



·脉冲功率技术·

电爆炸法制备纳米颗粒收集方法*

李 琛¹, 韩若愚¹, 耿金越², 袁 伟¹, 曹雨晨¹, 欧阳吉庭¹

(1. 北京理工大学 物理学院, 北京 100081; 2. 北京控制工程研究所, 北京 100190)

摘 要: 金属丝电爆炸法制备纳米材料因其负载可大程度的过热和爆炸产物非平衡扩散过程得到了研究人员的广泛关注, 认为是制备新型功能材料的有效方法。研究了不同收集方法对电爆炸法制备钛纳米颗粒的影响, 并结合电学、光学、自辐射图像和形貌分析等诊断手段分析了不同方法下产物特性的成因。结果表明, 钛丝电爆炸呈现周期型放电模式, 产物通道在放电结束前(约 40 μs)可膨胀至约 1.7 cm 处, 此后有尖状突起发展(波阵面后湍流区), 其速度约为 55 m/s。为研究爆炸产物不同状态下纳米颗粒形成特性, 使用了 3 种不同的产物收集方法, 分别为: ①在金属丝径向 1.5 cm 处放置硅片收集; ②在腔体出口处预置滤网收集; ③在金属丝一侧电极上通过定向喷涂收集。产物形貌表征结果表明, 使用不同收集方法时产物特征存在明显差别, 前 2 种方法爆炸产物先与介质混合再沉积于硅片, 得到的产物分别为分散、链状的球状纳米颗粒和密集、堆叠的纳米颗粒团簇; 后一种方法电爆炸产物具有较高的密度和定向速度(对硅片), 硅片以金属丝为轴心远近呈现出粉末状和烧结块状两种不同形式。

关键词: 金属丝电爆炸; 纳米材料制备; 光辐射; 自辐射图像; 收集方法

中图分类号: TM89

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202234.220007

Collection method for nanoparticles prepared by electric explosion

Li Chen¹, Han Ruoyu¹, Geng Jinyue², Yuan Wei¹, Cao Yuchen¹, Ouyang Jiting¹

(1. Research Center for Electrostatics and Applications, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Beijing Institute of Control Engineering, Beijing 100190, China)

Abstract: Using electrical explosion of wires to produce nanopowders has attracted wide interest because of the considerable overheat of the metal and the non-equilibrium process and it is considered to be an effective method to prepare expensive or difficult materials and powders with new properties. An experimental study on exploding Ti wire in atmosphere under a microsecond time-scale pulsed current was conducted. The influences of different collection methods on preparing Ti nanoparticles via electrical explosion were investigated. The reasons for different products characteristics were studied combined with the methods of electrical, radiant, self-emission images and the morphology characterization. Experimental results indicate that Ti explosion belongs to periodical discharge mode, the products channel expands to 1.7 cm before the end of discharge (about 40 μs), and then there develops cusped protrusions with a speed of 55 m/s. To investigate the formation characteristics of nanoparticles under different states of exploded products, three methods were used for collecting products, namely: ① Placing a silicon wafer at 1.5 cm in radial direction; ② Placing a silicon wafer on the exit of the cavity; ③ Collecting by directional spraying on one electrode of the wire. The characterization results of products morphology show that products have prominent discrepancies under different collection methods. Products of the former two methods mix with ambient medium and then sedimentate to the silicon, producing dispersive and catenulate nanoparticles and dense and stacked clusters respectively. For the last method, the exploded products possess relatively greater density and directed velocity (toward silicon wafer), presenting two forms as powders and sintered chunks (near the wire axis).

* 收稿日期: 2022-01-05; 修订日期: 2022-02-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51907007); 北京市自然科学基金项目 (3212034); 北京控制工程研究所先进空间推进技术实验室和北京市高效能及绿色宇航推进工程技术研究中心开放基金项目 (LabASP2020-09)

联系方式: 李 琛, 498437715@qq.com。

通信作者: 韩若愚, han.ruoyu@hotmail.com。

Key words: electrical explosion of wires, preparation of nano-material, light radiation, self-emission image, collection method

金属丝电爆炸(简称丝爆)是指当一定参数脉冲电流通过金属丝负载时,在焦耳加热作用下,金属丝发生急剧相变,经历从固态、液态、气态最后击穿形成等离子体,在此过程中伴随有脉冲电磁辐射、强冲击波等物理现象^[1-2]。得益于金属丝电爆炸过程中金属丝负载大程度的过热和非平衡的过程,引起了研究者们广泛的关注,期望使用该方法制备具有新性能的纳米材料,以及传统方法制备困难且昂贵的材料^[3]。目前,研究者们已经在不同介质环境中成功制备了金属单质、金属氧化物、氮化物、碳化物、复合材料和合金材料等^[4-7]。

根据金属丝电爆炸所处环境不同和期望得到的粉末特性不同,对形成纳米颗粒的收集方法亦有不同。水介质和液相有机溶液中的电爆炸是获得金属单质、金属化合物的常用方法,收集时一般先对爆炸后的悬浊液在真空下进行高温(80~100 ℃)干燥,得到的纳米粉体再经过更高温(~700 ℃)脱氧处理,最终得到目标纳米粉末^[8]。对于气体氛围中的电爆炸,如空气或惰性气体,研究者常使用自然沉积法收集电爆炸产生的纳米粉体^[9]。毛志国和伍友成等人通过在实验腔体出口处放置微孔滤膜(孔径约百 nm),通过抽气的方式使纳米粉体堆积在滤膜上的方式来收集^[10-12]。白俊等人通过将单晶硅片直接固定于金属蒸气径向膨胀方向,用以收集爆炸产物^[13]。金属丝电爆炸是强非平衡过程,且由于过热现象的存在,金属蒸气在体气化发生后可具有远超金属沸点的温度。相爆发生后爆炸产物初速度极高(约为 km/s),通过与周围气体中分子碰撞、冷却,而后成核形成纳米颗粒,该过程中爆炸产物快速冷却($10^9 \sim 10^{10}$ K/s)。此外,当初始储能充足时,由于通道击穿后等离子过程的存在将会显著影响金属蒸气的冷却过程,从高温爆炸产物膨胀到冷却成核过程需要一定的时间和空间来完成。综上所述,不同学者针对电爆炸产物采取不同收集方法,由于收集方法的不同导致爆炸产物的可比性较差。此外,在不同空间位置处收集,涉及爆炸产物不同热力学状态下纳米颗粒形成和生长特性。因此研究不同收集方法对电爆炸法制备纳米颗粒的影响是十分必要的。

本文尝试采用3种不同方法收集电爆炸后的产物,结合放电过程、时空分辨图像以及对收集产物的形貌表征,初步分析了3种收集方法得到的产物特性,明确了不同产物状态下的形成和沉积机制。期望通过研究电爆炸产物不同的收集方法方式来获取不同预期特性的材料。

1 实验平台

使用的电爆炸实验平台如图1所示。图1(a)为实验电路示意图,电爆炸发生前由直流高压为脉冲电容器充电,当充至所需电压时断开充电电源,触发三电极火花开关,脉冲电流通过同轴高压电缆传输至金属丝负载,驱动电爆炸。图中 R_c 为充电电路的限流电阻,脉冲电容器 $C=6 \mu\text{F}$,耐压50 kV。图1(b)为实验装置示意图,电爆炸发生在直径50 cm的封闭不锈钢腔体内,腔体整体接地。2个被绝缘子包裹的不锈钢柱为放电电极,并深入腔体内部,电极柱下面连接2个铜电极,用以传导电流和固定金属丝^[14]。采用的3种收集方式为:收集方式1——在金属丝径向1.5 cm处放置硅片收集;收集方式2——在腔体出口处预置滤网收集;收集方式3——在金属丝一侧电极上通过定向喷涂收集。3种不同收集方法示意图如图2所示,收集方式1:硅片由绝缘支撑板固定于金属丝下方约1.5 cm

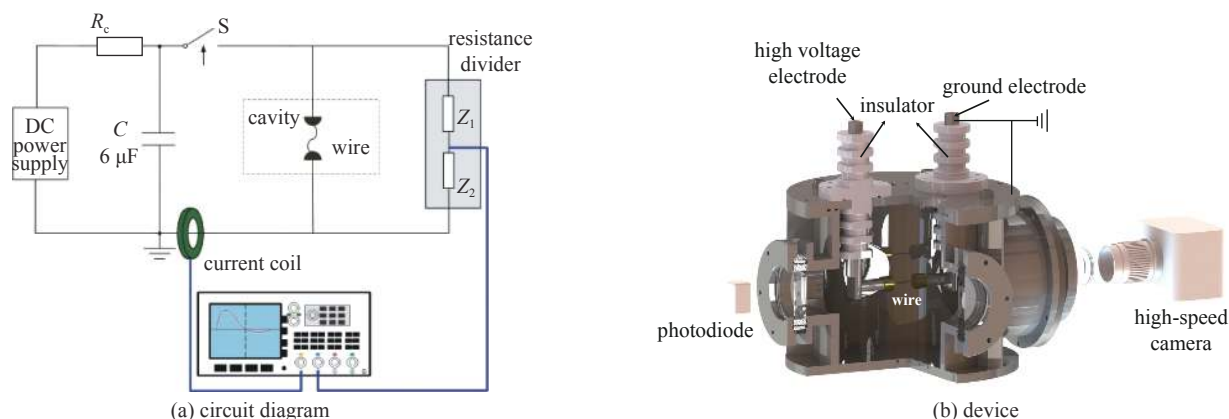


Fig. 1 Schematics of the electrical explosion experimental platform

图1 电爆炸实验平台原理图

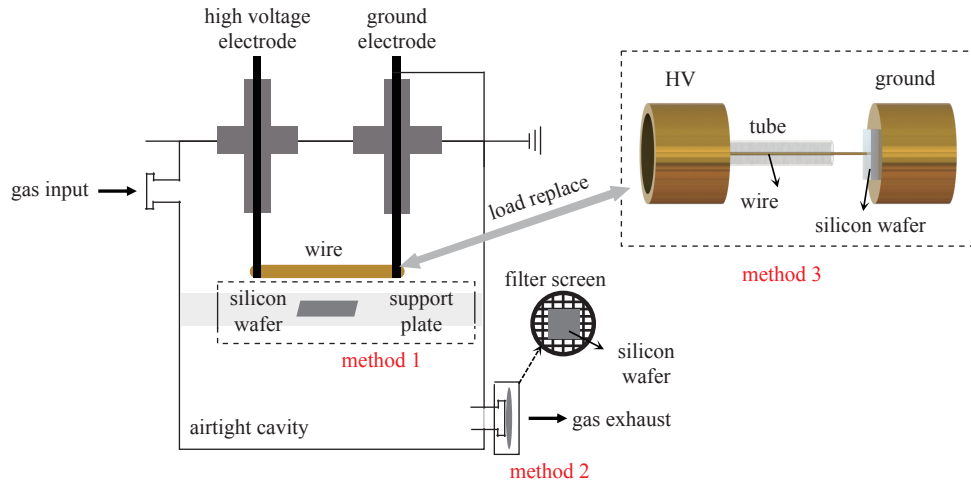


Fig. 2 Schematics of three different collection methods

图 2 3 种不同收集方法示意图

处,直接收集电爆炸产物;收集方式 2: 在腔体侧方分别开两个口,用机械泵从其中一个口抽气,另一个口处于打开状态,抽气口处放置收集装置,由多孔滤网和硅片组成,通过气流带动的方式使爆炸产物沉积至硅片上;收集方式 3: 金属丝嵌套在半封闭的有机玻璃管中形成定向喷射装置,硅片贴附于地电极之上,正对管口。

诊断方法主要包括电参数的诊断、高帧率的时空分辨图像以及爆炸产物的形貌表征。电压信号通过高压探头 P6015A(75 MHz)或 PVM-5(80 MHz)采集,电流信号通过电流线圈 Pearson101(4 MHz)采集。负载的阻性电压 U_r 为

$$U_r = U - L_w \frac{dI}{dt} - L_s \frac{dI}{dt} \quad (1)$$

式中: U 为探头测得的电压值; L_w 为金属丝电感; L_s 为测量点至金属丝间设备结构的固有电感。高速相机 (Phantom VEO) 通过示波器触发同步记录放电过程。电爆炸产物形貌由扫描电子显微镜 (SEM-Regulus 8230) 表征。

2 实验结果与讨论

选用长度为 4 cm, 直径为 300 μm 的钛丝, 充电电压为 9 kV (储能 250 J)。图 3(a) 给出了钛丝电爆炸的电流、电压以及光辐射波形图, 图 3(b) 为高速相机拍摄区域为金属丝中间部位, 约 1.2 cm。图 3(c) 为高速相机拍摄的电爆炸发展过程, 每一帧间的时间间隔为 4.54 μs , 曝光时间为 1.1 μs , 每帧拍摄的时刻已在光辐射波形中以蓝色圆点标出。

从电参数波形可以看出, 在该试验条件下钛丝电爆炸为典型的周期性放电模式, 电流先迅速上升, 然后变得平缓, 约 3.7 μs 时刻, 电流下降电压达到峰值, 此时对应金属丝气化过程, 通道电阻迅速增大。可以看到钛丝发生明显体气化到击穿的时间间隔很短, 约 0.4 μs 后击穿发生, 电流再次增大, 剩余的能量以震荡的形式损耗, 整个放电过程持续约为 40 μs 。从放电图像看, 第 1 帧时刻拍摄在金属丝气化附近, 此时放电通道未发生击穿, 金属蒸气不发光, 没有明显光辐射, 但可以看到在部分区域有电离现象发生。第 2 帧时放电等离子体通道已经形成, 通道体积显著膨胀, 此后随放电进行, 通道不断膨胀, 但膨胀速度明显降低, 第 9 帧时 (约 39 μs) 放电通道已无明显膨胀, 通道直径约为 1.7 cm, 此时放电过程已基本结束。第 16 帧至第 26 帧为爆炸产物冷却过程, 光辐射强度明显降低, 放电通道边界不再呈规则的圆柱形, 蒸气呈凸刺状向外延伸。蒸气凸处的轴向宽度约为 0.5 cm, 且沿丝长度方向表现出一定周期性, 但因为相机视野限制无法计算凸处的周期。此外凸刺部分的发展速度相较主放电通道小得多, 约为 55 m/s。

通过收集方式 1 和方式 2 得到的爆炸产物形貌的表征结果分别如图 4 所示, 可以看到 2 种收集方式得到的爆炸产物特征有显著区别。由于在使用 2 种收集方式时放电参数和金属丝负载参数均未发生变化, 因此不会影响早期电爆炸过程, 但随放电通道演化, 产物冷却过程和成核过程会受到不同收集方式的影响, 如产物到达硅基板时的温度、速度、成核后的生长时间等。对于收集方式 1, 硅片置于金属丝正下方约 1.5 cm 处, 结合放电图像, 此处金属蒸气通道仍在膨胀区域内, 部分成核的金属颗粒仍携带有一定动能和热量。从得到的产物形貌分析, 钛纳米颗

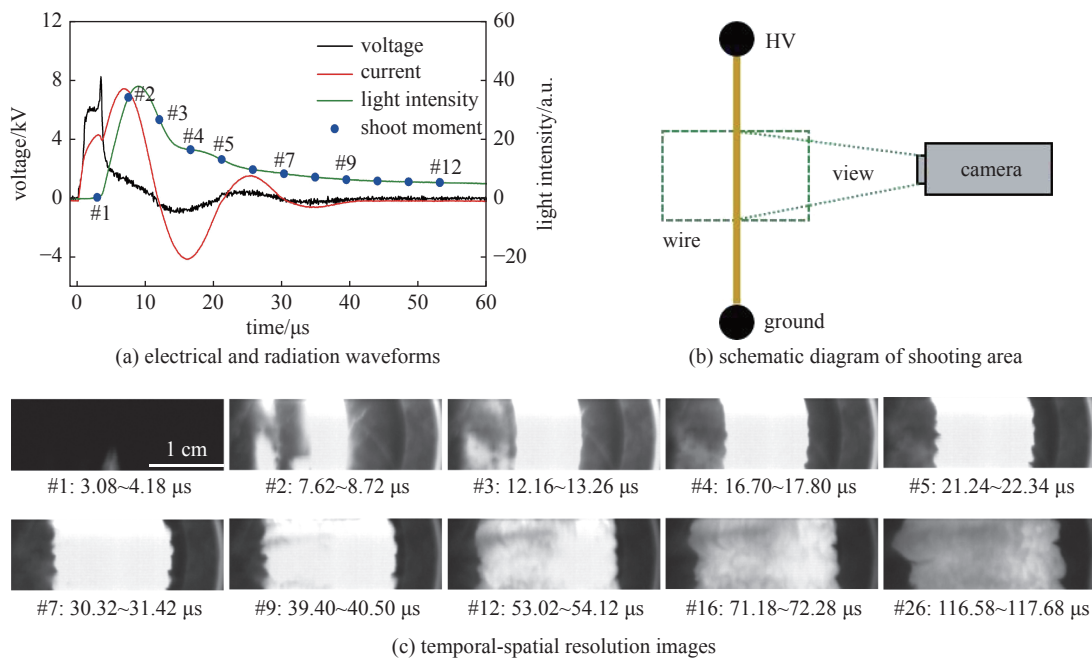


Fig. 3 Electrical explosion of titanium wire
图 3 金属钛丝电爆炸

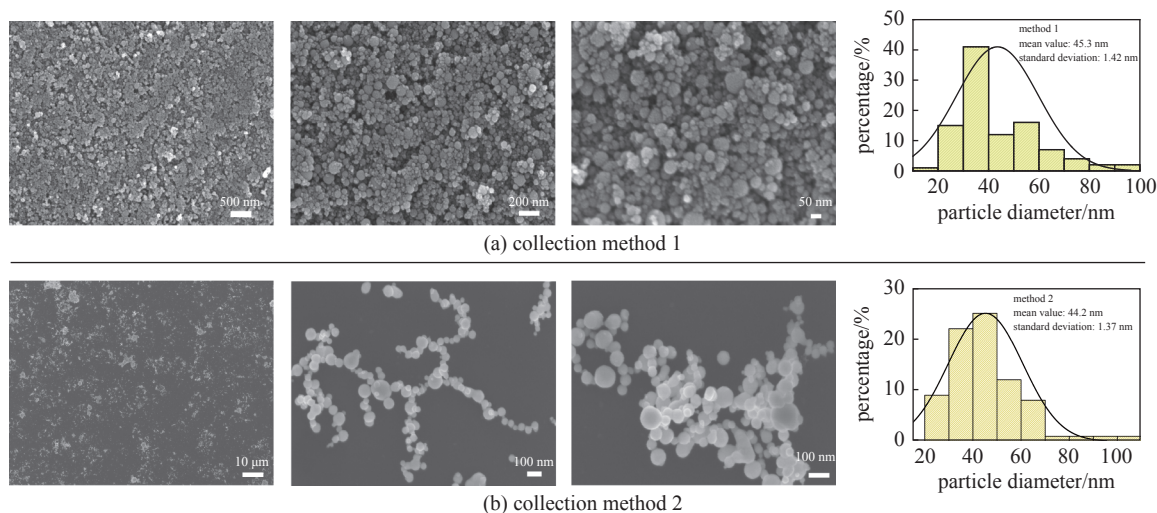


Fig. 4 Morphology characterization of electrical exploded products and statistics of particle sizes
图 4 电爆炸产物形貌表征和粒径统计

粒整体上仍为球状, 颗粒粒径分布在几到百 nm, 但颗粒间有明显的团聚现象, 在此处收集时由于冷却过程尚未完成, 产物仍然保持较高的密度, 在沉积过程中基本将硅基底完全覆盖。对于收集方式 2, 爆炸产物经历了充足的冷却过程, 此时成核后的颗粒弥散在整个腔室内, 且温度接近室温。从图 4(b) 的第 1 幅图可以看出, 硅片上沉积的爆炸产物较为稀疏, 在小视野下观察可以看到清晰的球状纳米颗粒, 其粒径均小于 100 nm, 颗粒呈链状连接, 并未发生严重的团聚现象, 第 3 幅图中的颗粒部分团聚应与钛丝电爆炸较为充足的等离子体过程相关。从粒径统计结果看, 2 种收集方法获得的产物均满足正对数分布, 且平均粒径和标准差基本不变。但颗粒尺寸配比存在差异, 这可能与金属蒸气成核后的生长时间相关。对于收集方式 1 粒径分布主要集中在 30~40 nm, 收集方式 2 的粒径在 30~60 nm 内比例相对较多, 这是因为在收集方式 1 中部分纳米颗粒成核后并未经过充足生长过程便已经沉积在硅片上, 在收集方式 2 中颗粒生长能够经历完整的成核, 凝聚生长过程, 大尺寸颗粒比例增加。

收集方式 3 中仍使用长 4 cm、直径 300 μm 的钛丝, 有机玻璃喷管直径约为 12.5 mm, 硅片正对管口, 贴附于地电极上, 管口距硅片距离约为 1 cm。高速相机拍摄的每帧图像间隔为 5 μs, 曝光时间为 0.97 μs, 金属丝后外置一功率 200 W 的 LED 灯充当背光光源。拍摄的电爆炸图像和收集的产物形貌图像分别如图 5(a) 和图 5(b) 所示。从放

电图像可以看出, 在无介质管束缚的自由空间内金属丝电爆炸后自由地向外扩张并发生击穿, 如第 2 帧图像, 此时放电通道仍大致为圆柱型。在第 4 帧图像后可以看到等离子体自下而上呈扇形分布, 由于介质管壁的存在, 电爆炸膨胀的蒸气通道受阻, 压力朝上方管口泄放, 推动此处的蒸气向上运动抵达硅片和电极后沿径向方向扩散。此外, 从图中可以看出, 在电爆炸中后期光强沿径向的分布并不完全相同, 意味着存在一定的温度分布, 这一点由收集的爆炸产物形貌也可印证。图 5(c) 为收集方式 3 产物喷射的原理示意图, 根据产物参数不同(温度、速度等)将硅片分为 2 个区域, 正对金属丝上方的为区域①, 其余部分为区域②。由产物形貌分析可以看到, 远离金属丝的区域②呈现密实的纳米粉体, 而金属丝正上方区域①的产物已发生烧结成块体。第 3 幅图为区域②放大后的图像, 可以看到钛纳米颗粒仍呈球状, 粒径分布为几到百 nm 不等, 但团聚现象相较收集方式 1 更为严重, 呈簇状存在。同时收集方式 3 可作为一种定向喷涂技术, 涂层较为均匀且紧实。从第 4 幅的截面图可以看到, 涂层厚度约为 50 μm , 整体较为均匀和平整。

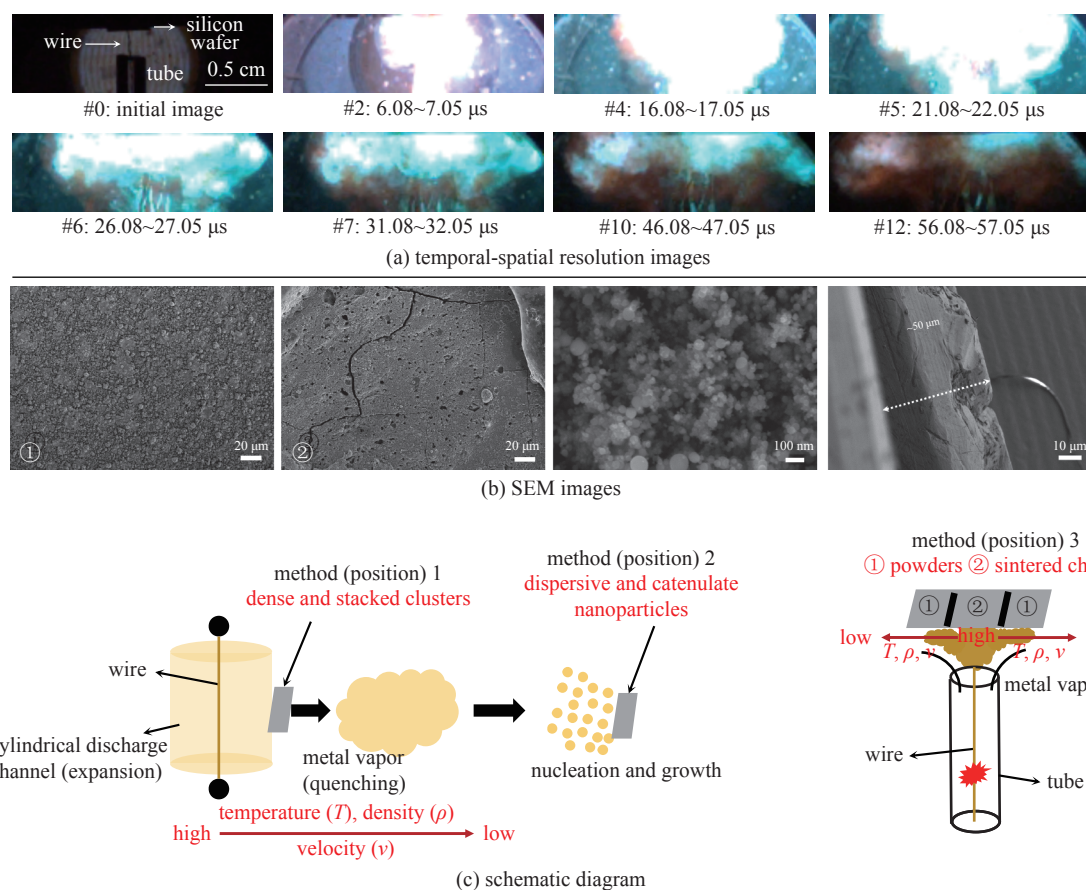


Fig. 5 Electrical explosion of titanium wire under collection method 3

图 5 收集方式 3 的钛丝电爆炸

综上所述, 不同收集方式对制备纳米颗粒产物有较为显著的影响, 这主要是因为爆炸后, 蒸气动力学过程中不同位置的物性参数有明显改变, 变化趋势如图 5(c) 所示。在收集方式 1 和方式 2 中, 在距离金属丝较近位置收集时, 金属蒸气仍然携带有较高的温度和速度, 在硅片上表现为堆叠的纳米颗粒团簇。在距离金属丝远处收集时, 蒸气已经充分冷却, 且扩散后密度显著降低, 在经历成核和生长过程后得到的产物为分散的链状纳米球颗粒。在收集方式 3 中, 区域①内的产物具有更高的温度、密度和冲击速度, 导致纳米颗粒的冲击烧结^[15-16], 呈现为烧结块体; 区域②内的产物来源于中心蒸气冲击硅片后的扩散以及蒸气通道本身的膨胀, 其速度、温度和密度都有显著下降, 呈现为密实的粉体。

3 结 论

大气空气介质中以 μs 时间尺度电脉冲作用下的钛丝电爆炸为例, 试验了 3 种收集方式收集电爆炸产物, 分别为: 收集方式 1——在金属丝径向 1.5 cm 处放置硅片收集; 收集方式 2——在腔体出口处预置滤网收集; 收集方式 3——在金属丝一侧电极上通过定向喷涂收集。并结合电光参数、自辐射图像以及产物形貌图像分析了收集到产

物的不同特征。收集方式 1 获得的爆炸产物较为密集,颗粒呈球状,但存在团聚和堆叠现象。收集方式 2 得到的产物颗粒均匀且分散,颗粒间呈链状。收集方式 3 可定义为一种定向喷涂的方法,由于电爆炸产物喷射至硅片上时存在温度分布,得到的产物有密实的粉体状和烧结的块体状两种形式,喷涂厚度约为 50 μm 。结果表明,收集方式的不同得到的产物形貌有较大差别,针对不同的应用背景应选取合适的收集方法,例如,对于研究放电对纳米颗粒成形影响等机理研究应选用收集方式 2,便于分析颗粒形貌、统计粒径等,而对于纳米材料表面修饰或喷涂等应用领域应选取收集方式 1 或方式 3。

参考文献:

- [1] Chace W G. Exploding wires[J]. *Physics Today*, 1964, 17(8): 19-24.
- [2] 张永民,姚伟博,邱爱慈,等. 金属丝电爆炸现象研究综述[J]. 高电压技术, 2019, 45(8): 2668-2680. (Zhang Yongmin, Yao Weibo, Qiu Aici, et al. A review of wire electrical explosion phenomena[J]. *High Voltage Engineering*, 2019, 45(8): 2668-2680)
- [3] Kotov Y A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5(5): 539-550.
- [4] Cho C H, Park S H, Choi Y W, et al. Production of nanopowders by wire explosion in liquid media[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9/11): 4847-4849.
- [5] 周晟阳,冯国英,李玮,等. 电爆炸法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒及其物相研究[J]. *强激光与粒子束*, 2016, 28: 084101. (Zhou Shengyang, Feng Guoying, Li Wei, et al. Phase analysis of Fe_3O_4 nanoparticles produced by electrical explosion of iron wire[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2016, 28: 084101)
- [6] 刘凤馨,冯国英,杨超,等. 电爆炸丝法制备纳米 ZrO_2 粉末的实验研究[J]. *强激光与粒子束*, 2018, 30: 074103. (Liu Fengxin, Feng Guoying, Yang Chao, et al. Experimental analysis of ZrO_2 nanopowders by electrical explosion of zirconium wire[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2018, 30: 074103)
- [7] Tokoi Y, Suzuki T, Nakayama T, et al. Synthesis of TiO_2 nanosized powder by pulsed wire discharge[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(1S): 760-763.
- [8] Bien T N, Gu W H, Bac L H, et al. Preparation and characterization of copper-graphite composites by electrical explosion of wire in Liquid[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(11): 8750-8755.
- [9] Wang Xudong, Wei Yupeng, Zhou Hui, et al. Synthesis of graphene nanosheets by the electrical explosion of graphite powder confined in a tube[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(15): 21934-21942.
- [10] 伍友成,邓建军,郝世荣,等. 电爆炸丝方法产生纳米二氧化钛粉末[J]. *高电压技术*, 2006, 32(6): 70-71,104. (Wu Youcheng, Deng Jianjun, Hao Shirong, et al. Production of Nanosize TiO_2 powders by electrical exploding wires[J]. *High Voltage Engineering*, 2006, 32(6): 70-71,104)
- [11] 毛志国. 电爆炸金属丝制备纳米粉体的研究[D]. 北京: 清华大学, 2009: 13-15. (Mao Zhiguo. Nano-powder production by electrical explosion of metallic wires[D]. Beijing: Tsinghua University, 2009: 13-15)
- [12] Mao Zhiguo, Zou Xiaobing, Wang Xinxin, et al. Circuit simulation of the behavior of exploding wires for nano-powder production[J]. *Laser and Particle Beams*, 2009, 27(1): 49-55.
- [13] Bai Jun, Shi Zongqian, Wu Ziqiang, et al. Effect of ambient pressure and wire parameters on nanoparticle characteristics during microsecond explosion of aluminum wire[J]. *Tech Connect Briefs*, 2017, 1: 106-109.
- [14] Han Ruoyu, Wu Jiawei, Qiu Aici, et al. A platform for exploding wires in different media[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88: 103504.
- [15] 刘晓雯,冯建锐,周强,等. 纳米W粉冲击烧结的分子动力学模拟[J]. *爆炸与冲击*, 2020, 40: 024202. (Liu Xiaowen, Feng Jianrui, Zhou Qiang, et al. Molecular dynamics simulation of shock consolidation of nano tungsten powder[J]. *Explosion and Shock Wave*, 2020, 40: 024202)
- [16] 王占磊. 爆炸粉末烧结法制备WC/Cu复合材料[D]. 大连: 大连理工大学, 2005: 13-16. (Wang Zhanlei. Study on explosive powder compaction of WC/Cu composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005: 13-16)