

电弧喷涂制备纳米粉体的试验研究

张晞¹, 孟立新²

(1. 河北石油职业技术学院, 河北 廊坊 065000; 2. 北华航天工业学院, 河北 廊坊 065000)

[摘要] 随着纳米材料技术的不断发展, 纳米材料的制备技术已成为研究的重要领域。为了研究新的纳米陶瓷粉体(Al_2O_3)制造技术, 在对电弧喷涂技术进行相关试验后, 提出了改变电弧喷涂雾化气体成分, 利用电弧喷涂原位反应合成技术, 成功地制备了 Al_2O_3 纳米粉体材料。试验研究表明: 在电弧喷涂雾化气体中加入纯氧气成分后, 经高温电弧热熔化、雾化的铝金属粒子与氧气能够产生强烈的氧化反应, 可以制备出 Al_2O_3 纳米粉体材料。

[关键词] 电弧喷涂; 原位反应; 反应合成; 纳米材料

[中图分类号] TQ639.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0036-02

Experimental Study on the Millimian Powder by Arc Spraying

ZHANG Xi¹, MENG Li-xin²

(1. Hebei Petroleum Vocational Institute, Langfang 065000, China;

2. Beihua Institute of Astronautic Engineering, Langfang 06500, China)

[Abstract] With the millimicron material technology uninterrupted growth, the millimicron material preparation technology already becomes the important field studying. For study new millimicron ceramics powder(Al_2O_3) preparation technology, after the related researches on the arc spraying technology, it is quoted in the text that arc spraying can be synthesized by the change of the elements of the manufacturing technology of Al_2O_3 millimian powder by reactively synthesized arc spraying has been studied experimentally. The results from the experiment show that the participancy of heat and atomized aluminium dynamically oxidizes into Al_2O_3 powder.

[Key words] Arc spraying; Original place reaction; Reactive synthesis; Millimicron material

0 引言

纳米材料大致可分为纳米粉体、纳米纤维、纳米膜、纳米块体、纳米复合材料、纳米结构等六类。其中纳米粉体研究开发时间最长、技术最为成熟, 是制备其它纳米材料的基础^[1]。

纳米粉体又称为超微粉或超细粉, 一般指粒度在 100nm 以下的粉体或颗粒, 是一种介于原子、分子与宏观物体之间处于中间物态的固体颗粒材料。纳米材料的制备是当前纳米材料领域派生出来的含有丰富的科学内涵的一个重要的分支学科。目前纳米粉体的制备方法很多, 如气相法、液相法、固相等, 为了进一步开发新的纳米粉体制备方法, 作者利用电弧喷涂技术, 试验研究了原位反应合成制备 Al_2O_3 纳米粉体的方法, 取得了良好的试验结果。

1 原位反应的技术条件

1.1 电弧喷涂与原位反应的技术条件

热喷涂是一种技术成熟应用广泛的表面涂层技术, 它是利

用热源将喷涂材料加热熔化或软化, 靠自身的动力或外加的压缩气流, 将熔滴雾化或推动熔粒成喷射的粒束, 以一定速度喷射到基体表面形成涂层的工艺方法。

电弧喷涂技术是 20 世纪 80 年代兴起的热喷涂技术, 应用领域广阔。电弧喷涂是高效率、高质量、低成本的一项工艺。随着电弧喷涂设备的发展与更新, 已成为目前热喷涂技术中最受重视的技术之一。

在电弧喷涂过程中, 金属的熔滴雾化程度与外加压缩气流的压力高低、电弧电压大小, 喷嘴结构等有着直接的关系。一般情况下, 在喷涂锌、铝时, 其雾化的微小粒子中约有 70% 的粒子尺寸小于 $50\mu\text{m}$, 30% 的粒子尺寸略大于 $50\mu\text{m}$ 。正是由于电弧喷涂的连续性稳定性, 以及利用电弧高温熔化金属, 并形成雾化的熔融金属微小粒子的功能特点, 可以为原位反应合成金属氧化物粉体提供必要的技术条件。

所谓原位反应是 20 世纪 80 年代中期美国 Lanxide 公司发明的利用熔融金属与氧反应, 在原位反应合成陶瓷、金属复合材料的方法。原位反应也称作直接氧化法, 属于另一种反应合成形式^[2]。直接氧化法(Direct Metal Oxidation)也叫定向金属氧化工艺技术(DIMOX)。

正是基于电弧喷涂所具备的特殊技术条件, 可以利用原位反应电弧喷涂方法, 依靠金属铝与氧气在高温条件下的氧化反应来完成 Al_2O_3 纳米粉体的制取^[3]。铝产生强烈氧化反应必须

[收稿日期] 2008-03-21

[作者简介] 张晞(1966-), 男, 河北行唐人, 副教授, 硕士, 从事机械加工、热喷涂技术、材料工程等方面的技术工作。

具备一定的温度材料形状及氧化介质等条件。温度是氧化反应的动力,温度越高,氧化反应就越强烈,因而原位反应中提供稳定的高能量热源是产生氧化反应的关键。在达到氧化反应温度要求时,氧化程度及氧化产物的状态,则取决于反应物的形状和分布状态。当被氧化的铝金属呈现为微小颗粒状时,更有利于均匀分布的氧气与其产生充分的氧化反应,生成 Al_2O_3 微粉。

1.2 电弧喷涂的技术优越性

1) 生产率高 电弧喷涂的生产率与喷涂电流值成正比^[4],表 1 为常用各类材料在 100A 工作电流条件下的电弧喷涂生产率。由表 1 可以推算出,当喷涂电流为 300A 时,由于电弧喷涂的生产率与喷涂电流成正比,因而可达到每小时喷涂各种钢丝 15kg,喷涂锌 30kg,喷涂铝 7kg 的生产效率,相当于火焰喷涂的 4~5 倍。

表 1 各类材料的电弧喷涂生产率

Table 1 Arc spraying efficacy of all kinds of materials

| 喷涂材料 | 每 100A 的生产率/(kg · h ⁻¹) |
|------|-------------------------------------|
| 锌 | 10 |
| 铝 | 2.7 |
| 巴氏合金 | 20~28 |
| 青铜 | 6.2~6.8 |
| 钢 | 4.7~5.1 |

2) 成本低 电弧喷涂是热喷涂方法中能源利用率最为充分的方法,利用率可达 57%,而火焰丝材喷涂为 13%,等离子喷涂为 12%。由于低能耗降低了喷涂成本,电弧喷涂时的电费只相当于火焰喷涂时氧气、乙炔费用的 1/15~1/20。图 1 为各种喷涂方法的成本对比。

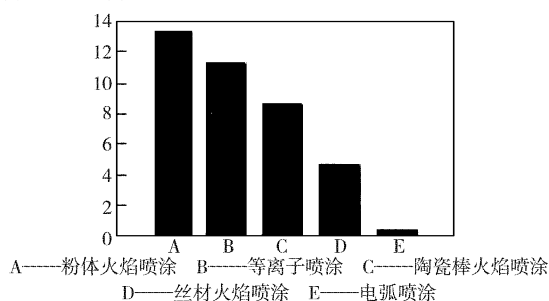


图 1 各种热喷涂方法的相对成本

Figure 1 Relative cost of various hot spraying method

3) 喷涂状态稳定 电弧喷涂时,喷涂材料能够在高达 6 000K 高温的电弧作用下得到足够的热能,使丝材充分熔化、雾化,能够得到粒度更小的雾化粒子,而且在电弧区还可以得到充分而均匀的加热,为原位反应提供了充分而良好的条件。

2 原位反应电弧喷涂的可行性

2.1 原位反应合成试验

原位反应合成电弧喷涂工艺与电弧喷涂制备涂层的工艺基本相同,喷涂时只需利用试验装置充分收集反应合成产物。按试验目的工艺试验方案分 3 组完成。喷涂试验时压缩空气压力、电源电压和电流等工艺参数不变。

1) 第 1 组试验 按电弧喷涂常规工艺进行,压缩气体仅为空气,供气压力为 0.6MPa,喷涂时间 30s。喷涂后分别收集集烟器中过滤膜、粉体收集筒前段的粉体样品待检验。

2) 第 2 组试验 压缩气体为空气和氧气的混合气,氧气的供气压力为 0.65MPa,喷涂时间 30s。喷涂时可以观察到,由于压缩空气中混合有氧气,喷涂时的电弧及金属雾化区内比第一组更为明亮,同时伴有大量的烟雾产生。喷涂后分别收集集烟器中过滤膜、粉体收集筒前段的粉体样品待检验。

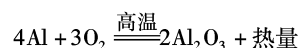
3) 第 3 组试验 压缩气体仍为空气和氧气的混合气,但在高温雾化区内同时混入氧气,以增强铝粒子的氧化。混入氧气的供气压力为 0.5 MPa,喷涂时间 30s。喷涂时可以观察到,由于金属高温雾化区内混合有氧气,喷涂时的电弧及金属雾化区域较第 2 组试验变得更为明亮,同时伴有更多的烟雾产生。喷涂后分别收集集烟器中过滤膜、粉体收集筒前段的粉体样品待检验。

2.2 试验样品分析

将第 3 组收集的粉体样品进行 X 射线衍射分析得到,第 3 组过滤膜上收集的粉体样品中成分为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。从第 1、第 2、第 3 组试验收集的粉体样品中各称取微量样品,倒入试管中,加入纯净水,用超声波清洗仪的高频振荡模式充分振荡 10min。然后静置 10min,取上层较清溶液制成试样,进行粒度分析得到:第 1 组过滤膜上粉体的有效直径为 83.7nm,第 2 组过滤膜上粉体的有效直径为 72.4nm,第 3 组过滤膜上粉体的有效直径为 71.2nm。

2.3 试验结果分析

原位反应电弧喷涂,以改变压缩空气中氧气成分,以及高温雾化区内气氛中氧气的成分,使得已被高温雾化的铝粒子,在高温及氧气作用下,产生剧烈的氧化反应,生成 Al_2O_3 陶瓷。氧化反应如下:



在铝的氧化反应中,由于有大量的热放出,使得高温雾化区的铝粒子进一步加剧了氧化反应。在试验中,可以观察到,压缩空气中通入氧气后,电弧及雾化喷射粒子束的亮度明显增强,并伴有大量的烟雾产生。试验证实了铝在高温电弧和氧的作用下,可以产生强烈的氧化反应。在反应中,铝经过了熔化和雾化,形成的微小粒子与氧气进行氧化反应,同时由于反应热的产生,又进一步加剧了雾化区域氧化反应的进行。

电弧喷涂中雾化的粒子速度可达 200~300m/s,因而在相当短的时间内,高温的雾化粒子便离开了雾化区域。高温的雾化粒子在飞行过程中,经历了一个温度变化梯度极大区域,由电弧高温区到常温区,经历仅仅 0.004s 左右的短暂时间。铝与氧发生氧化反应后,所生成的 Al_2O_3 具有较高的熔解温度,达到 2 053℃。由于温度变化梯度大,在 Al_2O_3 形核后,没有充足的时间在一定温度条件下长大,便开始结晶凝固,并脱落下来,形成 Al_2O_3 陶瓷粉体。这种粉体由于结晶过程存在的特殊性,使得结晶颗粒极为细小,达到了纳米材料尺度的要求。

通过试验,证明原位反应电弧喷涂制备 Al_2O_3 陶瓷粉体,具有充分的理论依据和试验依据,具有可靠的可行性。

(下转第 67 页)

硫化物或者包含硫离子的硫酸盐是当前主要的 TFEL 发光体。但是,由于它们存在化学不稳定以及对潮湿敏感等内在的缺点给器件制作带来了很大的困难,并且硫基 TFEL 器件在大气中工作时会出现很短时间性能下降的情况,所以近年来一直在探索和研究其他的基质材料。

在过去几年,RE 和 TM 掺杂的 III-V 族氮化物,例如,GaN 和 AlN 由于具有比硫基发光体更高的化学和热稳定性而受到了广泛的关注^[16-17]。III-V 族氮化物,GaN 和 AlN 的宽禁带这样不会吸收发光中心发出的可见光从而使该类材料有可能成为理想的 TFEL 器件基质材料。并且,RE 掺杂 III-V 族氮化物的浓度和其在硫基宿主的浓度是相当的^[18]。另外,在 ZnS:RE³⁺ 发光体中为了避免晶体缺陷而加入电荷补偿物质,这样会导致发光效率降低。而 III-V 族氮化物掺杂三价稀土不违背电中性,这样由于不需要加入电荷补偿物质而不会出现类似 ZnS:RE³⁺ 的情况。以 III-V 族氮化物为发光体基质材料,首先是由 Steckl A J 等人制备的 Er 掺杂的 GaN 实现的^[16]。经过这个开端后,各种 RE 和 TM 掺杂 III-V 族氮化物薄膜发光体被开发出来。可以预见,随着对该类发光材料的持续研究,III-V 族氮化物发光材料在薄膜光发射器件方面具有很大的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] Rack P D, Holloway P H. The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays [J]. Materials Science and Engineering, R21(4): 171-219
- [2] Inoguchi T, Takeda M, Kakihara Y, et al. Stable high-brightness thin-film electroluminescent panels [A]. SID 74 Digest [C]. Los Angeles: SID, 1974. 84-85
- [3] Tuenge R T, Kane J. Bright red EL using a thin-film filter [A]. Digest of 1991 SID Int Symposium [C]. California: SID, 1991. 279-281
- [4] Yosioka T, Sano Y, Nakamura K, et al. Characteristics of red electroluminescence devices using CaS_{1-x}Se_x:Eu phosphor layers [A]. SID 89 Digest [C]. Baltimore: SID, 1989. 313-315
- [5] Kahng D. Electroluminescence of rare-earth and transition metal molecules in II-VI compounds via impact excitation [J]. Appl Phys Lett, 1968, 13(6): 210-212
- [6] Ohnishi H, Mohri F. Efficient green-emitting TFEL with sputtered ZnS:TbOF [A]. SID 92 Digest [C]. Boston: SID, 1992. 363-365
- [7] Sohn S H, Hyun D G, Noma M, et al. Effects of oxygen on electroluminescent characteristics of ZnS:TbOF and ZnS:TmOF devices [J]. Journal of Applied Physics, 1992, 72(10): 4877-4883
- [8] Barrow W A, Coover R E, King C N. Strontium sulfide: the host for a new high efficiency thin-film EL blue phosphor [A]. Digest of the 1984 SID Int Display Symposium [C]. New York: SID, 1984. 249-251
- [9] Velthaus K O, Hüttl B, Troppenz U, et al. New deposition process for very blue and bright SrS:Ce, Cl TFEL devices [A]. Digest of 1997 SID Int Display Symposium [C]. Toronto: SID, 1997. 411-413
- [10] Wu X. Multicolor thin-film ceramic hybrid EL displays [A]. Proc. of 1997 Int Display Workshop [C]. California: SID, 1997. 593-595
- [11] Barrow W, Coover R, Dickey E. A new class of blue TFEL phosphors with application to a VGA full-color display [A]. SID, 93 Digest [C]. Washington: SID, 1993. 761-763
- [12] Sun S S, Dickey E, Kane J, et al. Bright and efficient new blue TFEL phosphor [A]. SID confreint display resconf [C]. Toronto: SID, 1997. 301-304
- [13] Nakanishi Y, Nakajima T, Kominami H, et al. Luminescent properties of blue-emitting SrS:Cu, F thin-film EL devices [J]. Physica Status Solidi B, 2002, 229(2): 1011-1012
- [14] Miura N, Kawanishi M, Matsumoto H, et al. High-luminance blue-emitting BaAl₂S₄:Eu thin-film electroluminescent devices [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38: L1291-L1292
- [15] Leppänen M, Härkönen G, Pakkala A, et al. Broadband double layer phosphor for an inverted filtered RGB electroluminescent display [A]. EuroDisplay [C]. Strasbourg: SID, 1993. 229-231
- [16] Steckl A J, Birkhahn R. Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(12): 1700-1702
- [17] Heikenfeld J, Steckl A J. Alternating current thin-film electroluminescence of GaN:Er [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(22): 3520-3522
- [18] Gurumurugan K, Chen H, Harp G R, et al. Visible cathodoluminescence of Er-doped amorphous AlN thin films [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(20): 3008-3010

(上接第 37 页)

3 结 论

通过在电弧喷涂铝丝材的过程中,向压缩空气中加入氧气,同时在电弧燃烧室内加入氧气后,可以获得更高的铝的气化效率及氧化效果,能够制备出 Al₂O₃ 纳米粉体材料。在此试验基础之上,今后将进一步改善试验设施和条件,对其产出率进行工艺试验的研究,并进行工艺参数的优化,以期获得更好的试验结果。

[参 考 文 献]

- [1] 梅滨,王晓兰. 纳米材料的应用与进展 [J]. 煤炭技术, 2002, 21(12): 3-7
- [2] 傅正义. 反应合成与加工材料新技术 [J]. 复合材料学报, 1997, 14(1): 70-75
- [3] 梁波. 反应合成法制备先进陶瓷 [J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(1): 84-89
- [4] 徐滨士. 表面工程与维修 [M]. 北京:机械工业出版社, 1996. 303-304