

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0502- 04

纳米 Zn 粉的抗氧化性能^①

夏 辉, 吴 润, 胡军辉, 谢长生

(华中理工大学 材料学院, 武汉 430074)

[摘 要] 采用激光-感应复合加热法, 在真空条件下蒸发纯 Zn 原料制得纳米 Zn 粉, 颗粒平均直径为 40 nm。通过在空气中不同温度下对纳米 Zn 粉进行热处理, 利用 X 射线衍射、透射电镜考察了热处理前后纳米 Zn 粉的相结构和形态变化。最后分别在 Ar 气和 O₂ 气条件下, 对纳米 Zn 粉进行差热分析, 进一步研究了该纳米 Zn 粉的抗氧化性能。结果发现: 经过表面钝化处理的纳米 Zn 粉在低于熔点的温度不易完全氧化, 具有较好的抗氧化性能。

[关键词] 纳米 Zn 粉; 热处理; 差热分析; 抗氧化性能; 钝化处理

[中图分类号] TF 122. 3

[文献标识码] A

蒸发-冷凝法是制备纳米粉末较广泛、较成熟的一种方法。所谓蒸发-冷凝法是将原料在高温下加热汽化, 之后在一定气相压力下急冷, 凝结成纳米粉末。近年来, 人们对利用这种方法得到的纳米粉末的物性和应用做了大量深入细致的研究工作^[1~ 5]。但是, 金属纳米粉末在不同温度下的抗氧化性能却未引起重视, 至今很少见这方面的报道。由于金属粉末的氧化速率与其颗粒的比表面积成比例, 因此人们通常认为纳米金属的抗氧化性能极差, 极易氧化、自燃、甚至爆炸^[6, 7]。对于相同成分的材料, 纳米金属粉末制备方法的不同在很大程度上影响着材料的性质和性能。本文采用蒸发-冷凝法制得了超细 Zn 粉, 并在空气中不同温度下对其进行了热处理, 研究了纳米 Zn 粉在不同温度下的抗氧化性能及其影响因素, 并对其机理进行了初步探讨。

1 实验方法

采用激光-感应复合加热法, 在真空条件下蒸发纯 Zn 原料制得纳米 Zn 粉, 颗粒平均直径为 40 nm。实验用 2 kW 连续 CO₂ 激光与 7. 5 kW 高频感应电源作为加热源, 通过调节针阀使蒸发室的 Ar 压力稳定在 1 kPa, 启动高频感应电源加热 Al₂O₃ 耐热坩埚内的纯锌块, 输入功率为 3. 5 kW。锌块熔化后引入激光, 激光功率 600 W, 光斑直径 6 mm。最后通过在蒸发室内通入少量空气, 对制得的 Zn 粉进行 12 h 的表面钝化处理。反应参数见文献[7]。

Zn 粉的热处理在敞口于大气环境中的筒式电炉中进行, 在退火时间均为 1 h 的条件下, 退火温度分别为 300, 400, 500 °C。对于所获粉末样品, 用 D/max- IIB 粉晶衍射仪分析了相结构; 将样品粉末颗粒溶于丙酮溶液中并用超声波分散 15 min 后, 置于碳膜表面并固定在电镜的铜网上, 利用 JEM-100CX- II 型透射电子显微镜进行形貌及电子衍射分析。在加热速度为 20 °C/min 的条件下, 分别在 Ar 气和 O₂ 气环境气氛中, 利用 PERKIN-ELMER 7 Series 热分析系统对热处理前的纳米 Zn 粉进行了差式扫描热分析(DSC), 以对纳米 Zn 粉的抗氧化性作进一步说明。

2 结果与讨论

2. 1 物相分析

图 1 是热处理前后的纳米 Zn 粉的 XRD 谱图。结果表明, 纳米 Zn 粉在热处理之前(样品 1, 图 1(a)), 已经含有少量 ZnO, 而在 300 °C 和 400 °C 热处理 1 h 后仍有大量的 Zn 未被氧化, 但在 500 °C 时样品已基本氧化成 ZnO。对于样品 2(图 1(b)) 和样品 3(图 1(c)) 而言, X 射线衍射峰的位置和强度没有明显的变化, 说明纳米 Zn 粉在 400 °C 时仍相对较稳定, 表现出较好的抗氧化性能。

样品 1(图 1(a)) 中少量 ZnO 的存在是由于纳米 Zn 粉在制备过程中经过了表面钝化处理, 导致在 Zn 颗粒表面形成了一层 ZnO 薄膜。这层膜的存在与纳米 Zn 粉在退火过程中表现出的抗氧化性能有

① [收稿日期] 1999- 10- 11; [修订日期] 2000- 03- 06

[作者简介] 夏 辉(1975-), 女, 硕士。

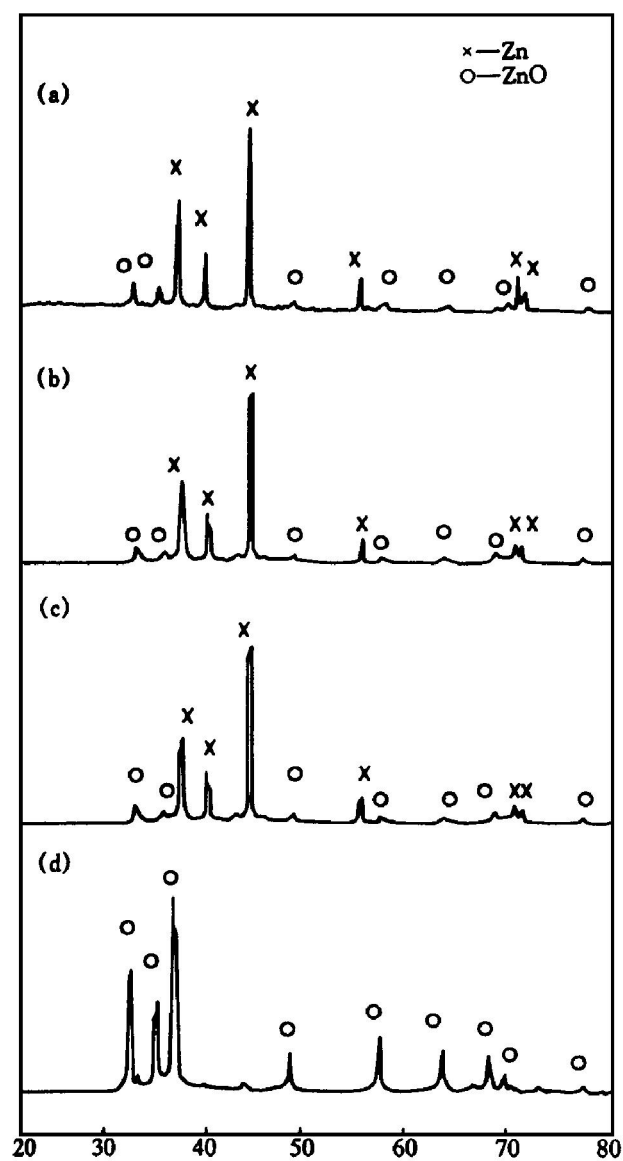


图 1 热处理前后的纳米 Zn 粉的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of Zn nanopowders before and after heat treatment at different temperatures

(a) —Before heat treatment; (b) —300 °C; (c) —400 °C; (d) —500 °C

着密切的关系。由于绝大部分纳米 Zn 粉是单晶体, 不存在晶界、微孔洞等缺陷, 也不存在内应力, 所以 ZnO 薄膜比一般的氧化膜更为致密。它包覆在颗粒表面, 能保护内部的 Zn 不易被氧化。但随着热处理温度的升高, 这层膜一旦遭到破坏, 纳米 Zn 粉在 500 °C 时表现为容易氧化(图 1(d))。

2.2 形貌及电子衍射分析

图 2 是热处理前的纳米 Zn 粉的 TEM 明场像和选区电子衍射像(SAEDP)。从图 2(a)中可以看到, 纳米 Zn 颗粒外观显现出明显的晶体惯态, 形状为规则的六边形和四边形, 粒径分布均匀, 大小

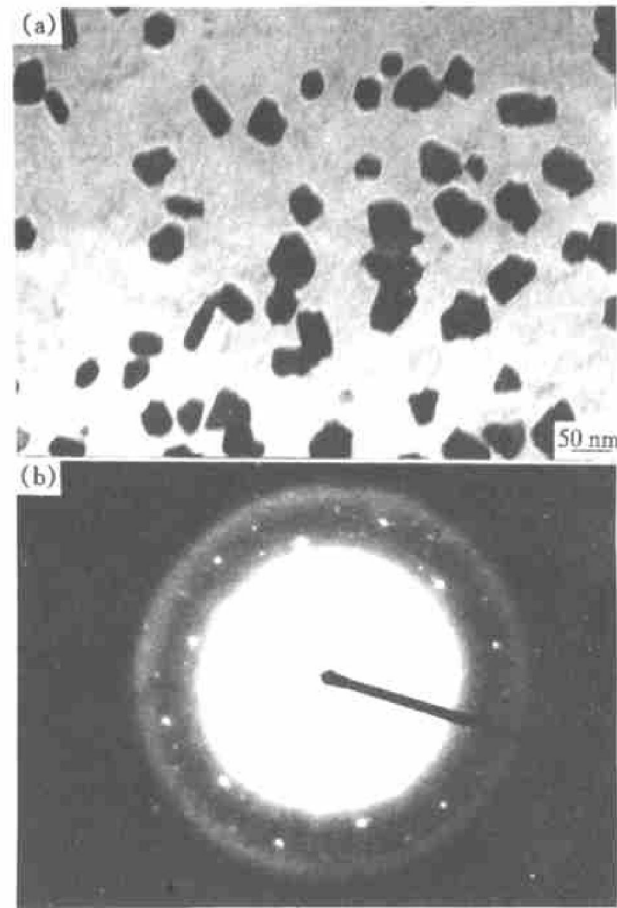


图 2 未经退火处理的纳米 Zn 粉的 TEM/SAEDP

Fig. 2 Transmission electron micrograph (a) and selected area electron diffraction pattern (b) of starting Zn nanopowders before heat treatment

分布在 30~40 nm 之间。纳米 Zn 颗粒的这种结晶形态可以根据 Bravais 法则和 PBC 理论进行较好的解释^[8]。Zn 属六方晶系, 晶体结构决定了 Zn 晶粒应呈六方柱状结晶。图 2(a) 中大部分颗粒呈正六边形和矩形, 是六方柱在不同方向上投影的结果, 但少数颗粒的几何外形发生了轻微变形, 考虑到是由晶体生长时的物理条件(温度、压力等)造成的影响。图 2(b) 是纳米 Zn 粉的选区电子衍射像, 从中没有看到明显的多晶衍射环, 证明了纳米 Zn 颗粒呈单晶结构(背底上的弥散衍射环是由支持样品的碳膜产生的)。

图 3 是在不同温度热处理后的纳米 Zn 粉的 TEM 明场像。从图 3(a)中可以看到, Zn 粉颗粒在 300 °C 发生了明显的聚合长大现象, 形状由规则状向不规则状转变, 部分颗粒的表面形成的杆状结构极可能是 ZnO 择优取向长大的结果。

图 3(b) 表明, 当热处理温度为 400 °C 时, 样品颗粒间的聚合程度较图 3(a) 更为严重, 造成测量颗

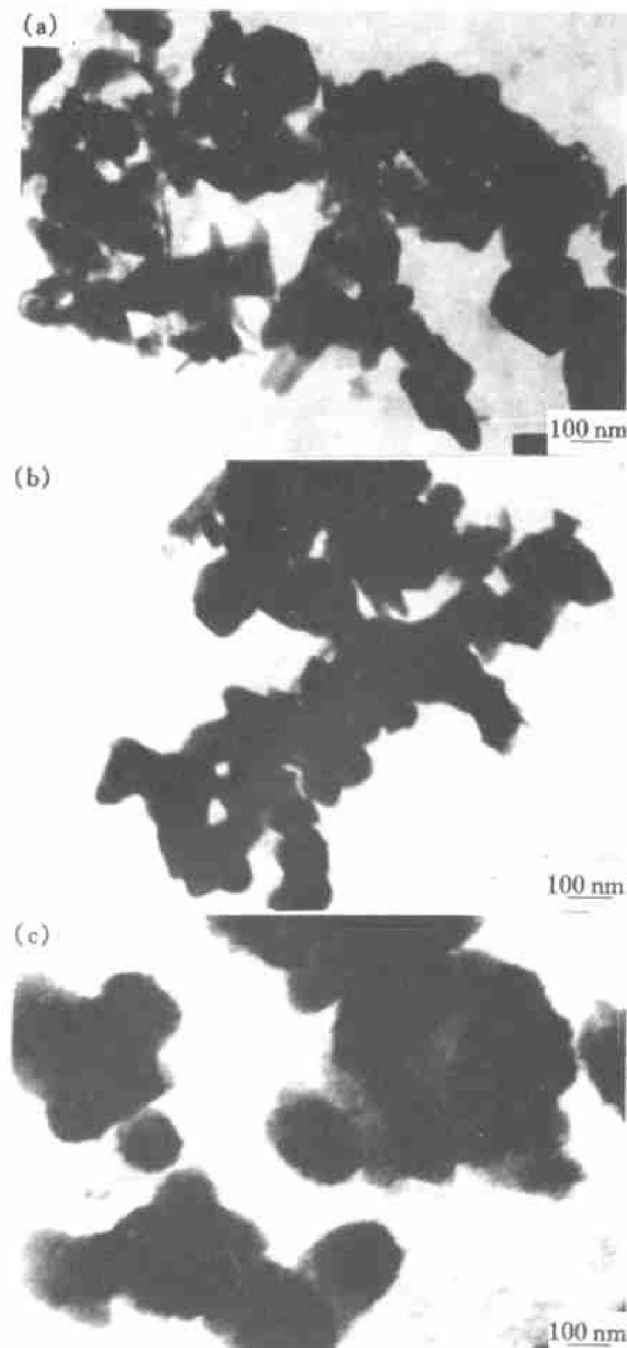


图 3 不同温度热处理后的纳米 Zn 粉 TEM 明场像

Fig. 3 Bright-field electron micrographs of Zn nanopowders heated at different temperatures for 1 h
(a) —300 °C; (b) —400 °C; (c) —500 °C

粒尺寸困难。根据图 1 中 X 射线分析的结果, 纳米 Zn 粉在 400 °C 尚未表现出明显的氧化程度加重现象, 这说明在热处理过程中, Zn 粉在低于熔点的温度主要进行的是颗粒间的传质过程。

图 3(c) 是热处理温度为 500 °C 时制备的样品的 TEM 明场像, 从图中可以看到, Zn 粉发生了明显的熔化现象, 导致颗粒边界模糊, 颗粒长大现象十分明显。而且, 颗粒之间原有的孔隙已大部分由絮状物质进行了填充, 这显然是由于液态锌蒸气压

很高^[9], 锌大量蒸发的结果。值得注意的是, 一旦锌液化并大量蒸发, 存在于锌颗粒表面较薄的钝化膜就会遭到破坏, 于是纳米 Zn 粉在 500 °C 变得极易氧化(图 1(d))。

2.3 差热分析

为进一步对以上结果进行解释, 本文还对热处理前的纳米 Zn 粉进行了差热分析(DSC), 结果如图 4 所示。

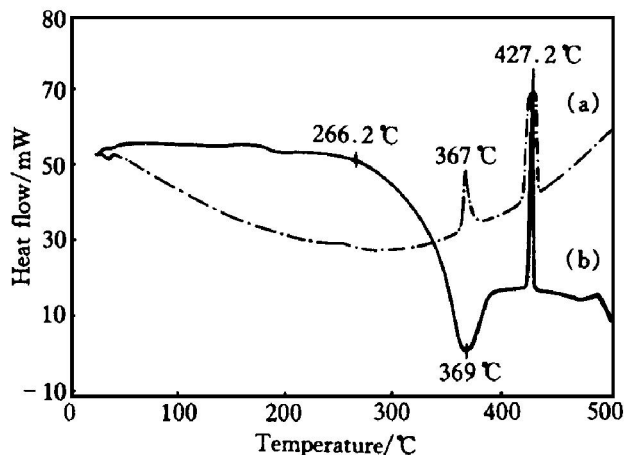


图 4 Zn 粉的差热分析曲线(DSC)

Fig. 4 Differential scanning calorimetry traces of Zn nanopowders at heating rate of 20 °C/min
(a) —Argon atmosphere; (b) —Oxygen atmosphere

图中虚线和实线分别对应的是 Ar 气和 O₂ 气环境气氛下的 DSC 曲线。在靠近 Zn 的熔点(420 °C)温度, 两条曲线在 427 °C 的位置上均有吸热峰, 这显然是由于 Zn 粉熔化吸热所致。此外, 虚线和实线分别在 367 °C 和 369 °C 的位置上对应有吸热峰和放热峰。放热峰的出现是容易解释的, 这是 Zn 粉在氧气条件下缓慢氧化放热导致的。从出现的 Zn 熔化吸热峰可以确定, 即使在纯氧气条件下该氧化反应进行得也不彻底。而在空气中, 氧原子的数量和浓度比纯氧中低, 故纳米 Zn 粉在 400 °C 下仍能表现出较好的抗氧化性能(图 1(c))。从这个意义上说, DSC 与 X 射线分析的结果是一致的。而虚线上第一个小吸热峰对应的吸热过程极可能是 Zn 颗粒表面已吸附的氧在 Ar 气环境中发生解吸反应的缘故。对于其中的详细机理, 还有待于以后做深入分析研究。

3 结论

用蒸发-冷凝法制得的纳米 Zn 粉颗粒具有规则几何外形和一定的界面稳定性, 在 Zn 粉颗粒表面

形成的表面钝化膜能防止颗粒内部的 Zn 进一步氧化, 从而在热处理过程中低于 Zn 熔点的温度表现出较好的抗氧化性能。随着热处理温度的升高, 颗粒内部的 Zn 逐渐全部液化并大量蒸发, 导致颗粒表面氧化膜遭到破坏, 于是纳米 Zn 粉在 500 °C 表现得极易氧化。

[REFERENCES]

- [1] Kaito C, Saito Y, Watanabe T, et al. Growth mechanism of ultrafine tellurium particles produced by the gas evaporation method [J]. J Cryst Grow, 1994, 140(1/2): 123.
- [2] Huang S M, Yu X H and Yang C Z. Direct production of ultrafine amorphous Fe-P alloy particles by the plasma method [J]. J Mater Sci, 1995, 30(11): 2911.
- [3] Li X G, Chiba A and Takahashi S. Preparation and magnetic properties of ultrafine particles of Fe-Ni alloys [J]. J Magn Magn Mat, 1997, 170(1- 3): 339.
- [4] YAN Hong-ge (严红革), CHEN Zhen-hua (陈振华) and HUANG Pei-yun (黄培云). 气相蒸发法制备超细金属粉末 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7(2): 140.
- [5] Oyama T, Limura Y and Takeuchi K. Vapor-phase synthesis of fine particles of CrV double oxide using a pulsed laser [J]. J Mater Sci Lett, 1998, 17(15): 1751.
- [6] YU Xie-ting (俞燧廷), TENG Rong-hou (滕荣厚) and HU Rong-ze (胡荣泽). 超细金属颗粒的特性和应用 [J]. Powder Metallurgy Technology (粉末冶金技术), 1992, 10(2): 136.
- [7] LIU Xue-quan (柳学全), XU Jiao-ren (徐教仁), LIU Si-lin (刘思林), et al. 纳米级金属铁颗粒的制取 [J]. Powder Metallurgy Technology (粉末冶金技术), 1996, 14(1): 26.
- [8] Hartman P. Morphology of Crystals [M]. Tokyo: Terra Sci Publishing Co, 1987. 87.
- [9] SUN Lian-chao (孙连超) and TIAN Rong-zhang (田荣璋). Zinc and Zinc Alloy Metallurgy (锌及锌合金物理冶金学) [M], Changsha: Central South University of Technology Press, 1994. 28- 29.

Oxidization resistance of Zn nano-powders

XIA Hui, WU Run, HU Jun-hui, XIE Chang-sheng

(College of Materials Science and Engineering,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China)

[Abstract] Zinc nanopowder was produced by evaporating pure zinc raw material in the vacuum condition using Laser-inductive multiple heating method. The average diameter of Zn nanoparticles produced is about 40nm. The powder was heat treated at different temperatures in air and the influence of heat treatment on the crystal structure and morphology was examined by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Differential scanning calorimetry was also used in Ar and O₂ respectively to make a further explanation for the oxidization resistance of the Zn nanopowder. It was found that the appropriate surface passivation treatment could effectively suppress Zn nanopowder from being further oxidized below the melting point. Therefore the Zn nanoparticles showed relatively good oxidization resistance in the experiment.

[Key words] zinc nanopowder; heat treatment; differential scanning calorimetry; oxidization resistance; passivation treatment

(编辑 朱忠国)