

气化法制备金属超细粉末的有关问题探讨^①

竺培显, 孙勇, 方吕昆, 沈黎

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

摘要 就电弧气化过程中金属超细粉末形成的机理作了进一步分析, 研究了影响粉末粒度和产率的一些规律, 提出了粉末粒度控制和提高产粉量的一些工艺要求, 并通过系统压差实验和对反应液面吹气量实验进一步验证了理论分析的正确性。

关键词: 气化蒸发; 蒸汽形核; 晶核长大; 粒度控制; 产粉率

中图分类号: TF123 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2001)06-110-04

0 前言

超细粉末材料广泛应用于宇航、国防、磁记录设备、计算机、环境保护、化工、医药、生物工程和核工业等。超细粉末材料不仅在高科技领域有不可替代的作用, 也为传统产业带来生机和活力。21世纪, 超细粉末材料的应用在机械方面约占40.3%, 热能方面占34.6%, 电磁方面占12.9%, 生物医药方面占8.9%, 光学方面占2.4%, 其它方面占0.9%左右^[1]。

超细粉末的制备主要分为气相法、液相法和固相法三种, 其中气相法是制备超细粉末最直接、最有效的方法, 由于该方法所制备的粉末粒度细、团聚小、易实现工业化生产^[2], 因此, 倍受人们的重视。电弧气化法是气相法中的一种工艺。本文就电弧气化过程中超细粉末形成的机理作了进一步分析, 研究了影响粉末粒度和产率的一般规律, 提出了粉末粒度控制和提高产率的一些工艺要求, 并通过系统压差实验和对反应液面吹气量实验, 进一步验证了理论分析的正确性。

1 电弧气化过程中粉末形成的机理

1.1 粉末形成的三个阶段

气相法制备超细粉末的工艺方法很多, 但无论那一种方法, 粉末的形成都要经过三个阶段, 即金属蒸发阶段; 金属气化为蒸汽在惰性气体中扩散并凝聚形核阶段和晶核长大阶段。这三个阶段是形成均匀超细颗粒的关键所在。

1.1.1 金属的蒸发

电弧气化过程中, 金属在高温电弧的作用下, 被气化蒸发, 从蒸发的热力学条件^[3]来看:

$$\log P_0 = AT^{-1} + B \log T + CT + D \quad (1)$$

(式中: P_0 为金属的饱和蒸汽压; T 为温度; A 、 B 、 C 、 D 为金属的蒸汽压常数, 可查阅有关手册)。加热的温度越高, 饱和蒸汽压越大, 蒸发的趋势就越强, 即加热温度越高, 金属的蒸发越强烈。

而金属的蒸发速率随着体系趋于平衡状态而减小, 其动力学数量关系可用 Dalton 经验公式^[3]表示:

$$\mu_r = \frac{b}{P} (P_0 - P_1) \quad (2)$$

(式中: μ_r 挥发速率; P 为体系的外压; P_0 、 P_1 分别为金属的饱和蒸汽压和实际分压; b 是与量度单位和金属性质有关的常数), 由(2)式可知, 金属的蒸发速率与 $(P_0 - P_1)$ 成正比, 当 $P_0 > P_1$ 时蒸发速率为正, 反之则为负, 因此, 凡影响 P_0 和 P_1 的因素都能影响蒸发速率。在实际反应过程中, 当加热功率达到极限时, 即加热温度恒定, 此时 P_0 为衡量, 那么影响蒸发速率的因素主要是 P_0 和 P_1 , 当蒸发空间的体积一定时,

^① 收稿日期: 2000-12-01; 基金项目: 云南省基金资助项目;
第一作者简介: 竺培显, 男, 1955年生, 高级工程师。研究方向: 超细粉体制备技术。

蒸发面积越大, P_1 升高得越快, 并迅速达到饱和值, 此时 $\mu_r \rightarrow 0$, 当挥发面积一定, 挥发空间体积越大, P_1 升高的越快, 使蒸发速率达到零值所需时间越长. 研究表明, 在蒸发面加入一个流动气流, 可以加快金属的蒸发在气相中的传质速度, 以此加速了蒸发速率. 外压 P 对金属蒸汽的影响很小, 但对蒸发过程的动力学却有着显著的影响, P 减小, μ_r 将迅速增大, 也就是说反应系统的真空度越高越利于金属的蒸发.

1.1.2 蒸发的形核与长大

在蒸发过程中金属蒸汽在惰性气体中不断由蒸发液面向外扩散, 金属蒸汽在温度梯度的作用下, 开始形核, 按照形核理论^[4], 单位时间、单位体积内的成核率:

$$I = N_v \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G + \Delta g)}{kT}\right] \quad (3)$$

(式中: N_v 为母体相单位体积中的原子数; ΔG 为形成一个新相核心时自由能的变化; Δg 为原子越过界面的激活能; T 为蒸发温度; k 为玻尔兹曼常数; h 为普朗克常数), 由(3)式可知, 在一定温度条件下, 决定 I 多少的关键因素是 ΔG , 在气相 \rightarrow 固相的情况下, ΔG 又直接决定于过饱和度 S . 所谓过饱和度是指析出固相核的过饱和蒸汽压, 即实际蒸汽压 P_1 与饱和蒸汽压(平衡蒸汽压 P_0)之比($S = P_1/P_0$). 在反应过程中, 随 S 的缓慢增大形核速率呈数量级地急剧增大. 另外, N_v 也是直接由 P_1 决定. 因此, 高过饱和度和有利于粒子核的析出, 而高过饱和度主要是靠造成大温差来实现, 即高温蒸发, 低温骤冷.

金属蒸汽的形核和长大几乎同时进行, 两者很难截然分开. 反应区的温度越高, 系统压力越大, 温度梯度越小, 晶核的长大速度越快. 在研究超细粉末的形核机理时, 人们发现晶核的长大形成是以晶核吸附蒸汽原子而长大和晶核之间发生碰撞, 并相互融合而进行的凝聚长大, 即吸附长大和碰撞凝聚长大两种形式^[5].

1.2 粉末的粒度控制

根据上述成核理论和大量的研究表明, 粉末的粒度是由形核过程和随后的晶核生长过程共同决定. 一般可以通过两个方面控制: 其一是通过物质平衡的条件进行控制, 而在气化过程中合成超微粒子时平衡常数一般较大, 反应转化率一般也较大. 其二是通过对系统内的反应条件来控制成核率和晶核长大速度进而达到控制粒度的目的, 其常用手段是: 降低反应系统内的压力, 加大体系的温度梯度, 减小蒸汽分压和对反应液吹入一定流量的惰性气体. 根据成核理论, 可以得出生成粒子的直径 d ^[6] 有如下关系:

$$d = \left(\frac{6}{\pi} \times \frac{C_0 M}{N \rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

(式中: N 为平均单位体积反应气体内生成的粒子数; C_0 气相中金属源的浓度; M 为生成物的分子量; ρ 为生成物的密度). 由(4)式可知, 粉末的粒径 d 主要取决于蒸汽浓度 C_0 与生成粒子数 N 之比. 生成的粒子数越多, 粉末的粒径越小. 研究表明^[2, 7, 8]: 蒸汽浓度 C_0 直接受到过饱和度 S 的影响. S 越大, C_0 越大, 成核率 $I \propto C_0$, 而 $d \propto C_0$, 显然蒸汽浓度 C_0 的提高对成核率的影响远大于对粒度的影响. 因此, 若大幅度提高过饱和度 S , 可以使成核率明显增多, 而对晶核的长大速率则有所抑制. 在反应过程中, 形核和长大几乎同时进行, 很难分开, 如何在蒸汽形核与晶核长大的竞争中, 让形核速度占绝对优势, 是制备均匀超细粉末的关键. 目前最有效的方法之一是加大系统温度梯度和加强对形核粒子的冷却, 这对有效促使蒸汽形核和抑制晶核生长有着明显的作用.

1.3 提高产粉率

粉的产率主要是由蒸发速度、有效的蒸发面积和收粉器的效率等因素决定. 在温度梯度的作用下, 金属蒸汽随惰性气体不断由蒸发液面向外扩散, 当扩散出的蒸汽不足以形核时就形成了残余蒸汽存在于反应系统内, 阻碍了形核速度, 通常可通过降低系统内惰性气体的压力(或提高系统的真空度), 以降低残余分压, 但是研究表明^[7, 8]在蒸发液面上轴向或者切向不断地吹入惰性气体, 蒸发速度将随着金属蒸汽在气相中的传质速度的增大而加快, 流动气体不仅使金属蒸汽迅速脱离高温区开始形核, 而且还稀释了蒸汽浓度, 避免了晶核间的碰撞和再蒸发, 这不仅加快了蒸发速度, 还有效地促进了蒸汽形核和抑制了晶核生长, 因此在蒸发液面吹入惰性气体既可提高产粉率, 又可以起到控制粒度的作用.

1.4 综合分析

粉末的形成历经蒸发 \rightarrow 形核 \rightarrow 长大三个阶段, 在这三个阶段中, 温度是金属蒸发的首要条件, 加热温

度越高,饱和蒸汽压越大,蒸发趋势越强,金属蒸汽浓度 C_0 越大,生成的粒子晶核数越多.过饱和度 S 是促使蒸汽形核的必要条件,只有过饱和度足够大的体系才能在气相中均匀成核而得到粉体.

形核和长大发生于蒸发液面附近一薄层反应区域内^[9].因此粉末的粒度主要决定于晶核在这一区域内的生长过程,温度 T 高,分压 P_1 大,温度梯度小都有利于晶核长大.通常在蒸发液面的轴向或切向吹入惰性气体,使蒸汽和生成的晶核迅速脱离高温区,这种冷的惰性气体对蒸汽有强制冷却效果,并且起到稀释蒸汽粒子,避免产生晶核的碰撞和再蒸发;通过降低反应体系的压力 P (一般反应体系的真空度选择在 $10 \sim 10^3 \text{ Pa}$ 范围)和降低载入气体的压力,可以减小蒸汽的分压 P_1 ,这不仅可以提高蒸发量,促使了蒸汽形核,而且抑制了晶核生长,这对提高产粉量和控制粒度都是有利的.

高温蒸发、低温骤冷是制备均匀超细粉末的常用手段.人们总希望金属的蒸发迅速,粉末的冷凝也迅速,这就要求高温热源在反应体系内的温度场分布空间范围要小,即高温斑点区应尽量集中,形成较大的温度梯度,使高温区与低温区产生强烈的对流,并不断地将产物从高温反应区移去.因此温度梯度越大,则金属蒸汽的对流越快,形核的粒子很容易实现快速淬冷,这对提高产率和控制粒度同样有利.

2 电弧气化设备的设计与试验及电弧气化反应系统的设计与试验

2.1 反应系统的设计

依据上述理论分析和部分试验表明:电弧气化制粉系统的反应区、冷凝区和收粉器应设计为三个独立的连通系统.由于这三个独立系统的特殊结构,冷凝室和收粉室形成了一定的压差.高温反应区在保证较高的温度和较大反应体系的前提下,尽量保证该区域能形成较高的反应物(金属蒸汽)浓度,以造成较大的反应物分压;冷凝区采用多层夹套式水冷装置保证有足够大的冷却面积,使反应区与冷凝区形成较大的温度梯度,以构成反应区的金属蒸汽向冷凝区对流的强行趋势,而且使反应区与冷凝区构成一定压差,通过调节两区域的压差,使金属蒸汽的对流趋势变得更加强烈;收粉器的收粉面积应足够大,以保证良好的收粉效率和对粉体的进一步冷却,同样冷凝区与收粉器之间应构成一定压差,在真空机组连续不断的抽力作用下,形核的粉末向收粉器集中,以保证整个反应过程中产物的定向连续流动,为连续制粉创造有利条件.

2.2 工艺实验

2.2.1 反应区、冷凝区间的压差与松散密度关系

本实验的目的是通过改变反应室与冷凝室之间的压差大小,得出两室间的压差与粉末松散密度的关系(实际间接地测定了粒度关系).以进一步验证压力、的压差;载入气体用纯氮(99.97%)为惰性保护气体.首先将系统的真空度抽至 10^{-2} 温度梯度与粒度的关系,本实验简称压差实验.

实验以纯铅(99.995%)为蒸发对象;用U型玻璃压力器测量反应室与冷凝室之间,充入氮气反复三次,当系统的充气压力达到 $5 \times 10 \text{ Pa}$ 时开始通电起弧,其加热功率稳定在 40 kW ,实验工艺流程如图1所示,分别测试15个不同压差条件下的粉体松散密度(见图2).

2.2.2 液面轴向吹气量与产粉量的关系

本实验的目的是通过改变高温金属蒸发液面的轴向吹气量(氮气),得出吹气流量的大小与产粉量的

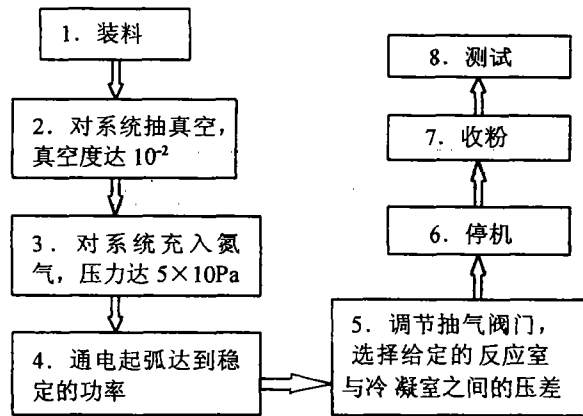


图1 压差实验工艺流程图

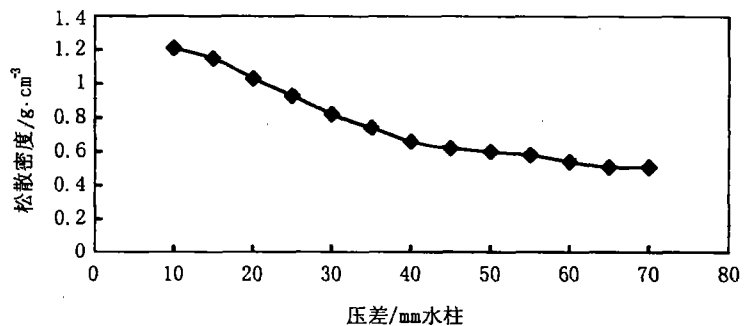


图2 两室压差与松散密度关系曲线图

关系(以进一步验证上文理论分析的正确性). 实验所用的原料和设备与上述实验相同, 实验的工艺流程与上述实验基本相同, 分别测试了不同气体流量条件下的产粉量(见图3).

3 结论

(1) 在压差实验中, 粉末的松散密度随着两室的压差的增大而逐渐减小, 并逐渐趋于平直(见图2). 由于逐渐改变高温反应区与冷凝区的压差, 势必减小了反应室压力和蒸汽分压, 构成了较大的温度梯度, 由此增加了高温蒸汽向冷凝区扩散的动能, 有效地促进了蒸汽形核, 并加速了形核粒子的冷却, 对抑制晶核长大起到了重要作用, 所以, 通过调节两室压差, 可以控制粉体粒径的大小, 一般压差越低, 粒度越小.

(2) 在吹气量实验中, 产粉量随着吹入气体的流量而增加. 当气体流量达到时产粉量已达到峰值, 但随着吹气量的继续增加产粉量将逐渐减少(见图3). 由于惰性气体在蒸发液面上不断流过, 金属蒸汽在气相中的传质速率被加快, 增加了蒸汽的形核速度, 形核的粒子被稀释和冷却并推出高温区, 阻止了晶核的回凝和再蒸发, 随着气体流量的增加, 蒸发速度加快, 产粉量亦增加, 但在选定的反应体系内其加热功率, 蒸发面积, 反应趋于等工艺条件已经限定, 因此但吹气量达某一特定值时, 产粉量已达到极限. 如果继续加大吹气量, 导致了金属的蒸发温度的降低, 减小了有效地蒸发面积, 反而减小了产粉量. 所以在蒸发液面轴向吹入惰性气体有利于提高产粉量, 但吹入量应根据反应体系的工艺条件而定.

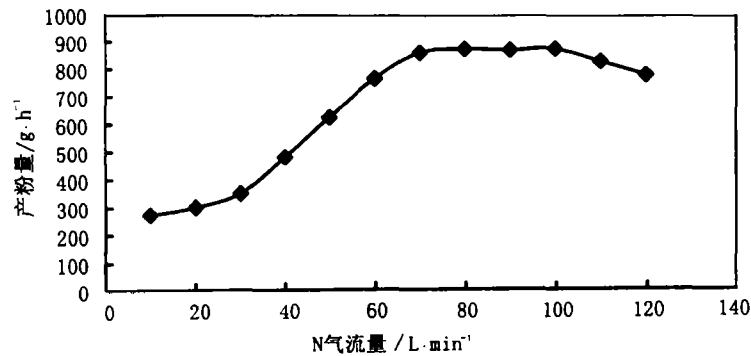


图3 吹气量与产粉量的关系

参考文献:

- [1] 曾耀星. 军工报, 1998, 2: 18.
- [2] 戴遐明, 王加龙. 等离子技术在高性能粉体制备中的应用[J]. 中国粉体技术, 1999, (6): 31~35.
- [3] 陈存中. 有色金属熔炼与铸锭[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 17~22.
- [4] 徐祖耀, 李鹏兴. 材料科学导论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989.
- [5] Yeds R. Progress in Materials Science, 1991, (35): 34~37.
- [6] 加藤昭夫. 超微粒の制造法: (1)化学的方法, 化学总说[M], 1985. 48.
- [7] 严红苹等. 气相蒸发法制超微金属粉末[J]. 中国有色金属学报, 1997, (2): 140~144.
- [8] 李大成等. 超微粉体的制备(四)[J]. 四川有色金属, 2000, 1.
- [9] 上田良二. 超微粒子—创造科学与技术[M]. 东京: 三田出版社, 1988. 46~48.

Discussion on the Method of Gasification to Prepare Ultrafine Metals Powders

ZHU Pei-xian, SUN Yong, FAN Lu-kun, SHEN Li

(The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract The paper describes and analyses the mechanisms of the formation of metals ultrafine powders in the electric arc and gasification. In the paper, some principles which affect the particle size and output of the powders are also studied, some process conditions are included to control the particle size and to develop the output of the powders. By means of the test of differential pressure of system and the test of blow quantity of reaction liquids surface, the analysis of the mechanisms is proved to be correct.

Key words: gasification and evaporation; evaporation and crystal formation; crystal growth; control the particle size; output of the powders