

文章编号: 1001-4322(2005)11-1753-04

电爆炸丝法制备纳米 Al_2O_3 粉末*

伍友成, 邓建军, 郝世荣, 王敏华, 韩文辉, 张南川, 杨宇

(中国工程物理研究院 流体物理研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 设计了电爆炸金属丝产生纳米金属氧化物粉末的实验装置, 金属丝电爆炸腔采用圆筒结构, 纳米粉末经过微孔滤膜过滤收集。成功制备了纳米 Al_2O_3 粉末, 其平均粒度达到 64.9 nm。对电爆炸金属丝产生纳米 Al_2O_3 粉末的物理条件进行了研究。结果表明实验条件对粉末粒度有重要影响; 随气压的增加粉末平均粒度变大; 随金属丝直径增大粉末平均粒度变大; 粉末的平均粒度与电容器的初始储能也有一定的关系。

关键词: 电爆炸丝; 纳米粉末; 氧化铝(Al_2O_3)

中图分类号: TM89 **文献标识码:** A

目前纳米材料的制备方法很多^[1], 其中物理方法有蒸发冷凝法、物理粉碎法、机械合金化法、溅射法、固体相变法、超声膨胀法、电爆炸丝法、电弧法等; 化学方法有化学气相法、水热合成法、蒸发法、溶胶凝胶法、模板法等。总的来说, 化学方法的产率很高, 但得到的纳米材料纯度不高、成本高、制备时间较长。某些物理方法, 比如激光烧蚀、直流电弧放电等, 得到的纳米粉末纯度很高, 但同样成本高、生产时间较长。比较而言, 电爆炸丝法具有这样一些优点^[2]: (1) 高功率脉冲发生器技术成熟, 电爆炸金属丝可靠易行; (2) 依靠放电回路中金属丝的电阻很容易将电能转化为金属丝中的热能, 能量转换效率高; (3) 脉冲放电能同时气化整个金属丝, 产生的蒸气比脉冲激光和粒子束从金属表面气化得到的蒸气更均匀, 因而产生的粉末粒度分布更均匀, 且粒度大小容易控制。国外对电爆炸丝法产生纳米金属粉末、纳米氧化物粉末以及其他纳米化合物粉末的研究已有报道, 但国内只对制备纳米合金粉末的研究有报道^[3]。

本文针对电爆炸丝法制备纳米 Al_2O_3 粉末进行了研究, 成功制备了纳米 Al_2O_3 粉末, 其平均粒度最小达到 64.9 nm, 并分析了环境气压、金属丝直径以及电容器的初始储能对粉末平均粒度产生影响的原因, 总结了其中的规律。

1 基本原理

电爆炸丝法产生纳米金属氧化物粉末的基本原理是将脉冲大电流通过金属丝, 利用金属丝的电阻热储能使金属丝在几 μs 或更短时间内熔化、气化, 形成金属蒸气或进一步形成等离子体与周围气体发生碰撞, 最后冷凝形成纳米粉末, 其过程如图 1 所示。

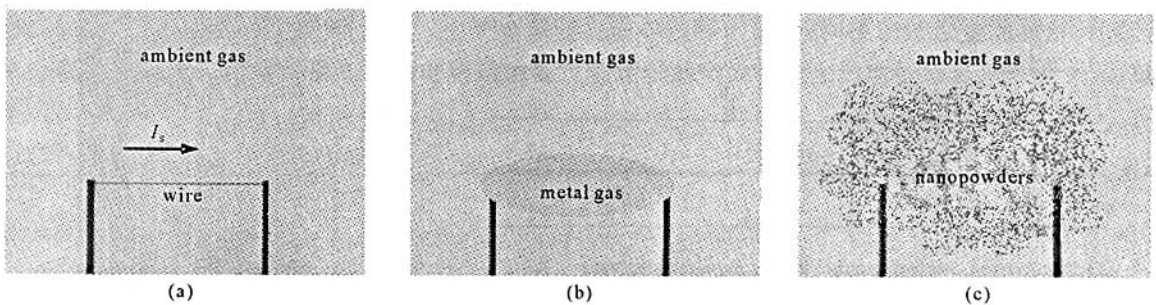


Fig. 1 Sketch map of process of producing nanopowders by electrical explosion of wires

图 1 电爆炸丝法制备纳米粉末过程示意图

2 实验装置

根据实验要求自行设计了实验装置, 图 2 为其结构示意图。电爆炸腔(chamber)为圆筒式结构, 金属丝(wire)安装在两个电极头之间, 高压端电极头从后盖板(backdisk, 绝缘材料)中心穿过, 通过高压电缆与放电

* 收稿日期: 2005-03-31; 修订日期: 2005-09-28

作者简介: 伍友成(1979—), 男, 四川达县人, 硕士, 研究实习员, 主要从事脉冲功率技术研究; E-mail: wuyoch@sina.com。

回路主开关 S_2 连接。低压端电极头与前盖板 (front disk, 不锈钢) 相连, 前盖板靠螺杆与电爆炸腔连接, 再与作为储能装置的电容器 C 的接地端一起接地。金属丝电爆炸产生的粉末通过孔径 $\phi 0.01 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤收集。实验前先将电爆炸腔内抽到所需气压, 金属丝电爆炸后产生的粉末悬浮于电爆炸腔内, 利用真空泵将气体抽出, 粉末吸附在滤膜上, 待真空泵抽气结束, 从滤膜上得到金属丝电爆炸产生的粉末。

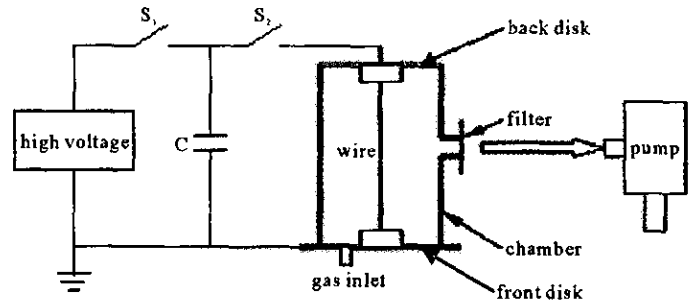


Fig. 2 Experimental setup

图 2 实验装置示意图

3 实验结果及分析

3.1 纳米 Al_2O_3 粉末的制备及物相分析

将 $4 \mu\text{F}$ 电容器充电 36.5 kV 作能源, 直径 $\phi 0.25 \text{ mm}$ 、长 210 mm 的铝丝在 0.02 MPa 的空气介质中进行电爆炸实验, 金属丝上产生的电压和电流波形如图 3 所示, 电压峰值约 95 kV 、电流峰值约 16 kA 。图中箭头所指电流下降的拐点即为金属丝气化时刻, 在这一时刻金属丝形成金属蒸气向四周扩散, 电阻突然增大, 电流即刻骤降, 金属丝两端电压陡增, 这就是典型的金属丝电爆炸现象。

实验后在微孔滤膜上收集到白色粉末, 采用日本 SHIMADZU 公司的 XD-D1X 射线衍射仪对样品粉末进行了物相分析, 其衍射图谱如图 4 所示。图中由上至下依次为: 样品衍射图谱和 JCPDS 数据库中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Al 的特征衍射线。样品的衍射峰与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 7 条特征衍射线一致, 与 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 部分特征线接近, 与 Al 的特征衍射线严重不符。可以判断样品为 Al_2O_3 , 无金属 Al 存在。

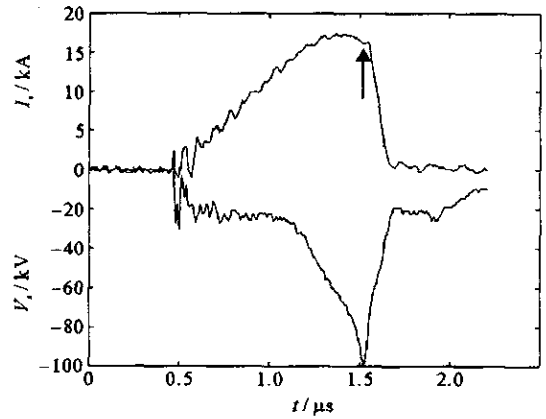


Fig. 3 Voltage and current in the wire

图 3 金属丝上电压和电流波形

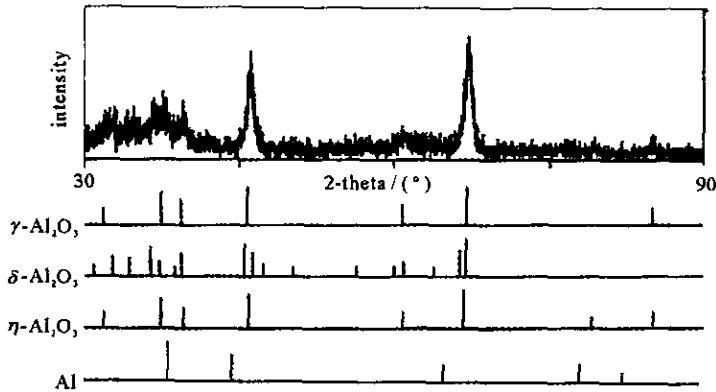


Fig. 4 XRD pattern of powders synthesized by exploding Al wire

图 4 铝丝电爆炸所得粉末的 X 射线衍射图谱

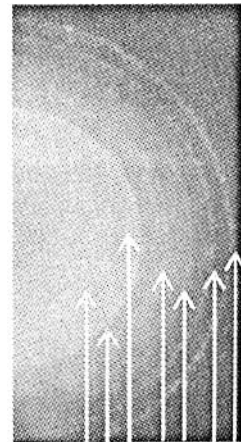


Fig. 5 Electron diffraction pattern of powders

图 5 粉末的电子衍射图谱

为了确定样品成分的物相, 采用日立公司的 H-700 透射电子显微镜 (TEM) 对该样品进行了电子衍射分析, 结果如图 5 所示, 图中有 7 个明显的衍射环, 由这些衍射环计算出的晶格参数均为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (衍射环从左至右对应的晶格 hkl 参数依次为 $400, 511, 440, 444, 800, 840$ 和 844) 所有, 不存在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格参数。因此, 确定样品为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

英国 Malvern 公司的 3000HS 纳米粒度仪采用动态光散射法原理, 其测量范围为 $2 \sim 3000 \text{ nm}$, 用该仪器测得粉末的粒度分布如图 6 所示, 其体积平均粒度为 64.9 nm 。将该粉末样品用日立 H-700 透射电子显微镜放大 10 万倍观察, 结果如图 7 所示, 粉末颗粒基本上都是球形结构, 其直径几乎都小于 100 nm , 平均粒度约 70

nm, 与纳米粒度仪测量结果基本一致。

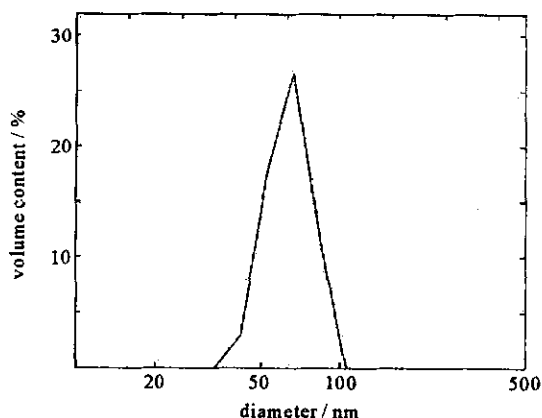


Fig. 6 Particle size distribution of Al₂O₃ powders

图 6 Al₂O₃ 粉末粒度分布

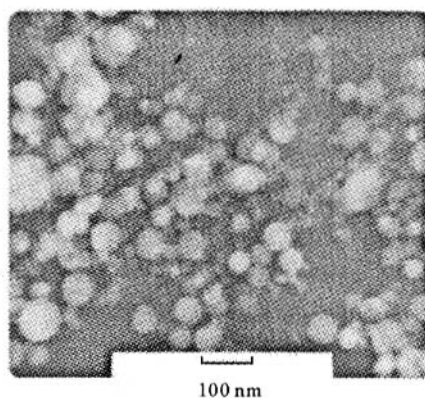


Fig. 7 TEM photograph of powders

图 7 透射电子显微镜观察下的粉末照片

3.2 实验条件对粉末粒度的影响

实验研究了电爆炸腔内的气压、金属丝的直径和电容器初始储能大小对粉末粒度的影响。

(1) 在其它条件不变的情况下, 将 $\phi 0.3$ mm 的铝丝分别在 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 MPa 的电爆炸腔中进行实验, 对所得粉末分别进行粒度分析, 所得粉末的平均粒度分别为 105, 112, 122.9, 128.1 nm, 粉末粒度随气压变化的曲线如图 8 所示。

可见, 粉末平均粒度随着腔内气压增加而增大。这是因为铝丝在电爆炸时产生金属蒸气, 与爆炸腔内空气中的氧气发生反应产生 Al₂O₃ 蒸气, 并向周围扩散。当爆炸腔内气压增大时, 蒸气的扩散受到的约束增大, 扩散范围更小, 浓度就会更高, 相应就会有更多的 Al₂O₃ 分子相互碰撞、聚合, 最后形成粒径更大的 Al₂O₃ 粉末^[4]。

(2) 在 K 值、气压以及回路参数不变的条件下, 分别利用 $\phi 0.25$ mm, $\phi 0.3$ mm, $\phi 0.4$ mm, $\phi 0.5$ mm 的铝丝进行实验, 所得粉末的平均粒度分别为 86.6, 90.3, 119.4, 131.7 nm, 如图 9 所示, 粉末的粒度随着金属丝直径的增大而增大, 金属丝的直径明显影响着电爆炸所产生粉末的颗粒尺寸。这是因为金属丝直径越大, 电爆炸所产生的金属蒸气浓度就会越高, 就会有更多的分子结合形成超细颗粒, 颗粒的粒径就更大^[5]。

(3) 将 $\phi 0.25$ mm 的铝丝在 0.02 MPa 的空气介质中, 在电容器不同初始储能时进行实验。设 $K = W_0 / E_s$, W_0 是电容器初始储能, E_s 是使金属丝完全气化需要的能量^[4], K 即为电容器初始储能系数。在 K 分别 0.68, 1.15, 2.0, 3.2, 4.6 和 6.8 时进行实验, 所得粉末的平均粒度依次为 162, 115.5, 91.5, 124.9, 104.1 和 64.9 nm, 平均粒度随 K 值的变化如图 10 所示。可见, 粉末平均粒度在 $K = 2.0$ 附近有一个极小值, 当 $K > 3$ 以后, 粉末的平均粒度随 K 的增大而变小。由于金属丝电爆炸过程十分复杂, 很难做出全面的解释, 仅从能量的角度来分析这一现象。金属丝爆炸前的电阻热由流过金属丝的电流和丝上的电压积分来计算^[6], 其公式为

$$w = \int_0^{t_b} V(t)i(t)dt \quad (1)$$

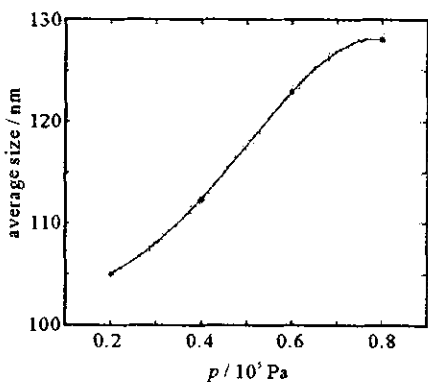


Fig. 8 Average size of Al₂O₃ powders vs gas pressure

图 8 平均粒度随气压的变化

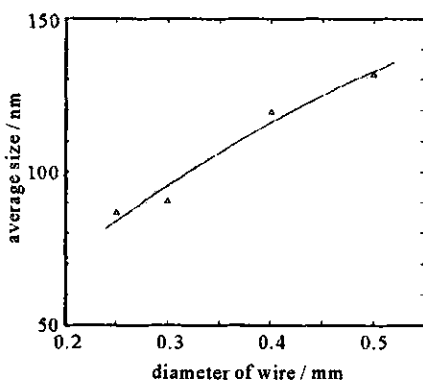


Fig. 9 Average size of Al₂O₃ powders vs diameter of wire

图 9 平均粒度随金属丝直径的变化

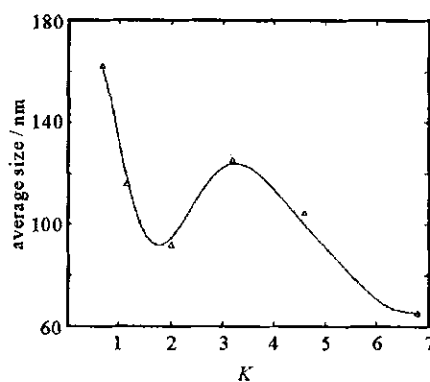


Fig. 10 Average size of Al₂O₃ powders vs K

图 10 平均粒度随 K 值的变化

式中 t_b 为图 3 中箭头所指的金属丝电爆炸时刻。当 $K=1.15$ 时,由(1)式计算得到其电阻热接近 200 J,约为气化能(400 J)^[7]的 1/2;当 $K=3.2$ 时,电阻热为 378 J,接近于金属丝气化需要的能量。随着 K 的增大,电阻热逐渐增加,但当 K 增大到一定值时,金属丝将在更短的时间内爆炸,其电阻热将不会明显增加^[6]。在 $K < 3.2$ 时,金属丝爆炸时部分以液滴形式飞溅,液滴在空气中燃烧,释放热量使其气化产生氧化物蒸气;部分以蒸气气流形式向四周膨胀。随着 K 的不同,液滴和蒸气的比例不同,在 $K=2$ 左右由液滴和蒸气形成的氧化物蒸气浓度较低,产生的粉末粒度就较小;当 $K > 3.2$ 时金属丝爆炸时主要以蒸气向外膨胀, K 越大电阻热越大,形成的氧化物蒸气浓度就越低,产生的粉末粒度就越小。

4 结 论

采用电爆炸丝的方法成功制备了纳米 Al_2O_3 粉末,其最小平均粒度达到 64.9 nm,此外还研究了电爆炸腔内气压、金属丝直径和电容器初始储能大小对粉末粒度的影响,总结出其中的规律:(1)随气压的增加粉末平均粒度变大;(2)随金属丝直径增大粉末平均粒度变大;(3)在 $K=2$ 左右,产生的粉末平均粒度有极小值,当 K 较大时(比如 $K > 3.2$),随着 K 的增大,粉末平均粒度将减小。

参考文献:

- [1] 王世敏,许祖勋,傅晶. 纳米材料制备技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 12. (Wang S M, Xu Z X, Fu J. Technology for synthesis of nanometer materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 12)
- [2] Jiang W H, Yatsui K. Pulsed wire discharge for nanosize powder synthesis[J]. *IEEE Trans on Plasma Sci*, 1998, **26**(5):1498—1501.
- [3] 王群,杨海滨,鲍海飞,等. 电爆炸一步法制备 Cu-Zn 合金超细微粉[J]. 金属学报,1999, **35**(12):1271—1273. (Wang Q, Yang H B, Bao H F, et al. One-step preparation of ultrafine Cu-Zn alloy powders by electrical explosion method. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, **35**(12): 1271—1273)
- [4] Suzuki T, Keawchai K, Jiang W H, et al. Nanosize Al_2O_3 powder production by pulsed wire discharge[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, **40**: 1073—1075.
- [5] Kotov Y A, Azarkevich E I, Beketov I V, et al. Producing Al and Al_2O_3 nanopowders by electrical explosion of wires[J]. *Key Engineering Materials*, 1997, **132**(1):173—176.
- [6] Cho C, Kinemuchi Y, Suematsu H, et al. Enhancement of nitridation in synthesis of aluminium nitride nanosize powders by pulsed wire discharge[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2003, **42**:1763—1765.
- [7] Tucker T J, Toth R P. Explosive physics division[R]. USA,1975.

Synthesis of Al_2O_3 nanopowders by electrical explosion of wires

WU You-cheng, DENG Jian-jun, HAO Shi-rong, WANG Min-hua,

HAN Wen-hui, ZHANG Nan-chuan, YANG Yu

(*Institute of Fluid Physics, CAEP, P. O. Box 919-108, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The experimental setup used to synthesize metal oxide nanopowders by electrical explosion of wires (EEW) was designed. Al_2O_3 nanopowders were synthesized successfully. The average size of the nanoparticle was 64.9 nm. Physical conditions for producing Al_2O_3 nanopowders by EEW were investigated. Research results show that the conditions affect the size of powders greatly. The lower the pressure in the chamber is, the smaller the particle size is. The particle size is proportional to the diameter of the wire. The smaller the diameter of the wire is, the smaller the particle size is. The particle size has some relation with the storage energy of the capacitor, too.

Key words: Electrical explosion of wires; Nanopowders; Alumina (Al_2O_3)