

文章编号:1006-9941(2021)10-0904-10

# 基于聚焦离子束的微米铝粉界面结构制备和氧化特性研究

王敬凯<sup>1,2</sup>,陈捷<sup>2</sup>,刘帅<sup>3</sup>,睢贺良<sup>2</sup>,索志荣<sup>1</sup>,银颖<sup>2,1</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999;  
3. 西安石油大学理学院, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 为直观地研究金属铝核/氧化层的界面结构,以聚焦离子束微纳加工技术为基础,成功建立了2~8 μm铝粉颗粒的切片方法。对于尺寸2~8 μm的铝粉颗粒,可通过结合聚焦离子束(FIB)直接切割与剖面减薄获得切片。所制备的切片样品的界面结构清晰完整,氧化层未被破坏;通过进一步联用扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、能谱线扫描及元素面分布等多种表征手段,获得了不同老化条件下铝颗粒“核-壳”界面的微观结构、结晶性和元素分布等信息。发现铝颗粒表面氧化层中Al和O元素的化学计量比偏离于标准Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,呈现梯度分布特征;定量地获得了铝颗粒氧化层厚度与老化温度之间的正相关关系,未经热老化样品的氧化层厚度约5.4 nm,75 °C和95 °C老化样品的氧化层厚度分别增加至(34.1±2.1) nm和(51.3±2.2) nm。

**关键词:** 聚焦离子束(FIB);微纳加工技术;高分辨透射电镜;梯度分布;氧化层厚度;微米铝粉

中图分类号:TJ55;Q560.1

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2020323

## 1 引言

金属铝粉的化学性质较为活泼,在空气环境下极易发生表面氧化而形成“金属核/氧化层”的核-壳结构<sup>[1-2]</sup>,且高温、高相对湿度及高比表面积等条件均会加速其氧化过程<sup>[3-4]</sup>。表面氧化层将对微米尺度下金属铝颗粒的化学活性、燃烧特性及导热系数等性能造成不良影响<sup>[5-8]</sup>。因此,精确表征铝粉颗粒在不同环境下的表面氧化层结构,将为提高其在严苛条件下的服役性能提供重要参考。高分辨透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)能够实现纳米级铝颗粒微观结构的直接表征<sup>[9-12]</sup>,然而,当铝颗粒尺度处于微米或亚微米量级时,电子无法穿透样品导致其内部结构无法成像,严重限制了对铝粉颗粒表面和内部结构的有效分析。同时,由于加工精度的限制,

传统的离子减薄、双喷等手段也无法满足TEM样品制备及表征的要求。因此,选择先进的微纳加工技术,开发针对微米尺度材料的结构表征新方法,对研究铝粉在不同老化条件下的结构演化过程具有重要意义。

聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)技术是把离子束斑聚焦到亚微米甚至纳米级尺寸,通过偏转系统实现微细束加工的新技术,可实现对材料微观区域的高精度减薄、刻蚀等功能,目前已广泛应用于微/纳米加工领域<sup>[13-14]</sup>。然而,借助FIB技术对微米铝颗粒进行高精度微纳加工,实现其“金属核/氧化层”表界面结构的有效表征,目前相关的研究工作仍未开展。为此,本工作通过联用FIB-HRTEM技术,探索了不同粒径铝颗粒的最佳切片方法与工艺,制备了不同老化条件处理的铝颗粒切片样品;在此基础上,对切片样品的微观结构、结晶性和元素分布等进行了详细表征,直接获取氧化层的厚度信息,从定量水平建立了不同老化条件下铝颗粒氧化层的演化规律,为评估铝粉的老化失活和性能退化等提供了重要依据。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

铝粉,2~8 μm,中国工程物理研究院化工材料研

收稿日期:2020-12-18;修回日期:2021-03-02

网络出版日期:2021-07-14

作者简介:王敬凯(1993-),男,硕士研究生,主要从事材料表征与老化研究。e-mail:15228776369@163.com

通信联系人:银颖(1987-),男,博士,助理研究员,主要从事材料老化失效与含能材料热安全评估研究。e-mail:yinying93@163.com

索志荣(1973-),男,博士,教授,主要从事分析化学相关工作。  
e-mail:suozhirong@163.com

引用本文:王敬凯,陈捷,刘帅,等.基于聚焦离子束的微米铝粉界面结构制备和氧化特性研究[J].含能材料,2021,29(10):904-913.

WANG Jing-kai, CHEN Jie, LIU Shuai, et al. Preparation and Oxidation Characteristics of Micron Aluminum Powder Interface Structure Based on Focused Ion Beam[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(10):904-913.

究所。

微观形貌的表征:场发射扫描电子显微镜,型号为FESEM,日立S-4800,测试环境温度为21~25℃,真空度高于 $5 \times 10^{-4}$  Pa;微米铝颗粒刻蚀和减薄:聚焦离子束(FIB)系统,型号为FEI Quanta 3D 600型,离子束最大电压为30 kV,最大电流密度为 $58 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,最小束斑直径为5 nm,液态离子源选用Ga和Pt低蒸汽压金属,真空度高于 $10^{-4}$  Pa;内部结构和元素分布表征:高分辨透射电子显微镜/能谱仪,型号为JEM-2100UHR STEM/EDS,真空度为 $5 \times 10^{-4}$  Pa。

2.2 实验过程

2.2.1 铝粉老化实验

将2~8 μm铝粉分别放入75℃和95℃烘箱,氧化气氛为空气,恒温保持40天;另取2~8 μm铝粉置于室温环境40天。

2.2.2 铝颗粒的FIB加工与结构表征

首先通过SEM表征铝球的形貌特征,确定微球的

尺寸,并据此选择FIB切割过程中选用的机械臂针尖型号、离子束流大小等工艺参数。通过FIB技术对铝球进行微区切割,操作流程如图1所示。步骤1:通过Pt沉积,将机械臂针尖与待切割的单个铝球焊接固定,移动机械臂将铝球取出(图2a);步骤2:通过离子束切割,将未固定端减薄至接近半球面处(图2b);步骤3:通过离子束切割将针尖与样品分离,再次使用Pt沉积将针尖焊接在半球面位置,重复步骤2,得到厚度在100~200 nm左右的圆盘状薄片(图2c图2d);步骤4:移动机械臂,将样品转移并水平焊接在半截网的标记处,随后通过离子束将针尖与样品切割分离,样品即制备完成(图2e图2f)。最后,将载有样品的载网置于高分辨电镜观察区,采用HRTEM观察样品边缘区域,通过晶格高分辨图像、EDS线扫描及元素面分布扫描等多种元素组分、晶体结构分析方法,共同确定样品边缘氧化铝层的厚度,从而得到铝球表面的氧化层厚度的定量数据。整体实验流程图如图2。

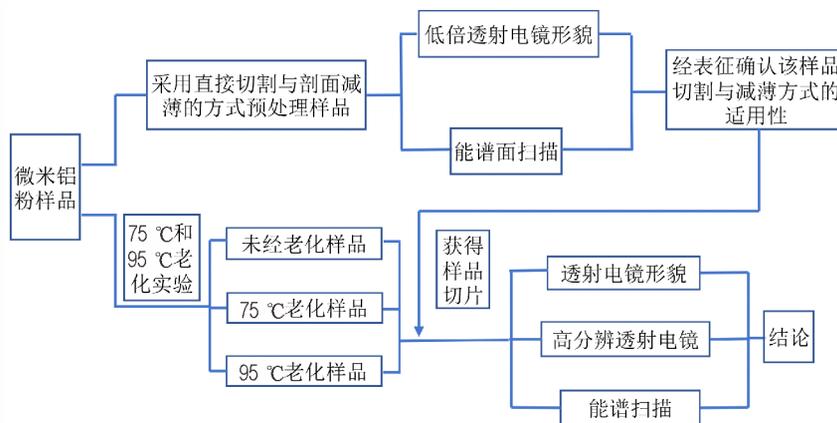


图1 实验流程图

Fig.1 Flow chart of experiment

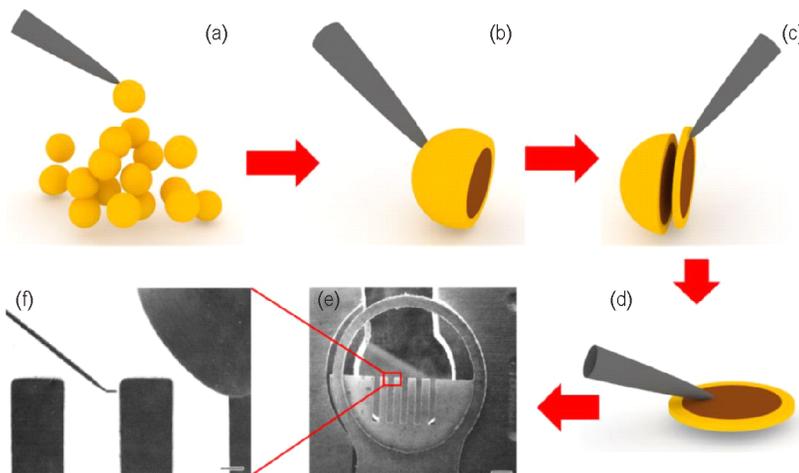


图2 聚焦离子束切割法制备微米级铝颗粒切片的流程示意图

Fig.2 Schematic diagram of the slice preparation of micron aluminum particles by FIB process

表1 FIB技术对铝球微区的切割工艺参数

Table 1 Cutting process parameters of aluminum ball micro area by FIB technology

technology	type	parameters
deposition process of Pt	incidence angle	52°
	deposition pattern	rectangle
	pattern	Pt
	tip current density	2~6 Pa·μm <sup>2</sup>
	deposition time	2 min
cutting technology of FIB	tip current	1~3 nA
	cutting area	Both sides of the sedimentary layer of Pt
	pattern	Beam current of Ga
	incidence angle	50.5°, 53.5°
thinning process of FIB	cutting time	5 min
	tip current	0.1~1 nA
	cutting area	Both sides of the sedimentary layer of Pt
	pattern	Beam current of Ga
	incidence angle	52° (±0.5°~1.5°)
	cutting time	10 min

### 3 结果与讨论

#### 3.1 铝粉的微观形貌表征

为了对选用的微米铝粉样品初始状态进行表征,采用不同放大倍数的扫描电子显微镜观察样品的形貌、尺寸和分散性,结果如图3所示,图3a~图3c均为2~8 μm的SEM图。可以看到,样品为规整球形,表面较光滑,分散性较好,无团聚等现象。

#### 3.2 铝颗粒的FIB加工及其结构表征

采用FIB直接切割与剖面减薄相结合的方式处理2~8 μm铝粉颗粒样品,如图4所示。首先,将样品分散在微栅铜网上,选择形貌规整的铝球作为待加工样品(图4a);将针尖预热后伸出,为减小FIB切割过程中对样品表面氧化层的破坏,先用电子束沉积约1 μm左右的Pt保护层(图4b);然后选用较大的FIB束流依次将需要加工铝球的两侧掏空(图4c~图4d);再用较

小的FIB束流将样品减至厚度为100 nm左右(图4e);图4f为样品夹持器上的FIB减薄后样品。

图5为切割后样品的低倍TEM图像。可以看到,样品减薄区清晰可见,且形貌呈规整的半圆形(图5a),氧化层界面明显(图5b、图5c),这表明在FIB切割过程中界面结构未受到破坏。进一步地,图5d~图5f展示了样品的元素分布面扫描(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)结果,可以看到Al元素均匀分布于样品内部,而Pt元素分布于样品表面,样品与保护层间的界面明显。上述结构特征表明,经FIB加工后的铝颗粒样品具备良好的电镜表征条件,可进一步采用HRTEM对其表界面结构进行分析。

#### 3.3 不同老化条件下铝颗粒的界面结构表征与分析

采用上述微米铝粉的FIB工艺方法,分别制备了不同老化条件(未进行热老化、75 °C热老化和95 °C热老化)处理的铝粉颗粒2~8 μm减薄样品,具体的老化

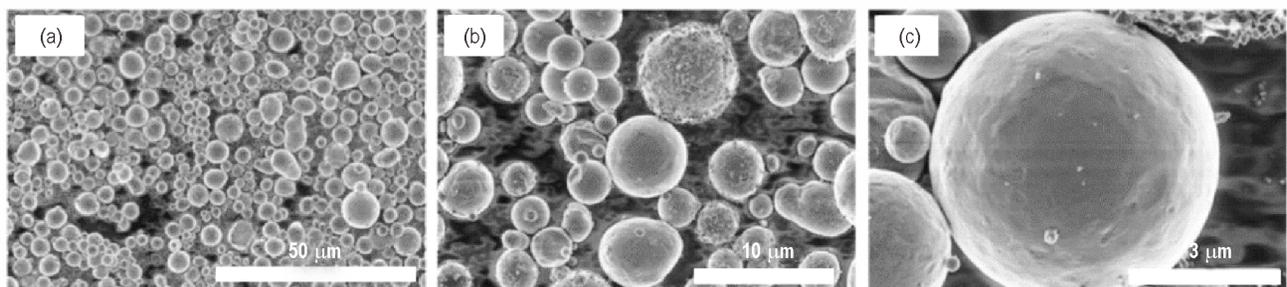


图3 铝粉样品的SEM形貌(放大倍数不同)

Fig.3 SEM images of aluminum powder (with different magnification)

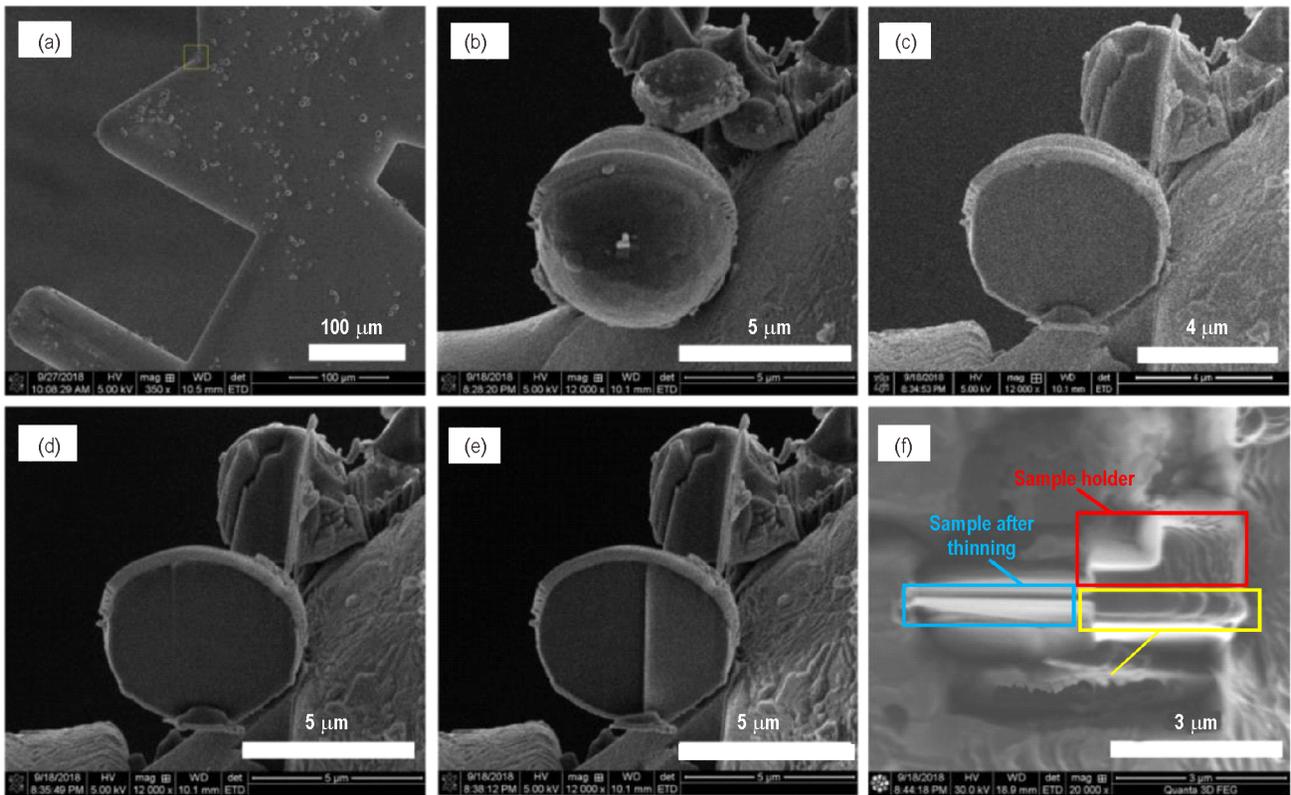


图4 利用FIB对2~8 μm铝颗粒的加工过程(a)选择样品;(b)Pt保护层沉积;(c~d)样品粗切;(e)局部减薄;(f)样品转移及固定  
 Fig.4 FIB process of 2~8 μm aluminum particles (a) Select the sample; (b) Deposition of Pt protective layer; (c~d) Sample rough cutting; (e) Local thinning; (f) Sample transfer and fixation

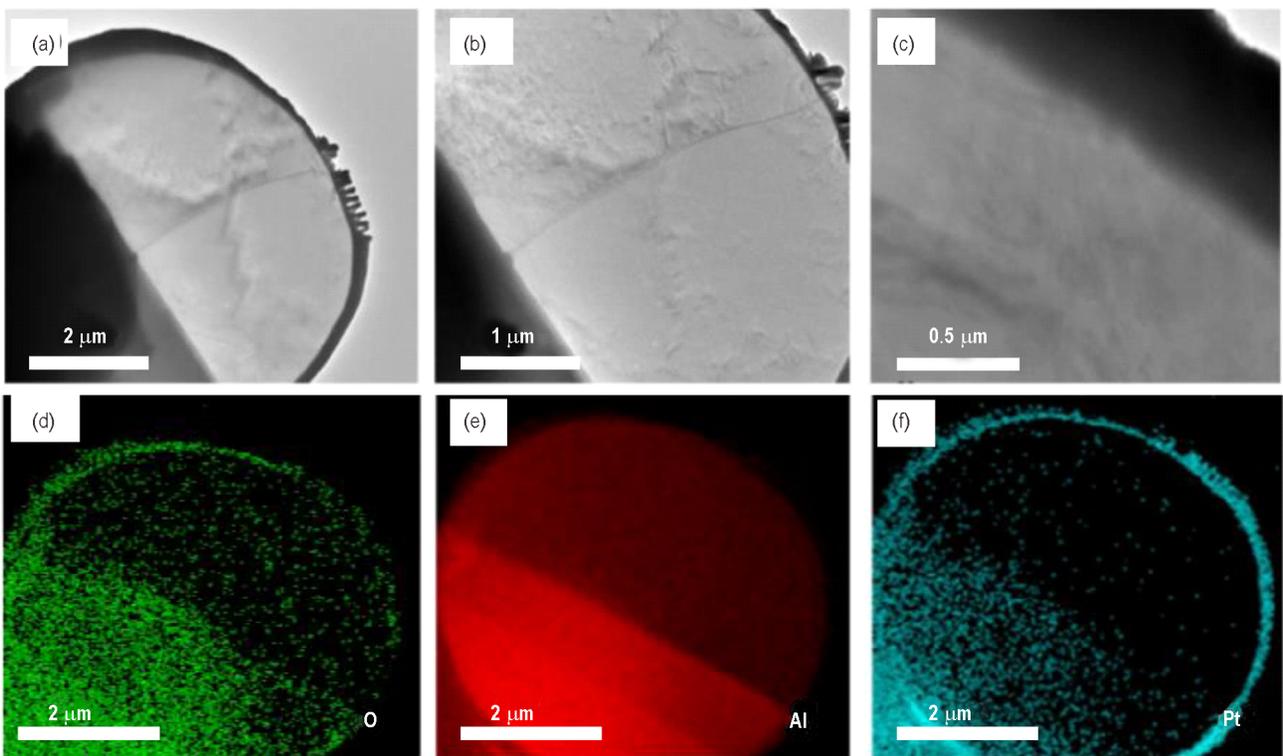


图5 FIB加工后铝颗粒样品的TEM(a~c)及EDS(d~f)图像  
 Fig.5 TEM (a~c) and EDS patterns (d~f) of FIB processed aluminum particle

条件见实验部分 2.2.1。

### 3.3.1 微观形貌(SEM)表征及分析

针对不同老化条件下的铝颗粒样品,首先采用 SEM 对其微观形貌进行了表征,如图 6 所示。从图 6a<sub>1</sub>~图 6a<sub>3</sub>以及图 6b<sub>1</sub>~图 6b<sub>3</sub>可以发现,样品均呈现规整的球状形貌,直径均在 9 μm 左右,且颗粒之间分散性好,无团聚现象,老化前后颗粒的表面粗糙度变化不大。因此,仅从 SEM 的表面形貌结果上,难以观察到样品在老化前后的明显区别。进一步地,通过对铝球表面进行切片,可获得较为规整的圆形薄片样品,如图 6c<sub>1</sub>~图 6c<sub>3</sub>。薄片样品的表面平整,无凹陷、裂纹和破损等缺陷,氧化层与铝颗粒基体之间的界面清晰可

见。值得注意的是,随着老化温度的升高,可以明显看出氧化层厚度增大,这表明通过对铝颗粒的切片和内部结构表征,可以初步获得氧化层厚度随老化温度的相关性,为了解氧化层的变化规律提供一定的实验信息。

### 3.3.2 微观晶格结构(HRTEM)表征及分析

从 SEM 图像明显可以看出,其仍无法给出在氧化层和界面处的更精细的微观结构特征。为了进一步获取氧化层和界面处的微观结构及其结晶性等信息,我们采用 HRTEM 对上述切片样品进行了更详细的表征,结果如图 7 所示。通过比较图 7a<sub>1</sub>~图 7a<sub>3</sub>TEM 图像,可以发现未进行热老化样品的氧化层厚度最低,并且与金属铝基体的交界面模糊不清,这是由于在自然

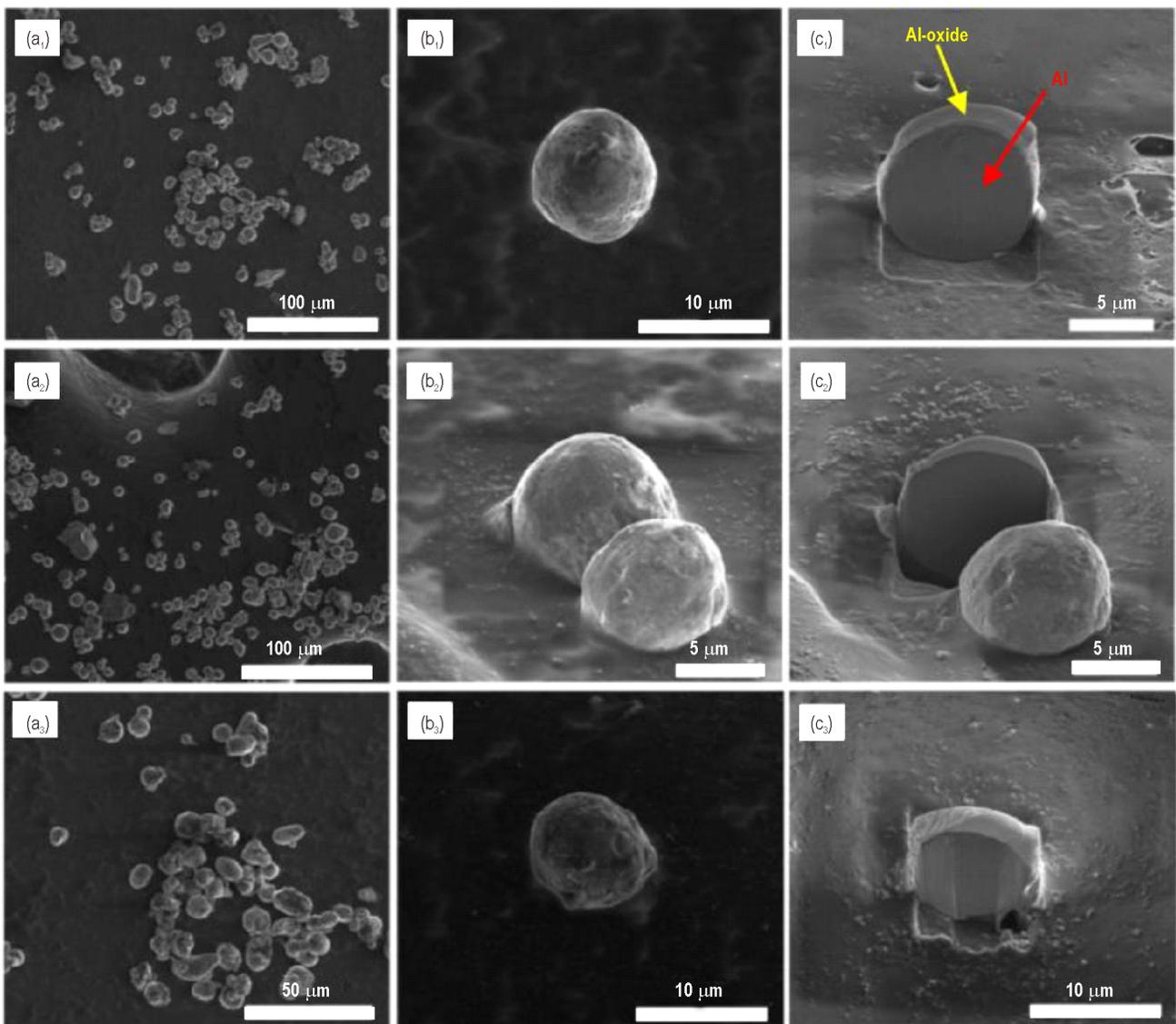


图 6 未经热老化、75 °C 和 95 °C 热老化下铝粉颗粒的 SEM 图像(a<sub>1</sub>~a<sub>3</sub>);单颗粒 SEM 图像(b<sub>1</sub>~b<sub>3</sub>)和 FIB 切片 SEM 图像(c<sub>1</sub>~c<sub>3</sub>)

Fig.6 The SEM images of aluminum powders (a<sub>1</sub>~a<sub>3</sub>), a single particle (b<sub>1</sub>~b<sub>3</sub>) and a FIB slice (c<sub>1</sub>~c<sub>3</sub>) that before thermal aging and after thermal aging at 75 °C and 95 °C

氧化作用下氧元素缓慢扩散至铝颗粒表面所致;而随着温度的升高,氧化层厚度逐渐增大,且氧化物与金属基体交界面越来越清晰;未经热老化样品切片氧化层看到有明亮条纹,可能属于微小缺陷,意味着在低温条件下形成的氧化层并不均匀;随着温度的升高,明亮条纹逐渐消失,形成更为均匀的氧化层结构。从金属铝核/氧化层界面的高分辨图像图 7b<sub>1</sub>~图 7b<sub>3</sub>(红色框区域放大图)和图 7c<sub>1</sub>~图 7c<sub>3</sub>晶格条纹成像可以看出,结

晶态金属 Al 的晶格条纹清晰可见,晶面间距约 0.21 nm,表明晶面为 Al(111)晶面;而在氧化层区域则未见晶格条纹,表明氧化物为非晶态。

有理论研究表明,当铝颗粒热氧化所受到的温度较高时,在金属核-氧化层壳之间可形成间隙结构<sup>[15-16]</sup>,这是因为当温度足够高时,核内铝原子快速往外扩散,并超过氧原子向核内的扩散速度,导致核-壳间隙的形成<sup>[17-18]</sup>。然而,结合上述 SEM 和 HRTEM

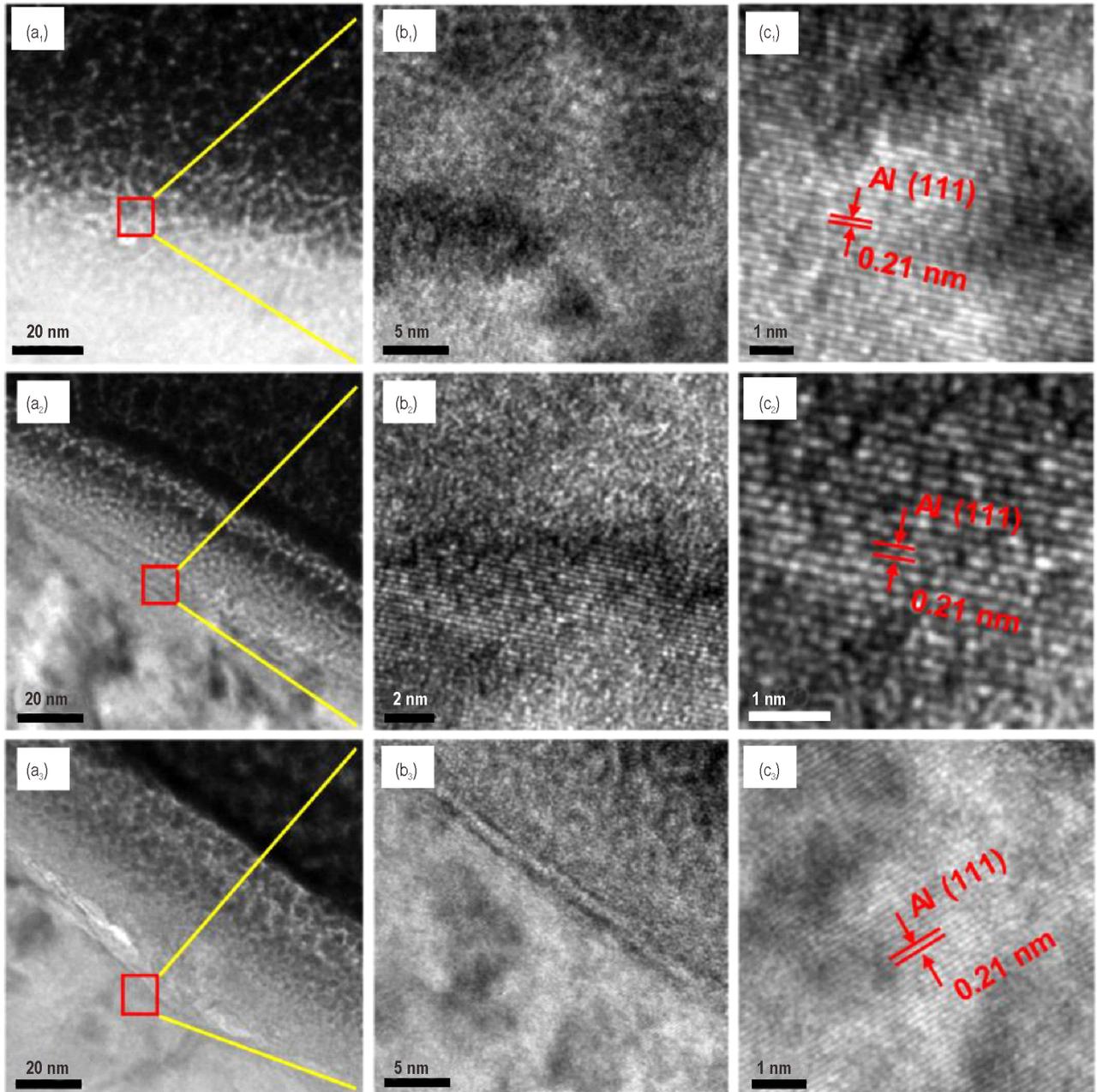


图 7 未经热老化(a<sub>1</sub>~c<sub>1</sub>)、75 °C(a<sub>2</sub>-c<sub>2</sub>)和 95 °C(a<sub>3</sub>-c<sub>3</sub>)热老化下切片样品的界面结构。TEM 图像(a<sub>1</sub>~a<sub>3</sub>)、红色框区域放大图(b<sub>1</sub>~b<sub>3</sub>)和晶格条纹成像(c<sub>1</sub>~c<sub>3</sub>)

Fig.7 The interface structure of slice samples before thermal aging (a<sub>1</sub>-c<sub>1</sub>) and after thermal aging at 75 °C (a<sub>2</sub>-c<sub>2</sub>) and 95 °C (a<sub>3</sub>-c<sub>3</sub>). TEM images (a<sub>1</sub>-a<sub>3</sub>), the magnification of area in red frames (b<sub>1</sub>-b<sub>3</sub>) and lattice fringes (c<sub>1</sub>-c<sub>3</sub>)

的实验结果,本研究中所有样品的结构特征均未出现铝核/氧化层间的间隙结构,这表明在本研究的老化温度条件下,未发生核内铝原子的快速扩散,氧原子扩散占据氧化反应的主导过程,遵循 Coulet M V 等<sup>[18]</sup>提出的低温氧扩散机制。

### 3.3.3 元素分布(EDS)及分析

在微观结构的表征基础上,进一步获取氧化层及核-壳界面区域中的元素分布,可以为更加深入地理解氧化机制,以及定量分析氧化壳层的厚度演化过程等提供重要依据。为此,对不同老化条件下的切片样品进行元素能谱线扫描表征,以分析 Al、O 等元素在界面结构中的分布规律。

如图 8 所示,对于不同老化条件下切片样品,其氧化层中的 Al 元素相对含量均在径向上体现出梯度分布的特点,即从基体内部向表面方向上,Al 元素的浓度逐渐减少,且 Al 与 O 的元素占比明显偏离  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化学计量比,这意味着微米铝颗粒的表面氧化层并非均匀的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,而是以非晶态  $\text{AlO}_x$  的形式存在,同时物质组分自内而外从富铝相逐渐向贫铝相转变。需要指出的是,在本工作之前,这种元素呈现梯度分布的氧化层结构特征尚未被观察到,目前已有的文献中大多认为铝颗粒的表面氧化层为均匀的非晶态  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[19-20]</sup>,这种梯度分布的氧化层结构将对铝颗粒化学反应性产生何种影响,尚未被研究和讨论。

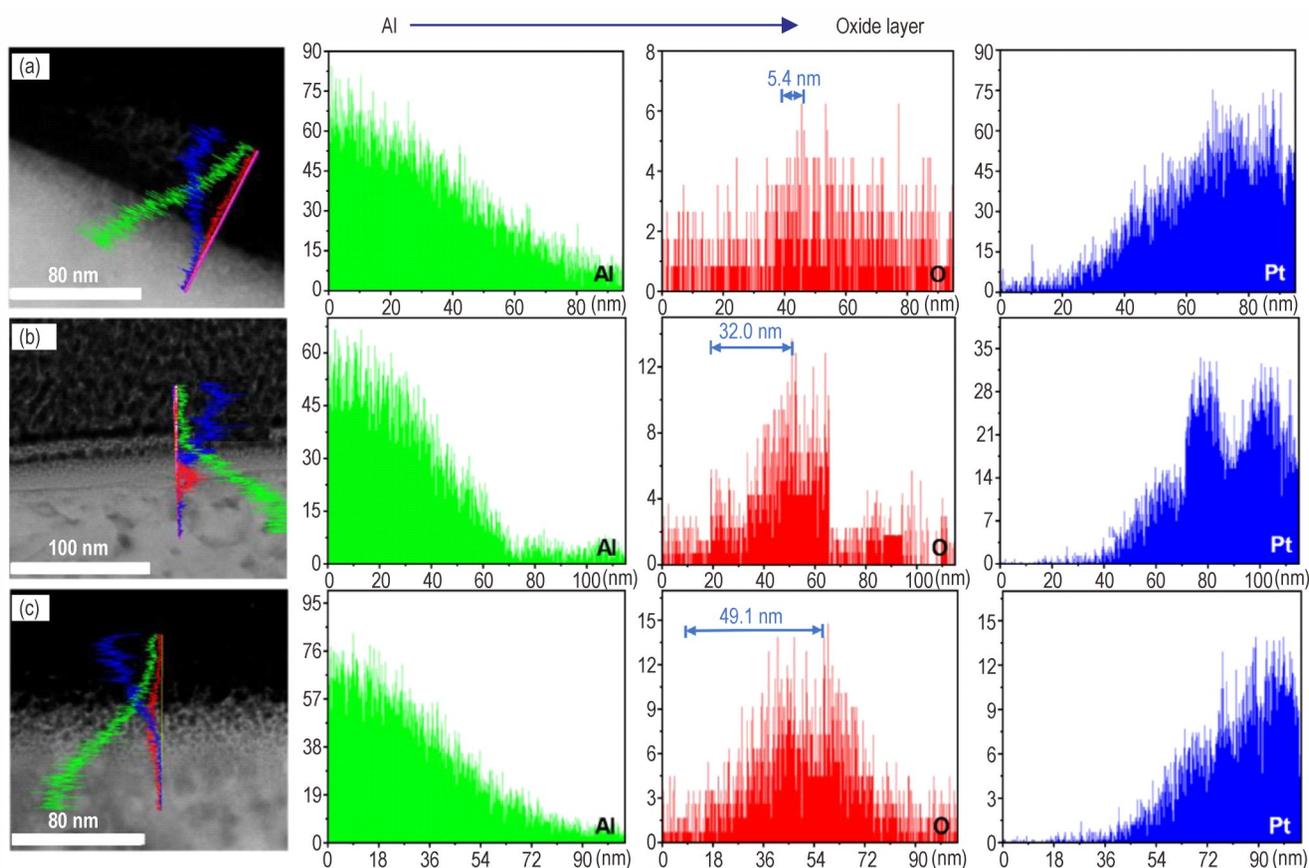


图 8 (a) 未经热老化, (b) 75 °C 热老化和 (c) 95 °C 热老化后铝颗粒切片的 EDS 线扫描曲线

Fig.8 The EDS line scanning curves of aluminum powders before thermal aging (a) and after thermal aging at 75 °C (b) and 95 °C (c)

对于不同样品, O 元素相对含量在径向上的分布趋势也是一致的, 均表现为逐渐从贫 O 相向富 O 相转变(由内到外), 这与 Al 元素分布规律正好相反。值得注意的是, 切片样品中 O 元素浓度随深度的变化则存在一个明显的峰值, 通过比较 Pt 元素(保护层)分布, 由于沉积过程中 Pt 具有一定的动能以及切割过程中产生一定的热量, 部分 Pt 进入氧化铝层。因此, 一般

认为 O 元素峰值所对应的位置就是氧化层的外表面, 即 O 峰值所处的横坐标与坐标原点之差为氧化壳层的厚度。

通过对比不同热老化条件切片样品的 O 元素分布, 可以发现随着温度的升高, O 元素的计数峰值逐渐升高。具体地, O 元素的峰值从 5 (未经热老化) 升高至 12 (75 °C 热老化), 并在 95 °C 热老化后进一步升高

至14。由于峰值处对应于氧化层外表面,这表明表面Al和O原子的配位受温度影响较大,随着温度的升高Al和O的配位显著增强;从氧化层Al元素的强度值也可以看出,随着温度的升高,在氧化层最外层处的Al元素的强度从10逐渐降低至大约4,也进一步说明了随着温度的升高,有更多的O元素与其配位。

另一方面,O峰值处的径向距离(横坐标与坐标原点之差)对应于氧化层的厚度,可以看到随着老化温度的升高,氧化层的厚度逐渐增加,这与低分辨TEM与SEM观察到的结果一致。具体而言,未经热老化的样品的氧化层厚度约为12.0 nm,而75 °C热老化样品的氧化层厚度约为30 nm,95 °C热老化后样品氧化层厚度增加至约为50 nm。由于热老化氧化过程遵循的是氧扩散机制,因此随着温度的升高,O原子的扩散程度越大,导致氧化层厚度增加。

元素面扫描可以更加直观地了解氧化层的厚度和元素分布,图9为铝颗粒切片表层元素能谱面分布表征结果,从未经热老化、75 °C和95 °C热老化样

品的Al元素和O元素的能谱面分布可以看出,随着温度升高,Al元素和O元素所在的氧化层区域逐渐增大,注意到氧元素存在明显的富集区域,且浓度随温度的升高而明显增加,与线扫描的峰值(图8)相对应;同时,可以看到在径向方向上Al元素的计数强度自内而外逐渐下降,意味着在氧化层区域Al元素的浓度出现梯度下降的趋势,这与图8中的结果一致。

根据图中O元素富集区域的尺度范围,结合图8中结果,可定量地表征出铝颗粒表面氧化层的厚度。为降低单次表征的随机误差,并验证定量表征方法的有效性,对75 °C和95 °C老化后样品均选择了两组样品分别进行切片和表征,结果如表2所示。可以看到,未经热老化样品的氧化层厚度仅约为5.4 nm,而75 °C的样品的氧化层厚度约为32.0 nm和36.2 nm(计算平均值为 $(34.1 \pm 2.1)$  nm);95 °C的样品的氧化层厚度约为49.1 nm和53.5 nm(计算平均值为 $(51.3 \pm 2.2)$  nm)。

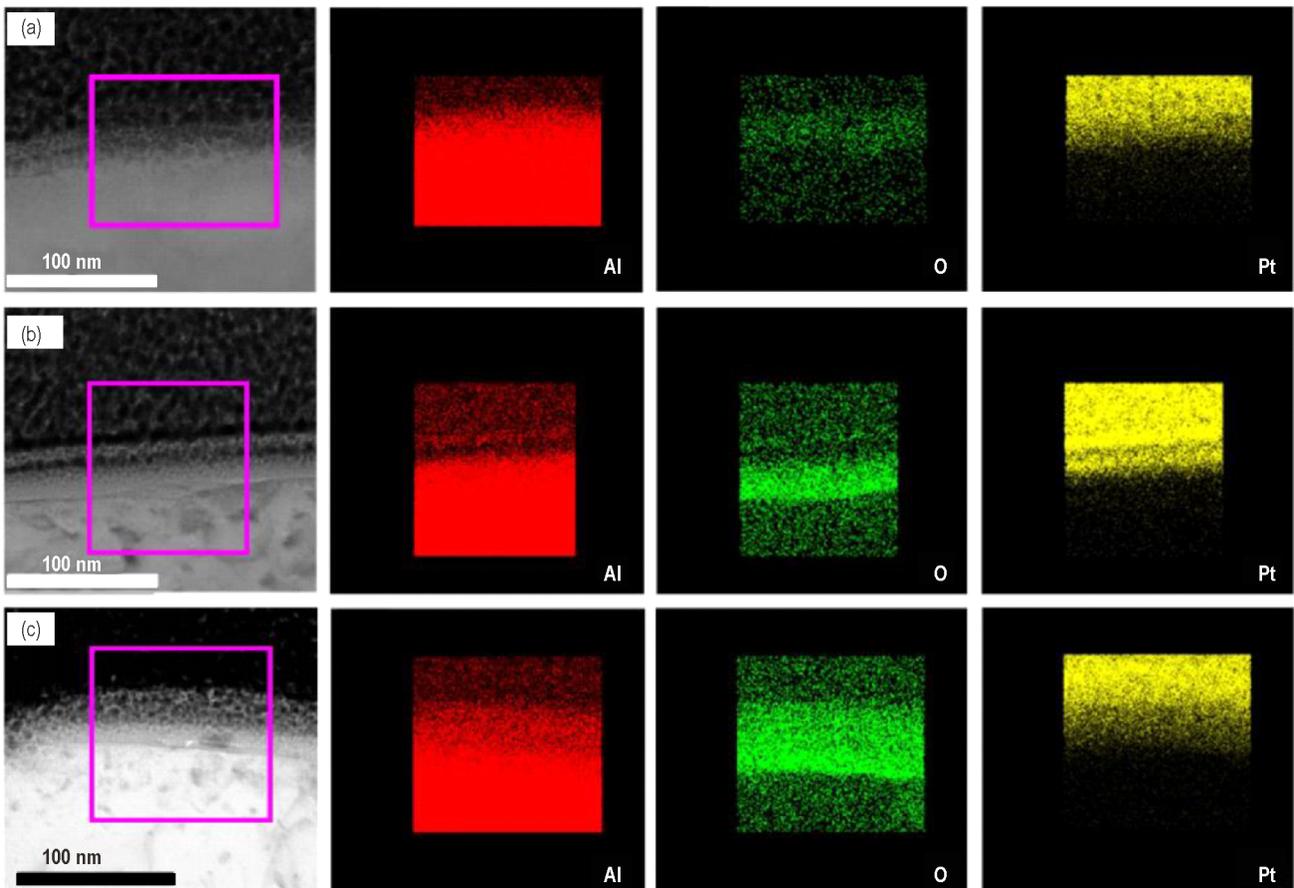


图9 (a) 未经热老化,(b) 75 °C热老化和(c) 95 °C热老化后铝颗粒切片及其EDS面扫描结果(紫色框图区域)

Fig.9 EDS area scanning of slices of aluminum particles (area in purple boxes) before thermal aging (a) and after thermal aging at 75 °C (b) and 95 °C (c)

表2 不同条件下铝颗粒表面氧化层厚度表征结果

Table 2 Characterization of oxide layer thickness of aluminum particles under different conditions

parameters	diameter / $\mu\text{m}$	aging temperature / $^{\circ}\text{C}$	oxide layer thickness/nm
particle 1	~9.3	without thermal aging	~10.0
particle 2	~9.5	75	~32.0
particle 3	~9.7	75	~36.2
particle 4	~10.0	95	~49.1
particle 5	~9.7	95	~53.5

## 4 结论

借助 FIB 微纳加工技术,成功建立了针对不同粒径尺寸铝粉颗粒的切片和减薄方法,通过进一步联用 SEM、HRTEM 以及能谱线扫描及元素面分布表征等多种手段,获得了不同老化条件下的铝颗粒“核-壳”界面的微观结构、结晶性和元素分布等信息,从定量水平获得了铝颗粒氧化层厚度随老化温度的变化规律。

(1) 针对 2~8  $\mu\text{m}$  铝颗粒样品,通过 FIB 直接切割与剖面减薄相结合的方式处理,可以获得“核-壳”界面清晰的切片样品。

(2) 发现不同老化条件切片样品,其表面氧化层均呈现元素梯度分布的特征,即氧化层中 Al 元素的相对浓度在径向上自内而外梯度递减,且 Al 与 O 的元素占比明显偏离  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化学计量比,意味着表面氧化层并非均匀的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,而是以非晶态  $\text{AlO}_x$  的形式存在,同时物质组分自内而外从富铝相逐渐向贫铝相转变,热老化氧化过程遵循氧化扩散反应机制。

(3) 在试验温度范围内,铝球表面氧化层厚度与热老化温度正相关,即老化温度越高,氧化层厚度越大。未经热老化样品的氧化层厚度仅约为 5.4 nm,而 75  $^{\circ}\text{C}$  老化样品的氧化层厚度提升至  $(34.1 \pm 2.1)$  nm,95  $^{\circ}\text{C}$  老化样品的氧化层厚度进一步增加至  $(51.3 \pm 2.2)$  nm。

上述结果对建立老化条件下铝颗粒氧化层的演化规律,以及铝粉老化失活和性能退化评估等提供了重要依据。

### 参考文献:

- [1] 安亭,赵凤起,肖立柏.高反应活性纳米含能材料的研究进展[J].火炸药学报,2010,33(3):22-24.  
AN Ting, ZHAO Feng-qi, XIAO Li-bai. Progress of Study on high activity nano-energy materials[J]. *Chinese Journal Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 22-24.
- [2] 莫红军,赵凤起.纳米含能材料的概念与实践[J].火炸药学报,2005(3):79-82.  
MO Hong-jun, ZHAO Feng-qi. The concept and practice of energetic nano-materials[J]. *Chinese Journal Explosives & Propellants*, 2005(3): 79-82.
- [3] Zhang X F, Fu C R, Xia Y J, et al. Atomistic origin of the complex morphological evolution of aluminum nanoparticles during oxidation: a chain-like oxide nucleation and growth mechanism[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 3005-3014.
- [4] 李鑫,赵凤起,徐司雨,等.纳米铝粉氧化反应特性研究进展[J].固体火箭技术,2014,37(3):360-368.  
LI Xin, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Research progress of the characteristics of oxidation reaction for nano-aluminum powders[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(3): 360-368.
- [5] Fang C, Li S f. Experimental research of the effects of superfine aluminum powders on the combustion characteristics of NEPE propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(1): 34-38.
- [6] 姜蕊雨,徐司雨,姚二岗,等.高活性铝粉活性评价方法研究进展[J].固体火箭技术,2018,41(6):721-726.  
JIANG Han-yu, XU Si-yu, YAO Er-gang, et al. Research progress on evaluation methods of the activity for highly reactive aluminum powders[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41(6): 721-726.
- [7] 李鑫,赵凤起,仪建华,等.国内外纳米铝粉表面包覆改性研究进展[J].材料保护,2013,46(12):47-52.  
LI Xin, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, et al. Research progress of encapsulation of aluminum nanoparticles[J]. *Materials Protection*, 2013, 46(12): 47-52.
- [8] Gao J, Yan J Y, Zhao B K, et al. In situ observation of temperature-dependent atomistic and mesoscale oxidation mechanisms of aluminum nanoparticles[J]. *Nano Research*, 2020, 13(9): 183-187.
- [9] 李斗星.透射电子显微学的新进展 II Z 衬度像、亚埃透射电子显微学、像差校正透射电子显微学[J].电子显微学报,2004(3):278-292.  
LI Dou-xing. Progress of transmission electron microscopy II Z-contrast imaging, Sub-angstrom transmission electron microscopy, Aberration-corrected transmission electron microscopy[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2004(3): 278-292.
- [10] 贾志宏,丁立鹏,陈厚文.高分辨扫描透射电子显微镜原理及其应用[J].物理,2015,44(7):446-452.  
JIA Zhi-hong, DING Li-peng, CHEN Hou-wen. The principle and applications of high-resolution scanning electron microscopy[J]. *Physics*, 2015, 44(7): 446-452.
- [11] Crewe A V. Scanning transmission electron microscopy [J]. *Journal of Microscopy*, 1974, 100(3): 247-259.
- [12] Haigh S J, Sawada H, Kirkland A I. Atomic structure imaging beyond conventional resolution limits in the transmission electron microscope[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(12): 126101.
- [13] 马向国,顾文琪.聚焦离子束加工技术及其应用[J].微纳电子技术,2005(12):575-577.  
MA Xiang-guo, GU Wen-qi. Nanofabrication and application of focused ion beam technology [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2005(12): 575-577.
- [14] 马向国,刘同娟,顾文琪.液态金属镓离子源的制备[J].微细加工技术,2007(1):7-10.

- MA Xiang-guo, LIU Tong-juan, GU Wen-qi. Fabrication of liquid gallium ion source [J]. *Micro Fabrication Technology*, 2007(1): 7-10.
- [15] Wu B, Wu F C, Zhu Y, et al. Fast reaction of aluminum nanoparticles promoted by oxide shell [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(14): 144305.
- [16] Zheng T, He M, Cheng G, et al. Effect of ionization on the oxidation kinetics of aluminum nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 696: 8-11.
- [17] Campbell T, Kalia R K, Nakano A, et al. Dynamics of oxidation of aluminum nanoclusters using variable charge molecular-dynamics simulations on parallel computers [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(24): 4866-4869.
- [18] Coulet M V, Rufino B, Esposito P H, et al. Oxidation Mechanism of Aluminum Nanopowders [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(44): 25063-25070.
- [19] Hasani S, Panjepour M, Shamanian M. The oxidation mechanism of pure aluminum powder particles [J]. *Oxidation of Metals*, 2012, 78(3-4): 179-195.
- [20] 卢红霞, 侯铁翠, 曾昭桓, 等. 纳米铝粉及微米铝粉的氧化特性研究 [J]. *轻合金加工技术*, 2007, 35(10): 41-43.
- LU Hong-xia, HOU Tie-cui, ZENG Zhao-huan, et al. Oxidation properties of nanometer aluminium powders [J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2007, 35(10): 41-43.

## Preparation and Oxidation Characteristics of Micron Aluminum Powder Interface Structure Based on Focused Ion Beam

WANG Jing-kai<sup>1,2</sup>, CHEN Jie<sup>2</sup>, LIU Shuai<sup>3</sup>, SUI He-liang<sup>2</sup>, SUO Zhi-rong<sup>1</sup>, YIN Ying<sup>2,1</sup>

(1. School of Materials and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 3. College of Sciences, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** In order to study the interface structure of aluminum core/oxide layer intuitively, the slicing method of aluminum powders (2-8  $\mu\text{m}$ ) were successfully established based on FIB micro and nano processing technology. The slices were obtained by combining FIB direct cutting with profile thinning. The interface structure of the prepared slice samples was clear and intact, and the oxide layers were not damaged. The microstructure, crystallinity and element distribution of "Al core/oxide layer" under different ageing conditions were characterized by SEM, HRTEM and EDS. The stoichiometric ratio of Al and O elements in the oxide layer of aluminum particles deviated from the standard  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , showing a gradient distribution. The positive correlation between the oxide layer thickness of aluminum particles and the aging temperature has been quantitatively obtained. The oxide layer thickness of the samples without thermal aging was about 5.4 nm, and the oxide layer thickness of the samples aged at 75  $^\circ\text{C}$  and 95  $^\circ\text{C}$  increased to (34.1 $\pm$ 2.1) nm and (51.3 $\pm$ 2.2) nm, respectively.

**Key words:** focused ion beam (FIB); micro nano processing technology; high resolution transmission electron microscopy; gradient distribution; oxide layer thickness; micro aluminum

**CLC number:** TJ55; Q560.1

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020323

(责编:王艳秀)