

# 等离子体科学技术应用专题系列介绍

## 第五讲 低温等离子体在制造超细粉末中的应用

张吉人

(中国科学院成都有机化学研究所)

### 一、超细粉末的特性和用途

超细粉末通常是指粒度在  $0.1\mu\text{m}$  以下的金属、金属和非金属的氧化物、氮化物、碳化物的微细粒子。超细粉末是一种具有多种特异性能的特种材料。物质超细之后，它的物理性质有很大变化，例如表面增大(每克超细粉的表面积都在几十至一百多平方米)，表面能提高，熔点下降(如银的熔点为  $960^\circ\text{C}$ ，而银的超细粉在  $100^\circ\text{C}$  就能烧结)，磁性增强，导电性能改善，在低温下无热阻，极易导热，光吸收性能变好，因而可以产生许多新的用途。

超细的金属粉末可作高密度磁性记录材料，记录密度可提高十倍。也可作为促进烧结反应的材料，可用于制造微孔过滤器和超低温冷冻机热交换器壁等。火箭用固体燃料中如果添加少量金属超细粉，可以大大提高燃烧效率。超细的硬质合金具有较高的强度、硬度和韧性，抗弯强度可提高  $60\sim 80\text{kg}/\text{mm}^2$ ，抗压强度也有大幅度增加。各种超细的金属氧化物、氮化物和碳化物为氧化铝、氧化锆、氮化钛、氮化铝、碳化钛和碳化钨等，可作耐高温材料、高强度陶瓷和高硬度合金。超细的非金属化合物为氮化硅、氮化硼和碳化硅等具有耐高温、抗氧化和抗高温蠕变等性能，是良好的高温结构材料 and 高温润滑材料。此外，超细粉末还可制备高密度的电接触元件，加到塑料和橡胶中，可增加它们的强度等等<sup>[1-4]</sup>。

超细粉末虽是一种非常有用的特种材料，但是由于制造比较困难，所以它的应用受到了

限制。用一般的化学工艺和机械方法使材料达到超细的程度是比较困难的，机械磨碎一般只能达到  $1\mu\text{m}$  左右，而且在研磨过程中容易使材料氧化和带进杂质。近年来用低温等离子体方法研制超细粉末的工作开展起来了，并且发展得很快，这是一条制造超细粉末的有效途径。

### 二、低温等离子体的产生及其特性

形成低温等离子体的方法很多，在研制超细粉的工作中，目前使用的主要有直流电弧和高频感应两种。直流电弧等离子体是将直流电压加到由阴极和阳极组成的电弧等离子体发生器上，当气体 ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$  等) 通过阴极和阳极的间隙时，部分电离而形成等离子体(见图 1)。高频感应等离子体则是将频率为几兆赫以上的高频交变电流通过套在石英管外的螺旋管线圈，使石英管内流过的气体感应加热，部分电离形成等离子体(见图 2)。

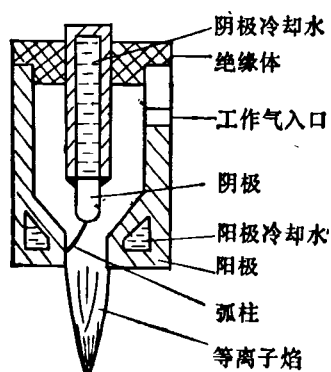


图 1 电弧等离子体发生器

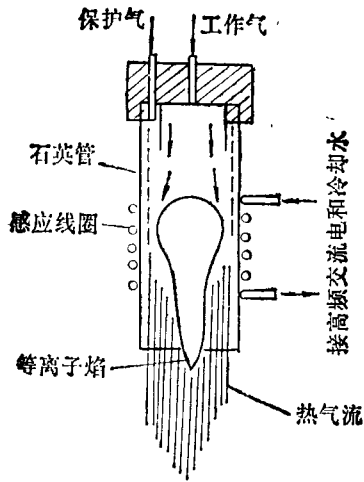


图2 高频等离子体发生器

电弧和低频形成的等离子体有一些较好的特性:

1. 可以提供高温,用一般加热的方法很难使反应物达到高温,氧炔火焰的高温核心也只有 3000℃ 左右,而低温等离子体可以比较容易地达到 5,000—10,000℃ 甚至更高的温度,实现在一般情况下难以实现的化学反应。在等离子体的高温下,任何物质都要气化,所以反应都是在气相中进行的,这就容易除去原料中带进的杂质,得到高纯度的产物。

2. 气氛可控。用各种不同的气体作为等离子体的工作气,可以产生具有不同气氛的等离子体,如用氩气作工作气可以得到惰性气氛的等离子体;用氧气可以得到氧化性气氛的等离子体;用氢气则可以得到还原性气氛的等离子体。所以,低温等离子体在化学反应方面有很大的适用性。

3. 电弧和低频等离子体的设备都比较简单,但是由于反应是在高温下进行,反应速度快,效率高,一个小规模的装置就能得到较大量的反应产物。电弧等离子体的热效率可以达到 70% 以上。高频等离子体的热效率较低,但是它不用内电极,因而没有电极对产品的污染,宜于制造高纯度的产品,并且设备可以较长时间地连续运行。

物理

### 三、用低温等离子体制造超细粉

用低温等离子体制造超细粉,都有如图 3 所示的几个主要过程。首先是使一定量的工作气体通过等离子体发生器,形成稳定连续的等离子流,然后将气体或固体原料投入等离子流中实现各种反应,反应后的气体经快速淬冷使产物结晶,通过收粉器收集产品,尾气经处理后排放(如尾气中不含有害成分也可以不经处理直接排放)。

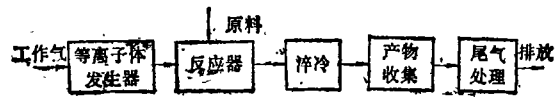


图 3

用低温等离子体制造的超细粉末主要有两种类型:

1. 将金属粉末或金属陶瓷粉直接注入惰性气氛的等离子流中进行蒸发,气化,然后淬冷,收集,可以得到金属或金属陶瓷超细粉末。这是一个纯物理过程,等离子体主要起高温热源的作用。

2. 在等离子流中不仅进行蒸发并气化,还同时进行氧化或还原反应。等离子体要用氧气或氢气作工作气体,以形成氧化性或还原性气氛的等离子流。金属、金属的卤素化合物或氧化物以固体或气体的形式注入等离子流中进行氧化或还原反应,然后经淬冷和收集,得到所需的各种超细粉末。

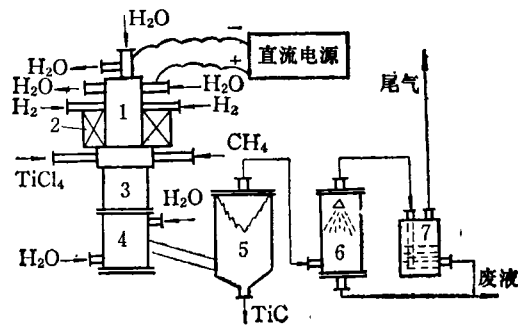


图 4

1. 等离子体发生器; 2. 磁场线圈; 3. 反应器; 4. 间壁冷却器; 5. 收粉器; 6. 尾气处理塔; 7. 水封

图4和图5分别为电弧等离子体制超细碳化钛和高频等离子体制超细氧化铝的简易工艺流程简图。

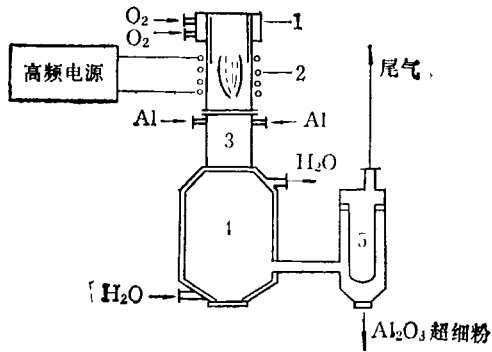


图 5

1. 高频等离子体发生器； 2. 感应线圈； 3. 反应器；  
4. 膨胀冷却器； 5. 袋式收粉器

用低温等离子体制超细粉末的主要环节，一是要建立稳定、连续且具有高焓值的等离子流，这是整个反应的基础；二是要原料能同等离子流快速而均匀地混合，进料的方式对超细粉的粒度和产量均有重要的影响；三是要快速淬冷，因为淬冷速度的快慢会影响生成细粉的

粒度和均匀程度。

低温等离子体在制造超细粉方面的应用虽然是近十几年才开展起来的，但是发展相当迅速，国外已有生产氧化锆、钛白和碳化铀等的工业或半工业生产装置<sup>[5,6]</sup>，国内在电弧等离子体制氮化硼、碳化钛和钨粉，高频等离子体制钛白、氧化铝、氮化钛和氮化硅等工作中都已取得较大的进展，有些已在向实用阶段过渡。随着我国建设事业的发展，各工业部门对各种超细粉的需求会不断增多，低温等离子体制超细粉这一新技术，必将发挥更大的作用。

### 参 考 文 献

- [1] 贺集诚一郎, 材料科学, **17**-3-4(1980), 1-6.  
[2] 加藤明夫, 粉体及び粉末冶金, **27**-1(1980), 32-4.  
[3] Toyonobu Yoshida, et al., *J. Mater. Sci.*, **14**-7(1979) 1624.  
[4] 福原千夫, 永井宏, 三谷裕康, 日本金属学会志, **42**-6(1978), 588.  
[5] P. H. Wilks et al., *Chem. Eng. Progr.*, **68**-4(1972), 82.  
[6] L. O. Gibson, *Chem. Eng. Progr.*, **59**-9(1963) 53.

(上接第 476 页)

$$\int_0^\pi \tau d\theta = 2mgl = 2\tau_{\max} \quad (26)$$

时,刚性摆的转动就可以发生。由(26)式可以得出发生转动运动的初始外力矩的阈值为

$$\tau_T = \frac{2}{\pi} \tau_{\max} \quad (27)$$

类似地可以得出解钉电荷密度波的阈场值:

$$E_T = \frac{2}{\pi} E_c = \frac{\lambda m^* \omega_0^2}{\pi^2 e}$$

以上讨论中并未考虑一维涨落的影响,涨落使纯一维系统在有限温度下不会出现长程序。不过,考虑到一维链之间的相互作用,有限温度下的相变也是可能的。在佩尔斯转变温度下,基态仍可以用电荷密度波的表达式(13)式

作近似描述。

### 参 考 文 献

- [1] 陈侗蝶, 朱维乐等, 中国科学, (A 辑), No. 10(1984), 950.  
[2] G. Grüner and A. Zettl, *Phys. Rep.*, **119** (1985), 117.  
[3] R. E. Deierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press (1955), 108.  
[4] H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc. London A*, **223** (1954), 296.  
[5] C. 基泰尔著, 杨顺华等译, 固体物理学导论, 科学出版社, (1979), 346.  
[6] G. Grüner, A. Zawadowski and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981), 511.  
[7] P. F. Tua and A. Zawadowski, *Solid State Commun.*, **49** (1984), 19.  
[8] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979), 1498.  
[9] N. Minorsky, *Non-Linear Mechanics*, Edwards Brothers INC, (1947), 122.