

文章编号: 1006-9941(2006)04-0276-04

粒径大小对高频感应加热制备纳米铝粉活性影响

郭连贵, 宋武林, 谢长生, 胡木林, 王建军

(华中科技大学材料学院模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用高频感应加热蒸发-冷凝法制备了 20, 25, 50 nm 三种不同粒度的纳米铝粉, 并运用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 对纳米铝粉进行表征, 使用差热分析 (DTA) 研究了不同粒径纳米铝粉的热学行为。结果发现, 随着纳米粒子粒径从 50 nm 减小到 20 nm, 纳米铝粉反应放热热焓从 $3.721 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $0.928 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 即随着粒径的减小纳米铝粉的活性反而变低。认为这是由于铝纳米粒子表面氧化铝膜含量的增加, 采用高频感应加热方法制备的粒子不存在内部储能所致。因此, 纳米铝粉的活性, 不仅取决于粒子的尺寸大小, 还取决于粒子的制备方法, 以及粒子表面包覆壳层的种类、结构、厚度等。

关键词: 材料科学; 纳米铝粉; 粒子尺寸; 活性; 热学行为; 储能

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

1 引言

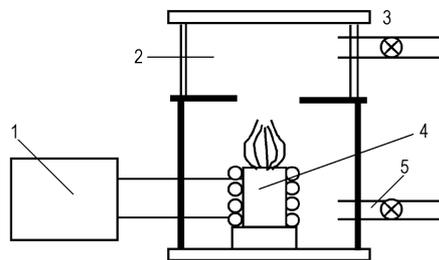
金属铝粉是固体火箭推进剂及火炸药中广泛采用的金属添加剂。但目前使用的传统微米级铝粉存在很多问题, 这种铝粉在推进剂燃烧表面上先熔化再燃烧, 熔化的铝颗粒凝结成大的“集块”(尺寸达到 50 ~ 200 μm), 降低了燃速。同时, 产生燃烧不完全、增加红外信号、喷管的两相流损失和形成羽烟状的气体排出等缺陷^[1]。纳米结构材料因其具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应, 表现出许多与传统材料不同的独特性能。利用纳米技术对已有的含能材料(如铝粉)进行加工处理, 可获得能量释放速率高的纳米新材料(如纳米铝粉)。在固体火箭推进剂中用纳米铝粉取代普通微米铝粉, 其燃速可提高 30 多倍, 当压强从常压增加到 11.03 MPa 时, 含纳米铝粉的复合推进剂的压强指数为 0.43, 其比冲是普通推进剂的 400 倍^[2]。

目前国外对微米铝粉、超细铝粉(0.1 ~ 1 μm)及纳米铝粉(100 nm 以下)热学行为及燃烧性能开展了对比研究^[3-8]。一般认为, 铝纳米粒子越小, 其比表面积越大, 表面能越高, 化学反应活性越好, 其低温反应放热焓值越多。本文采用高频感应加热蒸发-冷凝法

制备了三种 100 nm 以下、不同粒径的铝纳米粒子, 使用 DTA 测定其热学性能, 研究粒径大小对铝纳米粒子活性的影响规律。

2 实验

采用高频感应加热蒸发法制备纳米铝粉, 实验装置如图 1 所示。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浓度, 然后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, 并保持一定的蒸发时间, 最后通入少量空气进行钝化处理。纳米铝粉颗粒大小可通过调整高频感应电流及惰性气体压力来控制(见表 1)。



1—高频感应器, 2—收集室, 3—抽真空,
4—坩埚, 5—气体充入管

图 1 高频感应加热实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of high frequency induction heating

1—high frequency induction heating resource,
2—collector, 3—pumping, 4—crucible, 5—gas inlet

收稿日期: 2005-12-22; 修回日期: 2006-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(50471061)

作者简介: 郭连贵(1978-), 男, 在读博士, 从事核壳结构纳米铝粉的制备及其活性研究。e-mail: whglgui@yahoo.com.cn

通讯联系人: 宋武林(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 从事材料激光表面改性新技术的研究及推进剂纳米铝粉表面改性技术的研究。

e-mail: wulins@public.wh.hb

表1 高频感应加热制备纳米铝粉的工艺参数

Table 1 Processing parameters of aluminum nanopowders produced by high frequency induction heating

processing parameter	sample a	sample b	sample c
induction current/A	600	620	680
argon pressure/Pa	0	1333	4000

采用 Fei 公司 Tecnai G2 20 型透射电镜观测样品晶粒的尺寸、分布及形貌,样品制备方法是:将粉末放入无水乙醇中用超声波分散,再将覆有碳膜的铜网在已分散的溶液中蘸一下,取出晾干制成电镜样品;采

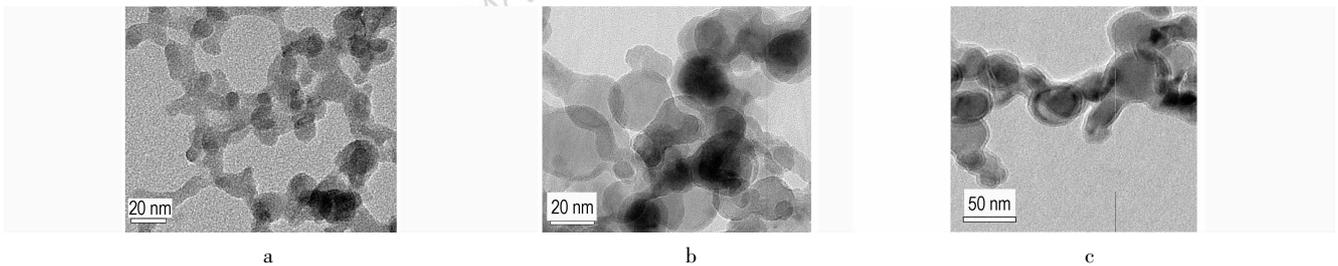


图2 高频感应加热制备纳米铝粉的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrograph of aluminum nanopowders produced by high frequency induction heating

如图2试样 a 所示,当蒸发室未通入惰性气体时,在蒸发液面附近形成的晶核由于没有 Ar 气体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,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(试样 b、c)^[9]。此外,从试样 a 的高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)照片(见图3)还可清楚地看出,经过钝化处理以后,铝纳米粒子表面包覆了约 4 nm 厚的氧化铝膜,形成明显的核/壳结构。

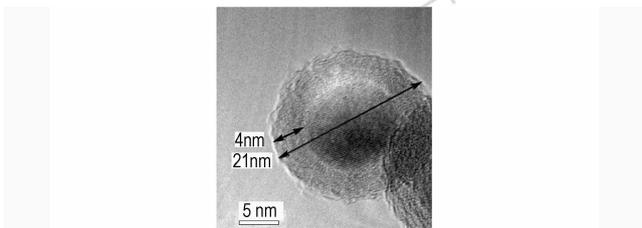


图3 高频感应加热制备纳米铝粉试样 a 的 HRTEM 照片

Fig.3 HRTEM micrograph of aluminum nanopowders (sample a) produced by high frequency induction heating

3.2 纳米铝粉的 XRD 分析

高频感应加热蒸发制备铝纳米粒子的 XRD 谱线

用 χ' Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (Cu K_{α} 辐射) 对样品进行相及晶体结构分析, 2θ 扫描范围: $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$; 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 ~ 2.0 mg, 干氧气环境下, 升温速度为 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 从 100°C 到 700°C 。

3 实验结果与讨论

3.1 纳米铝粉的形貌、结构

图2为高频感应加热蒸发制备铝纳米粒子的 TEM 照片, 试样 a、b、c 的平均粒径分别为 20、25、50 nm。

如图4所示。

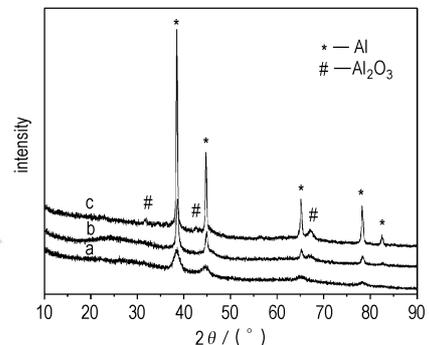


图4 高频感应加热制备纳米铝粉的 XRD 谱线

Fig.4 XRD diffraction spectra of aluminum nanopowders produced by high frequency induction heating

可以看出,从试样 c 到试样 a,随着纳米铝粉粒径的减小,X 射线衍射峰逐渐宽化,这可以根据谢乐公式 ($D_c = 0.89\lambda / B \cdot \cos\theta$) 得到解释,平均晶粒尺寸 D_c 越小,衍射峰半高宽 B 越大。此外,对于较小尺寸的粒子(如试样 a、b),由于其颗粒晶粒度小、结晶度较差,造成 X 射线衍射峰较弱。粉末的 XRD 结果还表明,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。其中小尺寸粒子试样 a、b 的 XRD 谱没有观察到 Al_2O_3 峰或 Al_2O_3 峰不明显,与 Sanchez-Lopez^[10] 观察的结果(平均粒径 23 nm)是一致的,从

HRTEM照片(见图3)可以看出,这是由于铝纳米粒子表面包覆了一层几纳米厚的非晶氧化铝所致;而较大尺寸粒子试样c则伴随有弱的 Al_2O_3 峰,这是钝化纳米铝粉表面形成的氧化铝部分结晶的结果。

3.3 纳米铝粉的 DTA 分析

纳米铝粉的 DTA 曲线如图5所示,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 至铝的熔点($660\text{ }^\circ\text{C}$)之间不同粒度的纳米铝粉均出现了放热峰,放热曲线是由于固体纳米铝粉的氧化反应引起的,展现出了只有纳米尺寸的粉末才能观察到的特殊热学特征^[4]。从不同粒径纳米铝粉 DTA 测量数据可以看出,纳米铝粉随着粒径的减小,发生在铝熔点之前的氧化反应放热热焓反而减少,活性表现越低。

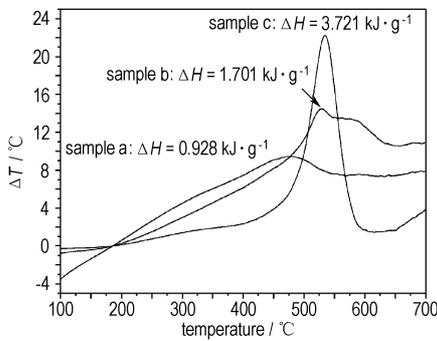


图5 高频感应加热制备纳米铝粉的 DTA 曲线

Fig. 5 DTA curves for aluminum nanopowders produced by high frequency induction heating

3.4 讨 论

反应放热热焓的大小是衡量纳米铝粉含能材料活性的一个重要指标。对于纳米尺寸的金属铝粉来说,随着粒径的减小,其比表面积增大,表面原子数所占比例增多。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。从这个角度来看,随着粒子粒径的减小,纳米铝粉应该具有更高的化学反应活性,其释放的反应热焓也较多。但从本实验结果来看(见图5),随着铝纳米粒子粒度从 50 nm 减小到 20 nm ,纳米铝粉反应放热热焓从 $3.721\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 减少到 $0.928\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,也就是说随着粒径的减小纳米铝粉活性反而变低。因此我们认为纳米粒子随粒径减小活性增加是有条件的,即当纳米粒子表面裸露时,如铝纳米粒子表面为纯铝,不包覆有其它壳层时,随粒径的减小活性才会增加,但这又是不可能的。由于纳米微粒具有高的比表面积和高的化学反应活性,使得其对所处环境(温度、湿度等)十分敏感,当纳米微粒暴露在外(如与空气或其他氧化物接触)时,表面原子十分容易与氧(指所有可能的

氧化剂中的氧,即活性氧 $[\text{O}]$)结合而被氧化。通过对本实验钝化处理的纳米铝粉表征情况(见图3)可以看出,纳米铝粉表面形成了 $4\sim 5\text{ nm}$ 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重量百分比随着粒子尺寸的减小而增加^[11],其结果是纳米铝粉中惰性物质氧化铝含量比例上升,活性反应物质比例下降,粒径越小活性丧失越严重,氧化反应放热热焓也越低。

从目前纳米在固体推进剂中的应用进展及我们的试验结果可知,纳米铝粉活性丧失严重是制约其应用的主要原因,因此国内外对纳米铝粉活性的保护开展了很多研究。美国 Lawrence Livermore 国家实验室^[12]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, Fe_2O_3 壳层取代 Al_2O_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 的两倍。我们课题组^[13]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碳膜,性质稳定的碳壳取代 Al_2O_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。张凯等人^[14]将纳米铝粉用高分子材料进行微胶囊化,不仅可以避免纳米铝粉与氧气发生反应而失活,又可以在高热条件下迅速烧蚀掉有机层而使纳米铝粉在某一瞬间释放出来。

此外,试验结果(见图5)还验证一个事实,制备环境较为缓和的高频感应加热方法制备的纳米铝粉内部不含有储能。因为含有晶体缺陷(空位、位错、孪晶等)的纳米粒子其内部含有储能(stored energy),随着粒径的减小,内部储能增多,将处于更为高度的活化状态,其额外的内部储能将在一定条件下释放出来。但 Desensa^[15]等人根据在快速凝固过程中固体颗粒表面壳层的迅速收缩对内部液体部分的压缩可能产生额外能量的储能模型计算表明,只有在极高的冷却速度条件下,才有可能产生可观测到的储能。如电爆炸丝法^[16]制备的纳米铝粉 Alex,利用脉冲大电流($500\sim 800\text{ kA}$)作用于金属丝并产生 $10000\sim 20000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温,金属的蒸气压非常高,在这样非平衡的条件下制备的纳米铝粉含有较高的内部储能。因此从纳米粒子内部储能这个角度出发,纳米铝粉的活性还与粉末的制备方法密切相关。

4 结 论

(1) 采用高频感应加热方法制备了粒径分别为

20,25,50 nm 的纳米铝粉,DTA 结果表明:随着粒径从 50 nm 减小到 20 nm,纳米铝粉反应放热热焓从 3.721 kJ·g⁻¹减少到 0.928 kJ·g⁻¹,即随着粒径的减小纳米铝粉活性反而变低。

(2) 纳米铝粉活性随粒径减小而降低是由于纳米铝粉表面惰性氧化铝含量比例增加以及高频感应加热方法制备的粉末不存在内部储能所致。

(3) 减小粒子的尺寸固然是提高纳米铝粉活性的一种方法,但需要综合考虑粒子的制备方法,以及粒子表面包覆壳层的种类、结构、厚度等因素,在此基础上再追求粒子的小尺寸才有意义。

参考文献:

- [1] 李疏芬,金乐骥. 铝粉粒度对含铝推进剂燃烧特性的影响[J]. 含能材料,1996,4(2): 68-74.
LI Shu-fen, JIN Le-ji. Effects of aluminum particles size on combustion behavior of propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(2): 68-74.
- [2] Mench M M, Yeh C L, Kuo K K. Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultra-fine aluminum powders (Alex) [A]. 29th International Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, June 30 - July, 1998, pp. 30/1 - 15.
- [3] Mench M M, Kuo K K, Yeh C L, et al. Comparison of the thermal behavior of regular and ultra-fine aluminum[J]. *Combustion Science and Technology*, 1998, 135: 269-292.
- [4] Jones D E G, Brousseau P, Fouchard R C, et al. Thermal characterization of passivated nanometer size aluminum powders[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 61: 805-818.
- [5] Kwok Q S M, Fouchard R C, Turcotte A M, et al. Characterization of aluminum nanopowder compositions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 229-240.
- [6] Brousseau P, John Anderson C. Nanometric aluminum in explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 300-306.
- [7] Kwon Y S, Moon J S, Ilyin A, et al. Estimation of the reactivity of aluminum superfine powders for energetic applications [J]. *Combustion Science and Technology*, 2004, 176: 277-288.
- [8] Michelle L Pantoya, John J G. Combustion behavior of highly energetic thermites: Nano versus micron composites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30: 53-62.
- [9] Kaito C. Coalescence growth mechanism of smoke particles [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1985, 24 (3): 261-264.
- [10] Sanchez-Lopez J C, Caballero A, Fernandez A. Characterisation of passivated aluminium nanopowders: An XPS and TEM/EELS study [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 1195-1200.
- [11] Sanchez-Lopez J C, Gonzalez-Elipse A R, Fernandez A. Passivation of nanocrystalline Al prepared by the gas phase condensation method: An X-ray photoelectron spectroscopy study [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13: 703-710.
- [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] MA Y W, HU Z, HU J H, et al. A practical route to the production of carbon nanocages [J]. *Carbon*, 2005, 43: 1667-1672.
- [14] 张凯,傅强,范敬辉,等. 纳米铝粉微胶囊的制备及表征 [J]. 含能材料, 2005, 13(1): 4-6.
ZHANG Kai, FU Qiang, FAN Jing-hui, et al. Preparation and characterization of nano-aluminum microcapsules [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 4-6.
- [15] Desena J T, Kuo K K. Evaluation of stored energy in ultrafine aluminum powder produced by plasma explosion [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1999, 15(6): 794-800.
- [16] DONG S S, ZHOU G T, YANG H B. Thermal characteristic of ultrafine-grained aluminum produced by wire electrical explosion [J]. *Scripta Mater*, 2001, 44: 17-23.

Effect of Particle Size on Activity of Aluminum Nanopowders Produced by High Frequency Induction Heating

GUO Lian-gui, SONG Wu-lin, XIE Chang-sheng, HU Mu-lin, WANG Jian-jun

(State Key Laboratory of Dies Technology, Department of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Three different aluminum nanopowders with mean particle size of 20 nm, 25 nm and 50 nm were synthesized by high frequency induction evaporation condensation method. Structure and morphology of these aluminum nanopowders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), and the thermal behaviors of them were studied using differential thermal analysis (DTA). The results show that the enthalpy change for oxidizing reaction of Al nanopowders is reduced from 3.721 kJ·g⁻¹ to 0.928 kJ·g⁻¹ as Al particle size decreases from 50 nm to 20 nm, so the reactivity of aluminum nanopowders becomes low as the particle size decreases, which is possibly due to the increase of surface oxide of aluminum nanoparticles and the absence of stored energy in aluminum nanopowders. Therefore, the reactivity of Al nanopowders in air depends on the particle size, the preparation method, as well as the type, structure and thickness of the surface passivating layer.

Key words: materials science; aluminum nanopowder; particle size; activity; thermal behavior; stored energy