其燃速提高了 30 多倍, 而在压强从常压增加到 11.03MPa 时, 含纳米铝粉的复合推进剂的压强指数为 0.43, 获得的比冲是普通推进剂的 400 倍<sup>[3]</sup>。但是, 因为纳米铝粒子具有的特殊体积和表面效应, 使其处于高度活化状态, 且活化点多, 易发生相变, 单位活性部位反应速度大, 对所处环境十分敏感, 容易与环境中的气体、液体分子发生交互作用, 使得暴露于

空气中的纳米铝粒子表面极易氧化, 甚至在空气中自燃, 从而引起纳米铝粒子稳定性下降并丧失其活性, 给存储和使用带来很大的困难。目前, 很多活性保护研究主要是从纳米粒子的表面结构设计和修饰入手, 有吸附惰性气体原子、氧化物壳层、有机物壳层、碳包覆技术、制备纳米复合粒子等几种保护方法<sup>[4]</sup>。氧化物壳层是通过在金属纳米粒子的表面包覆一层保护膜形成核/壳结构(俗称纳米胶囊), 隔离活性金属纳米粒子与周围环境的接触, 减少金属纳米粉末的氧化。本工作采用高频感应线圈加热, 以蒸发-冷凝法制备了纳米铝粉, 用空气进行钝化处理, 得到有钝化层保护的纳米铝粉, 使用透射电镜、场发射扫描电镜、X射线衍射、差热分析 DTA 等测试手段, 研究了表面钝化处理对纳米铝粉抗氧化性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验设备及方法

采用高频感应加热蒸发法制备钝化纳米铝粉。

**[收稿日期]** 2007-12-13

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(50471061)

**[作者简介]** 王建军(1973-), 男, 湖北洪湖人, 在读博士, 研究方向: 金属纳米粉活性控制及其稳定性研究。

试验设备:SP-25(A)型手提式高频感应加热器、装有冷却水系统的蒸发反应室及旋片式机械真空泵,其试验装置如图 1 所示。

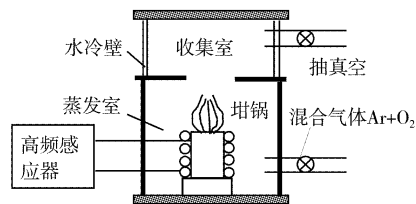


图 1 高频感应加热试验装置

Figure 1 Schematic diagram of high frequency induction heating

试验材料:工业纯铝块(99.99%)、外套耐火保护层的石墨-氧化铝复合坩埚。

## 1.2 试验过程

将工业纯铝块(99.99%)盛放于石墨-氧化铝复合坩埚中,对蒸发室抽真空,并用高纯 Ar(99.999%)清洗多次,以进一步降低真空室内杂质气体的浓度,再充入一定压力的高纯 Ar。启动高频感应电源,缓慢提升感应电流,使坩埚内的铝块熔化直至蒸发,并保持一定蒸发时间,最后通入少量空气进行钝化处理。

## 1.3 性能表征

- 1) 采用 FEI 公司 Tecnai G2 20 型透射电子显微镜在高分辨率下观察钝化纳米铝粒子颗粒的尺寸、分布、形态及形貌。
- 2) 采用 FEI 公司 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜观察纳米铝粒子的形貌及分散情况,并测量粒径的大小。
- 3) 采用 X Pert PRO X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$  辐射)对样品进行相及晶体结构分析,2 $\theta$  扫描范围:10°~90°。
- 4) 采用 NETZSCH STA 449C 热分析仪测试其热学性质(热焓、峰温等),试样质量控制在 1.5~2.0mg 之间,干氧气环境下,每分钟升温 10℃,从 100℃到 700℃。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 纳米铝粉的形貌和结构

图 2 为高频感应加热制备的纳米铝粉的 ESEM 及 TEM 照片。可以看出,表面钝化处理后,纳米铝粉颗粒大多为球形,具有明显的核壳结构,内核为结晶的铝,外壳为氧化铝膜。纳米铝粒子的直径约为 15~60nm,壳层的厚度约为 3~5nm。纳米铝粉粒径的变化与高频感应电流的变化、在蒸发过程中炉内压力的变化和保护气体 Ar 气流量的变化有关。一般情况下,随着高频感应电流的提高(在 Ar 气压力恒定的条件下),加热功率增加,蒸发温度升高,粉末颗粒尺寸增大。当充入 Ar 气压力较小时,在蒸发液面附近形成的晶核由于没有 Ar 气分子碰撞产生的阻挡作用,可以迅速离开液面而进入到收集器内,从而吸附长大和融合长大过程均受到抑制,因而粉末颗粒的尺寸较小;而随着惰性气体压力的增高,金属原子与惰性气体分子碰撞的几率增加,使金属原子扩散受到较大阻力,晶核吸附蒸气原子长大和晶核间互相碰撞融合长大加剧,从而形成较大的粒子<sup>[5]</sup>。氧化物壳层厚度是由充气量和钝化时间决定的<sup>[6]</sup>。

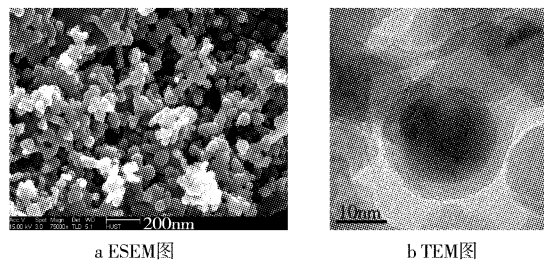


图 2 高频感应加热制备的纳米铝粉的 ESEM 及 TEM 照片

Figure 2 ESEM and TEM micrograph of aluminum nanopowders produced by high frequency induction heating

### 2.2 纳米铝粉的 XRD 分析

高频感应加热制备的纳米铝粉的 XRD 谱线如图 3 所示。其中 2 $\theta$  为衍射峰的衍射角,从图 3 中可以看出,试样中有 Al 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰。结合 XRD 图谱可知,各主要衍射峰的角度与普通铝的标准谱一致,呈面心立方结构,铝的衍射峰比较窄,内核铝结晶完整。图中还伴有弱的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰,这是钝化纳米铝粉表面形成的薄氧化铝膜,与图 2 中 TEM 观察的结果相一致。

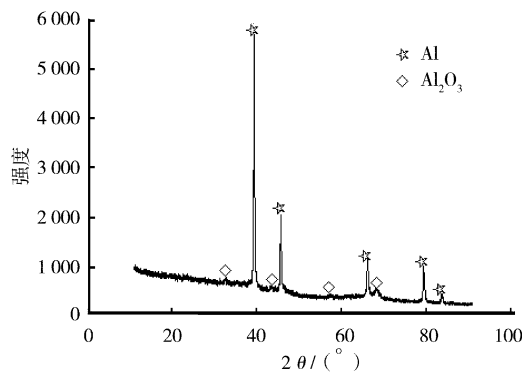


图 3 高频感应加热制备纳米铝粉的 XRD 谱线

Figure 3 XRD diffraction pattern of aluminum nanopowders produced by high frequency induction heating

### 2.3 纳米铝粉的 DTA 分析

纳米铝粉的 DTA 曲线如图 4 所示,在 400℃至铝的熔点(660℃)之间,纳米铝粉出现了放热峰。纳米铝粉在 400℃开始部分氧化,在 534.9℃出现放热峰尖,对应的放热量为 3 721J/g,这个温度低于铝的熔点(660℃),与普通铝粉的热行为有很大差异,放热曲线是由于固体纳米铝粉的氧化反应引起的,展现出只有纳米尺寸的粉末才能观察到的特殊热学特征<sup>[7]</sup>。

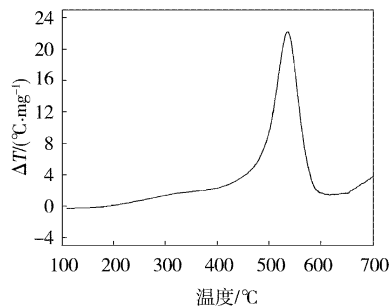


图 4 高频感应加热制备纳米铝粉的 DTA 曲线

Figure 4 DTA curves for aluminum powders produced by high frequency induction heating

## 2.4 讨论

对于纳米尺寸金属铝粉来说,随着粒径的减小,其比表面积越大,表面原子所占比例增多。而且由于这些表面原子配位不全,其键态和电子态与颗粒内部不同,必将导致纳米微粒表面活性位置增加。在惰性气氛中,制备好的纳米铝粉由于吸附的惰性气体原子层本身存在有不致密和随时被解吸的可能,而不足以保护金属纳米粒子的活性。因此,金属纳米粒子在存储和使用前需进行表面钝化,在制备出金属纳米粒子后,往反应室中缓慢通入含有少量空气(1%左右)的惰性气体,通过慢氧化反应在纳米铝粒子的表面形成金属的钝化氧化物壳层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,进而隔离金属粒子与周围环境的接触,从而提高金属纳米粒子的抗氧化性能。这也是目前常用的保持金属纳米粒子活性和稳定性的方法。

纳米铝粉的钝化处理过程可用 Young-Soon Kwon 的双电层模型<sup>[8]</sup> (electrical double layer, 如图 5 所示) 来描述。由于诱导偶极/偶极(induced-dipole/dipole)强烈相互作用,未钝化的带电粒子保留在分散介质(Ar)中。未带电的粒子通过扩散与 Ar 相互作用,电子从金属表面通过氧化层传输到氧化剂,同时氧化剂(质子  $\text{H}^+$ )本身通过金属-氧化物界面传输。正电荷粒子积累成静电场,足以中止氧化还原过程。负电荷在得到完全补偿前氧化还原过程得到加强,为了稳定电场,额外的金属将发生氧化,这样能垒的作用将使纳米铝粉趋于稳定,增强了纳米铝粉的抗氧化性能。

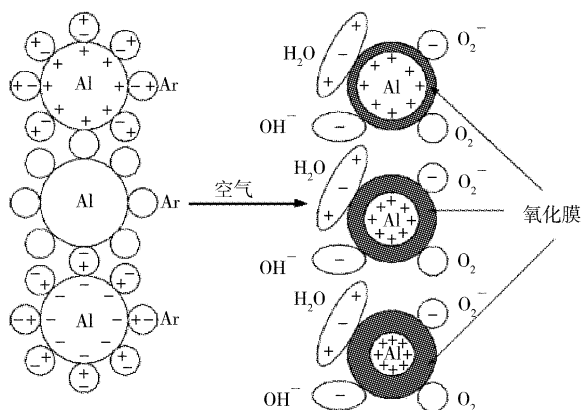


图5 空气中钝化期间带电铝粒子及中性铝粒子氧化示意图  
Figure 5 Diagram showing charged and neutral aluminum particles oxidized during passivation by air

钝化处理的纳米铝粉外部被一层钝化的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包裹着<sup>[9]</sup>, 随着时间条件的变化,壳层厚度会逐渐增加到 5nm,之后就不会再继续增加。壳层的厚度和结构对纳米铝粉的活性铝(金属铝)含量和稳定性影响较大。文献[10]认为氧化层的结构取决于晶粒的表面取向, $\text{Al}_2\text{O}_3$  相在 Al 表面呈现出完全无定形且原子密度低,根据 Mott 的金属保护氧化层形成理论,Al 的氧化层将生长到约 5nm 厚后停止生长,控制纳米铝粒子继续氧化。文献[11]利用可变电子分子反应动力学模拟法研究了 10~20nm 的纳米铝粒子在室温下氧气环境中的氧化行为,氧化物在 30ps 内呈线性生长,然后达到饱和,到临界厚度,停止生长。本工作中,纳米铝粉表面包裹了 4~5nm 厚的氧化铝膜,形成明显的核/壳结构,钝化膜的稳定性和具有极限厚度,提高了核内纳米

铝粉的抗氧化性能。

由于在粉末的存储、运输及加工过程中,往往希望纳米铝粉展现低的活性,受外界环境因素(温度、湿度等)的影响小,使产品在较长时间内性能稳定;另一方面,在固体火箭推进剂及火炸药中使用又希望其展现出高的活性,以获得高的能量释放速率和优越的燃烧效率。因此,纳米铝粉的活性控制和抗氧化性能研究是一个复杂而基础性的问题。金属纳米微粒在细微化过程中,表面易于形成氧化膜。氧化膜的存在,有利之处在于使金属被氧化膜保护,稳定性提高;但不利之处在于,随着氧化膜含量比例上升,活性反应物质比例下降,反应活性降低。我们认为当纳米微粒表面裸露,不包覆有其它壳层时,纳米铝粉活性才会增加。本工作中经过钝化处理的纳米铝粉,通过对其表征的情况可以看出,纳米铝粉表面形成了 3~5nm 厚的氧化铝壳层。这层壳层对纳米铝粉的能量释放毫无贡献,被称为“惰性组分”(dead weight)。而且钝化纳米铝粉中氧化铝的质量分数随着粒子尺寸的减小而增加<sup>[10]</sup>,也就是说随着粒度的减小,钝化纳米铝粉中氧化铝含量比例上升,活性反应物质比例下降,相应的氧化反应放热热焓也较低,从而活性较差。这也就是为什么目前在高能固体推进剂中使用更多的是微米铝粉,而不是纳米铝粉的原因。

而且,纳米铝粉的活性不仅取决于纳米粒子的尺寸大小,还取决于粒子表面包覆壳层的种类、结构、厚度以及粒子的制备方法。例如,美国 Lawrence Livermore 国家实验室<sup>[12]</sup>利用溶胶-凝胶法制备了具有核壳结构的  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  无机含能纳米复合体, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  壳层取代  $\text{Al}_2\text{O}_3$  壳层后具有双重功能,即作为氧化膜隔离活性铝与氧化剂,同时它本身可以与铝纳米粒子发生铝热反应释放能量,所释放的能量是 TNT 的 2 倍。我们课题组采用激光感应复合加热法也成功地在金属纳米粒子表面形成了几纳米厚的碳膜,性质稳定的碳壳取代  $\text{Al}_2\text{O}_3$  壳层后,不仅保护内核高活性的纳米铝粉,而且在燃烧时参与氧化反应可以获得较高的燃烧焓<sup>[13]</sup>。

## 3 结论

1) 采用高频感应线圈加热,以蒸发-冷凝法制备了纳米铝粉,用空气进行表面钝化处理,得到有钝化层保护的纳米铝粉。经过钝化处理的纳米铝粉粒径范围为 15~60nm,纳米铝粉表面包裹了 3~5nm 厚的氧化铝膜,形成明显的核/壳结构,提高了纳米铝粉的抗氧化能力。

2) 纳米铝粉的钝化处理提高了纳米铝粉的抗氧化能力,但这层壳层对纳米铝粉的能量释放毫无贡献,需要综合考虑纳米铝粉的制备方法,以及粒子表面包覆壳层的种类、结构、厚度等,在此基础上再解决活性控制和抗氧化性能才显得有意义。

## [参考文献]

- [1] Fang Chong, Li Shufen. Experimental research of the effects of superfine aluminum powders on the combustion characteristics of nepe propellants[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002, 27: 34-38

(下转第 58 页)

3) 熔覆层最高硬度达 436.2HV, 是基体硬度的 1.2 倍。

4) 由于 CO<sub>2</sub> 连续激光器相比 YAG 脉冲激光器, 功率较大, 输入基体的能量过多, 使热作用区增大, 进而导致基体稀释过多。后续将改用 YAG 脉冲激光器作为热源, 进行熔覆效果对比, 同时尝试调整粉末成分, 加入铈等稀土元素, 进一步优化材料参数和工艺参数, 进行多道、多层熔覆试验, 并测试熔覆层的耐疲劳性能、耐摩擦磨损性能、耐腐蚀和高温性能等, 形成比较完善的有应用价值的修复 K418 涡轮导向器的新工艺。

(上接第 41 页)

3) 随着碳化硅(SiC)抗氧化涂层厚度的增加, 泡沫炭的抗氧化性能也不断增强。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Klett J W, Hardy R, Romine E, et al. High-thermal-conductivity, mesophase pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties[J]. Carbon, 2000, 38(7): 953-973
- [2] Chen Ya, Chen Baizhen, Shi Xichang, et al. Preparation of pitch-based carbon foam using polyurethane foam template [J]. Carbon, 2007, 45(10): 2 032-2 034
- [3] Yu Qijun, Anthony G Straatman, Brian E Thompson. Carbon-foam finned tubes in air-water heat exchangers[J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(2/3): 131-143

(上接第 44 页)

- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 112-138
- [3] Mench M M, Yeh C L, Kuo K K. Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultra-fine aluminum powders (alex) [A]. 29th Int. Annual Conference of ICT[C]. Germany: Karlsruhe, 1998. 1-15
- [4] 张小塔, 宋武林, 胡木林, 等. 核壳结构纳米复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(11): 209-211
- [5] Kaito C. Coalescence growth mechanism of smoke particles[J]. Jpn J Appl Phys, 1985, 24(3): 261-264
- [6] Vladimir A Arkhipov, Sergey S Bondarchuk, Alexander B Vorozhtsov, et al. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(6): 319-333
- [7] Jones D E G, Brousseau P, Fouchard R C, et al. Thermal characterization of passivated nanometer size aluminium powders[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 61: 805-818
- [8] Young-Soon Kwon, Alexander A Gromov, Alexander P Ilyin, et al. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires[J]. Applied Surface Science, 2003, 211: 57-67
- [9] Li Ying, Song Wulin, Xie Changsheng, et al. Influence of humidity on the thermal behavior of aluminum nanopowders[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97: 127-131
- [10] Phung X, Groza J, Stach E A, et al. Surface characterization of metal nanoparticles[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, 359: 261-268

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 刘文长, 薛玉芳, 宋广生, 等. 激光熔覆技术的研究现状[J]. 粉末冶金技术, 1998, 16(3): 209-212
- [2] 汪刘应, 王汉功, 苏勋家, 等. 铝合金表面激光熔覆 NiCrBSi 涂层工艺参数对显微组织的影响[J]. 金属热处理, 1999, 24(7): 12-14
- [3] 董世运, 韩杰才, 王茂才, 等. 激光熔覆铜合金涂层的组织特征及结晶过程分析[J]. 金属热处理, 2000, 28(3): 1-3
- [4] Wang M X, Wang C Y, Zhang X L, et al. Effects of the stabilization conditions on the structural properties of mesophase-pitch-based carbon foams[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3 371-3 372
- [5] Klett J W, Trammell M. Parametric investigation of a graphite foam evaporator in a thermosyphon with fluorinert and a silicon CMOS chip [J]. IEEE T Dev Mater Reliabi, 2004, 4(4): 626-637
- [6] Dhami T L, Bahl O P, Awasthy B R. Oxidation-resistant carbon-carbon composites up to 1 700℃[J]. Carbon, 1995, 33(4): 479-490
- [7] Lu W M, Chung D D L. Oxidation protection of Carbon materials by acid phosphate impregnation[J]. Carbon, 2002, 40(8): 1 249-1 254
- [8] 王海军, 王齐华, 顾秀娟. 炭/炭复合材料抗氧化研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 117-121
- [11] Timothy Campbell, Rajiv Kalai, Aiichiro Nakano, et al. Oxidation of aluminum nanoclusters[J]. Physical Review B, 2005, 71: 205413
- [12] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using Sol-Gel methodologies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285: 338-345
- [13] Guo Liangui, Song Wulin, Xie Changsheng, et al. Characterization and thermal properties of carbon-coated aluminum nanopowders prepared by laser-induction complex heating in methane[J]. Materials Letters, 2007, 61(14/15): 3 211-3 214

专利名称: 镀膜设备

专利申请号: 03109599.2 公开号: CN1536099

申请日: 2003-04-11 公开日: 2004-10-13

申请人: 台湾省精碟科技股份有限公司

一种镀膜设备, 包括一动力单元、一传动机构、一监控机构、一基板承载机构及一镀膜源。其中, 动力单元具有一旋转轴心; 传动机构包括一第一齿轮及一第二齿轮, 且第一齿轮轴设于旋转轴心, 第二齿轮与第一齿轮相啮合, 第二齿轮的中央具有一第一开口; 监控机构具有至少两个测试组件; 基板承载机构连设于第二齿轮且具有一第二开口, 第二开口与第一开口相对而设, 监控机构穿设于第一开口及第二开口中; 镀膜源与基板承载机构及测试组件相对而设。