

具有广阔前景的热等离子体处理

陈 熙

(清华大学工程力学系,北京 100084)

本文概述了热等离子体的基本概念、产生方法以及它在材料处理中的应用。热等离子体处理 (thermal plasma processing) 已经并将继续产生巨大的经济效益。对有关的基本过程缺乏深入的了解已成为该领域进一步发展的主要障碍,因而近来已成为快速增长的研究领域。本文最后部分列举了若干有待深入研究的基本问题,并评论了某些最近的研究进展。

50, 60 年代,热等离子体的主要技术应用是模拟空间飞行器进入大气层时遇到的高温环境,进行飞行器热防护材料的烧蚀试验。这方面的应用目前仍在继续,并为此研制了功率高

提高其抗干扰能力和长期稳定性,简化器件结构,降低成本。

2. 集成化

全光纤化或光纤与光集成器件相结合,是光纤传感器的发展方向,是解决系统稳定性的重要途径。为此目前人们正在研究光纤激光器(利用掺杂光纤构成的激光器),光纤分光、合光器件,光纤偏振器件,光纤调制器件,光纤复用器件以及光集成元件等。

3. 网络化

利用光纤传感器和光纤网络系统构成的光纤传感网络系统,可用于多点和多参量的测量以及遥测系统。这是目前光纤传感发展的主要方向之一。现已有光纤水声传感器阵列和位置传感器阵列问世。利用拉曼散射和光时域反射技术构成的分布式光纤温度传感器的研究已有结果发表。为此应研究光纤复用技术和多点、多参量的测量技术。

4 特殊光纤

随着光纤传感技术的进一步发展,对传感用光纤的要求也愈来愈多样化。目前正在研制或已投入生产的特殊光纤有:偏振保持光纤(高双折射光纤、低双折射光纤、高双折射旋光光纤、低双折射旋光光纤等),掺杂光纤,增敏光纤(例如

达 60 MW 的电弧加热器(美国的 Ames 研究中心)^[1]。不过,现在热等离子体研究与开发的重点已经转向材料的热等离子体处理。近年来,这方面的研究与发展进展迅速,并已在工业

对磁场增敏,对力增敏,对紫外辐射增敏等),去敏光纤(例如对温度去敏、对压力去敏、对辐射去敏等)。此外,与增敏和去敏有关的光纤被覆技术也日益受到人们的重视。

5. 新型传感机理和方案的研究

综上所述,利用外界因素对光纤中光波参量的调制作用,可以构成许多形式多样、功能各异的光纤传感器,以满足不同的需要。例如,最近引起各国专家注意的光纤智能系统,就是利用埋在复合材料中的光纤来监控复合材料的成型过程;利用埋在飞机零部件(例如机翼)中的光纤,可以实时监测这些零部件的飞行状态等。由此可见,这方面还有大量的研究工作有待进行。

- [1] 廖延彪、范崇澄,中国激光, 11 (1984), 513.
- [2] T. G. Giallorenzi et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-18 (1982), 626.
- [3] B. Culshaw, *Optical Fibre Sensing and Signal Processing*, Peter Peregrinus Ltd., (1984).
- [4] T. Yoshino et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-18 (1982), 1624.
- [5] 彭江得等,清华大学学报, 28, (增3期) (1988), 70.
- [6] R. A. Borgh and H. J. Shaw, *J. Lightwave Technology*, LT-2, (1984), 91.
- [7] 范崇澄、廖延彪,北京光学, No. 3(1982), 17.

生产中带来了巨大的经济利益.仅以我国为例,前几年在全国范围内推广应用的热等离子体喷涂技术已带来数亿元的经济效益;用等离子体法大规模生产短缺化工原料钛白粉(TiO_2)的研究已进入工厂试生产阶段;数以千计的感应耦合等离子体(ICP)光谱分析设备取代了老设备,大大提高了样品成分分析的灵敏度,已在石油、地质、钢铁、环境保护、食品、医学等部门使用.同国际上的趋势^[2]一样,预料今后若干年内在我国热等离子体处理技术还会有更大的发展.

一、热等离子体

热等离子体是指电子温度和重粒子(原子、离子等)温度(分别与它们的平均热运动动能相对应)均约为 10^4 K 的部分电离气体. 它比受控热核反应中遇到的完全电离的高温等离子体(温度约 10^7 K) 温度低得多,但是可以较为方便地用电弧放电或高频放电的办法连续地产生与维持,远不像高温等离子体产生与维持那样困难,从而极大地方便了热等离子体的技术应用. 具有较高的温度和含有相当数量的带电粒子(电子与离子),又使其不同于室温或以燃烧方式获得的气体,从而在热等离子体中可以完成许多过去不能完成的工艺过程. 例如,可以熔化最难熔的材料,可以获得许多过去无法获得的产品,可以大大提高物理变化或化学反应速率从而提高工业设备的产量,可以用电磁场对过程加以控制等. 热等离子体和低压(压力通常小于 1 Pa) 等离子体通常合称为低温等离子体(图 1). 两者的主要差别在于: 低压等离子体中电子数密度较低,并且电子温度 (10^4 — 10^5 K) 远高于重粒子温度(通常接近室温);而热等离子体中电子数密度较高,电子温度接近于重粒子温度. 较高的电子数密度 ($>10^{21} \text{ m}^{-3}$) 导致很小的德拜长度 ($<10^{-7} \text{ m}$) 和较高的等离子体频率 ($>10^{12} \text{ s}^{-1}$),即在极小的范围内才会偏离准中性(正负电荷量几乎相等),同时热等离子体对外电磁场干扰反应极快^[3]. 较高的

压力 ($\sim 1 \text{ atm}$) 使热等离子体受碰撞过程支配;而较低的电场强度 ($\sim 10 \text{ V/cm}$) 使自由电子在两次相继碰撞中从外电场获取的能量不足以直接引起电离. 电子可以在无数次碰撞过程中将其过剩的能量传递给重粒子,从而使电子温度接近等于重粒子温度,且局域热力学平衡(LTE)假定成立,即可认为麦克斯韦速度分布函数适用于各气体成分;处于不同激发态的粒子数密度满足玻耳兹曼定律;各成分浓度满足化学平衡关系,如电离-复合反应,可用 Saha 方程描述.

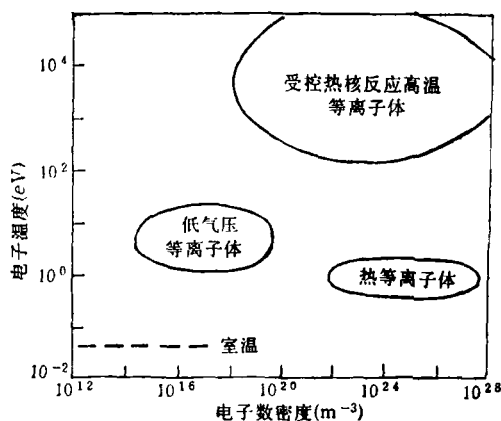


图 1 等离子体分类

由于电子的质量远小于其它粒子,因而其平均热运动速率及碰撞几率也比其它粒子大得多. 气体粒子之间的碰撞可以是弹性的(碰撞前后总动能守恒)或是非弹性的(总动能不守恒). 原子的激发与电离,分子的分解与复合等是常见的非弹性碰撞过程. 激发过程中,处于低能级的电子跃迁至高能级,当电子完全脱离束缚时,便发生电离. 激发态的寿命通常很短 ($\sim 10^{-6} \text{ s}$),当发生从高能级 E_i 到低能级 E_j 的跃迁时,将伴随频率为 ν 的光子发射:

$$E_i - E_j = h\nu$$

(h 是普朗克常数). 此现象已用在等离子体温度的光谱测量中. 热等离子体中辐射通常不满足黑体辐射普朗克定律,对能量输运研究而言,光学薄(不吸收辐射)是更反映实际的假定.

二、产生热等离子体的装置

热等离子体可以用等离子体发生器方便地产生。目前已有各种型式、不同功率、不同工作气体的发生器在实际中使用,有的已经商品化。大多数热等离子体发生器采用直流电弧或高频(几百 kHz 到几十 MHz) 感应放电加热型式,有时也用三相交流电弧、激波、脉冲放电来产生热等离子体。发生器功率从约 1 kW 到几十 MW。工作气体按使用要求可以是惰性的(如 Ar, He 等)、还原性的(如 H₂)、氧化性的(如 O₂, 空气等)或其它类型的(如 N₂, H₂O, CH₄, NH₃, TiCl₄ 等)。与空间计划对发生器的要求(如高焓值、高冲击压力;而由于试验时间短,故效率与寿命不太重要)不同,对材料的热等离子体处理而言,焓值与冲击压力要求不那么高,却要求发生器有较高的效率与较长的寿命,以提高材料处理过程的经济效益。

在直流电弧等离子体发生器中,以引燃于阴极与阳极间的高强度电弧(弧电流 10²—10⁵ A) 来加热工作气体,形成等离子体。电弧由阴极区、阳极区及弧柱构成(图 2)。通常弧柱占据电弧的大部分长度,但电场强度较低(~10 V/cm),相当一部分电压降发生于长度很短但温度变化急剧的阴极区与阳极区。阴极与阳极处弧根面积较小,弧根处的电流密度可高达 10⁶ A/cm²,热流密度可高达 10⁶ W/cm²,以致需采用特别措施来保护电极和减少电极烧损(蒸发

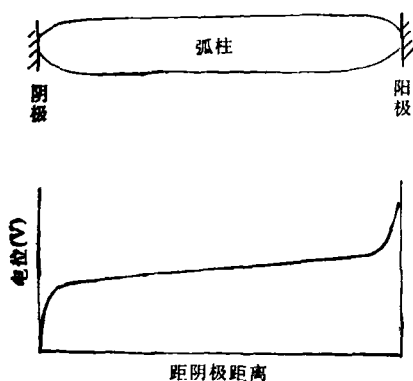


图 2 直流电弧及电位沿弧长分布

或升华)。除了采用外部水冷及气膜保护外,有时还用外磁场强制弧根沿电极表面移动,以减小局部过热程度。

由于电弧截面积在弧根向弧柱过渡的电极区内有相当大的变化,弧电流与其自磁场的相互作用可引起气体以颇高的速度(~10² m/s)从电极向弧柱方向流动(Maecker 效应),形成所谓的阴极射流与阳极射流。

直流电弧的电极可以是实心的[图 3(a)]或是空心的[图 3(b)].前者主要用于低功率情形。高功率等离子体发生器则常采用空心阴极(或管式电极)结构并带有使弧根运动的磁场线圈。除功率较低的自由燃烧弧(靠自身感应的气流稳定)外,等离子体发生器常采用特定的方式稳定电弧,如用旋转气流、磁场或冷壁使电弧稳定。除了以非转移弧方式(阴极与阳极固定在发生器内部)运行外,发生器还可设计为工作于转移弧方式,此时发生器内的阳极只在起弧时使用,起弧后过渡为以工件或熔融的金属池作为电弧阳极。由于电子进入阳极对传热的额外贡献,阳极传热率通常很高,运行于转移弧方式可提高工件或金属熔池的加热速率。当然这只适用于工件或溶池导电的情形。

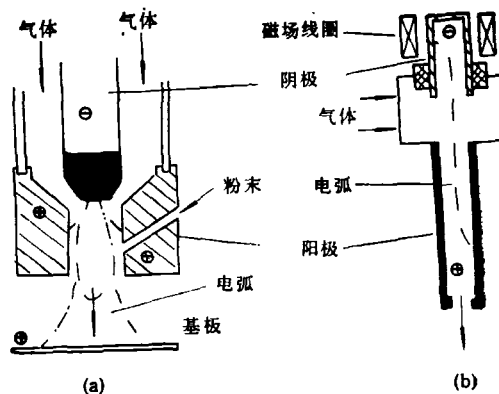


图 3 电弧等离子体发生器

(a) 实心阴极,转移弧; (b) 空心阴极,非转移弧

在高频等离子体发生器(或炬)中,流过激发线圈的高频电流在发生器内部产生交变的电磁场,以其焦耳热维持高温区域的存在,并不断

地使流入的冷气体加热为等离子体。由于趋肤效应的存在,高频等离子体发生器中高温区出现在偏离轴线处。由于从电源到等离子体的耦合效率不高,采用电子管式电源的高频等离子体发生装置的效率(40—60%)通常比电弧等离子体发生器的效率(80—90%)低得多,成为阻碍高频等离子体发生器广泛应用的重要因素。高频等离子体发生器的突出优点是能产生纯净的等离子体。由于它采用无电极放电方式,不存在与等离子体接触的电极,从而没有使等离子体污染的问题,并且可采用任何种类的工作气体。它特别适合于要求等离子体纯净的应用场合,如光谱分析,超导体粉或膜的制备,金刚石膜的制备等。高频等离子体发生器的另一特点是流速较低($\sim 10\text{ m/s}$),有利于加长反应剂在其中的停留时间,提高反应完全度。

三、热等离子体的应用

热等离子体的工业应用可追溯到本世纪初挪威的固氮与德国的电弧法生产乙炔,但是,早期的材料处理方面的应用不怎么成功。原因是那时缺少合用的等离子体发生设备与诊断手段,且缺少有关材料与等离子体相互作用的基本知识。近30年来,上述条件已日趋完备,许多等离子体发生器已商品化,实验室内产生的近LTE等离子体的参数诊断方法也已相当成熟。这些条件促成了目前的热等离子体处理的快速发展,预料90年代还会有更多的工业应用^[2]。

热等离子体处理包括材料的熔化(或重熔)、等离子体冶金、等离子体合成、等离子体喷涂与固化等众多方面。

废钢(特别是合金钢)与有色金属边角料、碎屑的重熔已采用MW级的等离子体炉进行。现在用等离子体技术制造电弧炉已商品化^[4]。由于表面张力作用,粉末加热到熔化时就成了球状。等离子体球化已用于生产各种易流动的粉体、复印机用球形铁粉等。加热时还可使附着在颗粒表面的杂质蒸发,使粉体净化。

等离子体冶金已有相当长的历史。等离子体焊接、切割与喷涂设备商品化已有许多年,等离子体精炼与生产合金的技术也早在应用。采用热等离子体技术是改进现有的冶金设备和建立新工艺流程(如连续铸锭、直接生产铁合金、回收金属等)的重要途径^[4],许多研究活动正在小型装置上进行。

等离子体喷涂已广泛用于产生各种耐磨(如火车轮箍、活塞环用)、耐腐蚀(如沿海桥梁用)、耐高温(如飞机发动机涡轮叶片用)涂层,用于生产陶瓷-金属组合材料和催化剂^[5]。最近报道^[6],超导体涂层已用等离子体喷涂法成功地制备。等离子体喷涂集材料颗粒的快速加热、快速冷却与固化于一体,能产生出晶粒细、性能好的涂层,甚至能产生非晶态合金^[7]。最近的进展是引入了低气压($\sim 0.1\text{ atm}$)等离子体喷涂^[8]和高温等离子体喷涂^[9]。前者因能获得多得多的熔融颗粒速度与能控制环境气氛,而得到比大气压下喷涂更好的结合力,并能用于怕氧化的材料(AlN , WC_{1-x} , 等)的喷涂;后者因能提供较长的加热时间,可使用大得多的颗粒,且涂层质量良好。

热等离子体合成可产生具有非寻常性质的材料,所生产的粉体可用于粉末冶金,制造几乎不需再加工的零部件或具有更好耐温性能的零件。由于这一潜在优势,世界各国已对各种粉状材料的等离子体合成进行了积极的研究,包括各种氮化物(AlN , SiN 等)、碳化物(SiC , WC_{1-x} , 等)、氧化物(Al_2O_3 , ZrO_2 等)、金钢石晶体、超导体粉等。在超导体粉的等离子体法制备中^[10],形成钇钡铜氧超导体所需原料先按比例溶解在溶剂中,雾化后送入高频等离子体反应器,经蒸发、淬冷(形成饱和蒸气)、成核与长大等步骤得到细粉,再经低温回火补氧后得超导体。

高技术陶瓷的等离子体烧结无需昂贵的热压设备即可获得颇高的样品密度与良好的强度,并可大大缩短烧结时间。预期90年代等离子体烧结将走出实验室,变为工业过程。

此外,ICP光谱分析设备(样品颗粒在其

中蒸发、电离)已商品化,热等离子体在毒性废物的处理、煤的气化等方面也将找到应用。

四、热等离子体处理涉及的若干物理问题

目前热等离子体处理的应用大多限于实验室及工厂小规模生产阶段,它的潜力远未发挥。研究者中比较一致的看法是,对有关的基本问题缺乏深入的研究,是它更大规模的应用的主要障碍。需结合热等离子体处理的实际条件,深入研究电弧物理、气体电子学、流体力学、热力学、反应动力学、传热传质、量测控制等各方面的物理问题。现列举若干主要问题如下。

1. 发生器的效率与寿命对工业应用来说极为重要。为了提高电弧等离子体发生器的效率与寿命,需深入研究电弧与气流、等离子体与发生器壁在强旋流或有外磁场条件下的相互作用,需研究电极行为及电极在不同电流、不同气体介质中的烧损规律。对于高频等离子体发生器,减小电源本身的功率消耗及提高电源到等离子体的耦合效率则更为重要。

2. 为了实现等离子体处理的工艺目的,需要研究反应剂喷射入等离子体反应器后是如何分布、混合和反应的。由于反应器中通常有很大的温度梯度与速度梯度存在,要把气态或颗粒状反应剂送入炽热的中心区,实现良好的混合,完成所需的反应,并不是件容易的事。一些研究表明^[9],当向反应器横向喷射气态反应剂时,大部分反应剂可能进不了高温区,而是沿着温度较低的反应器壁附近离开反应器,导致混合不良和不能实现预期的反应。在用颗粒状原料(液滴或粉体)作为反应剂时,情况更为复杂。实验与数值模拟研究表明,要让所有的颗粒都进入高温区并在其中停留足够的时间相当困难。侧向喷射时,小而轻、初始速度又低的颗粒进不了高温区,而初始速度高、大而重的颗粒则会穿越等离子体核心区,打在反应器对面的壁面上^[10],不能得到适当的加热与反应机会。固体颗粒常用供粉器直接送入或用载气送入反应器,喷射截面上颗粒的通量密度、尺寸、初速度

分布,是等离子体处理的极为重要的起始条件,稍有变化都会大大影响反应器中随后发生的所有过程,如颗粒的运动、加热、蒸发、混合与化学反应、超细粉的形成与长大等。直到最近,人们才把这些起始条件与等离子体处理的最后结果联系起来研究,报道了若干初步实验结果^[11]。

3. 为了提高等离子体处理的产量和经济效益,需要仔细研究等离子体处理涉及的基本过程。以超细粉制备为例^[9],反应器给颗粒状原料提供的停留时间很短(1—10 ms),在这样短的时间内,颗粒要加热到完全蒸发,混合并完成化学反应,成核长大,得到超细粉。反应器中的流场与温度场是颗粒状原料加工的外部条件。流动可以是层流(小尺寸时)或是紊流(大尺寸时),也可能高温核心区为层流,冷壁附近出现紊流^[12],或者等离子体射流在发生器出口附近为层流,然后转变为紊流^[13]。在冷壁面附近,在低气压放电和超声速等离子体射流中,可能出现等离子体偏离LTE的情况。至今还不能比较完满地考虑这些复杂因素,不能令人满意地预言流动与能量输运状况。由于等离子体与颗粒间有很大的温差($\sim 10^4$ K)存在,边界层中气体物性有高达几十倍的变化,常规流体力学与传热学中有关颗粒阻力与传热的研究结果不能简单地用到这样的条件下。由于颗粒的运动与加热情况的正确预言直接关系到工艺过程的成败,近年来人们已对热等离子体条件下颗粒阻力与传热规律进行了许多研究^[14,15],推荐了若干计算阻力与传热用的表达式,但是一些复杂因素(如稀薄气体效应、非LTE效应、颗粒相互作用等)对颗粒阻力与传热的影响尚有待进一步研究。目前,对高温及淬冷条件下反应器中成分的演化与反应规律研究得较少,对反应器中超细粉形成过程中的成核与长大规律^[16]了解得也不够,急需在获取可靠的实验数据的基础上,建立有关的计算方法。

同时进行实验研究与数值模拟研究,是深入了解热等离子体处理有关基本过程的有力手段。采用这一研究方法,近年来在热等离子体

(下转第 206 页)