

# 影响金属超微粉粒径的几个因素

Several Factors Influencing Particle

Diameter of Ultrafine Metallic Powder

华中理工大学材料科学与工程系 段波 李克平 赵兴中

Duan Bo Li Keping, Zhao Xingzhong

(Department of Material Science & Engineering, Huazhong University of Science & Technology)

**[摘要]** 粒径是决定金属超微粉性能的重要参数。通过研究直流电弧等离子体制备法中几个影响粒径的因素,对金属超微粉的形成和长大过程建立了一个近似的模型,并用这个模型对影响超微粉粒径的几个因素进行了分析和讨论。

**关键词:** 金属超微粉 直流电弧等离子体 粒径

**[Abstract]** Particle diameter is an important parameter that determines the property of ultrafine metallic powder. Several factors that influence particle diameter in the preparing method of D. C. arc discharge plasma are studied, and an approximate model of the process of forming and growing of ultrafine metallic particle is built, then these factors influencing particle diameter are analysed and discussed using this model.

**Keywords:** ultrafine metallic powder D. C. arc discharge plasma particle diameter

## 1 前言

从功能材料的角度出发,人们将超微颗粒定义为——粒径大约在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内,并且能够观察到体积效应或表面效应的颗粒<sup>[1]</sup>。许多单个超微颗粒的集合体就称为超微粉。超微粉以其“体积效应”(即量子化效应)和“表面效应”显著区别于一般颗粒及传统的块体材料,成为物质存在的一种新状态。目前在冶金、化工、轻工、电子、国防、航天、医学和生物工程等领域有着越来越广泛的应用。超微粉制备及其相关物性的理论与应用研究,作为一个新兴的学科领域正在形成和发展之中。

目前,在众多的超微粉制备方法中,直流电弧等离子体加热制备法以其适用范围广、设备简单、易操作、生产速度快等优点而受到人们的欢迎和采用。它尤其适合于制备纯金属超微粉,由于等离子体温度高,在惰性气氛下它几乎可以制取任何金属的超微粉。

影响超微粉性能的一个重要参数就是粒径,能否有效地控制超微粉的粒径在超微粉的制备中显得特别重要。本文对直流电弧等离子体制备法中几个影响超微粉粒径的因素做了实验研究,对金属超微粉的形成和长大

过程建立了一个粗略的模型,并用这个模型对影响超微粉粒径的几个因素进行了分析和讨论。

## 2 实验方法

实验前先将装置净化和密封,抽去空气至 $133.3\times 10^{-2}\text{Pa}$ ,然后按一定压力和分压比充入Ar和 $\text{H}_2$ 。冷却水流量保持为某一定值。实验中,先在阴、阳极间引燃电弧,电弧电流和电压保持一定值。在电弧等离子体作用下,阳极金属材料被迅速熔化和蒸发,金属蒸气与惰性气体冲突而冷却,凝结长大成超微粉,沉积到捕集器上。制备结束后经过24h缓慢氧化处理后便可从捕集器上收得金属超微粉。

超微粉的粒径大小与分布根据JEM-100CXⅡ型透射电镜照片统计。在给定制备条件下,被统计的粒子数超过500个。

## 3 实验结果

### 3.1 电弧电流的影响

图1是当电弧电压、总气压、 $\text{H}_2$ 相对含量、冷却水

流速都一定时,电弧电流变化对铝超微粉粒径分布的影响曲线。

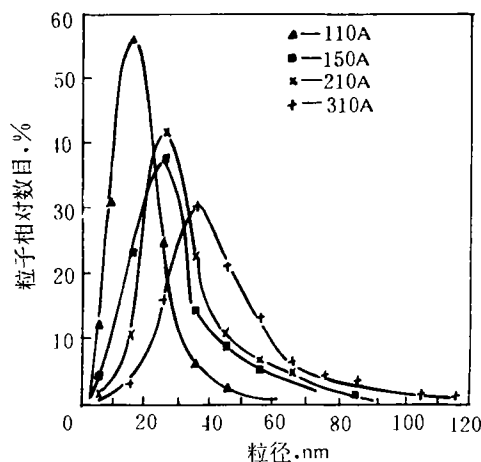


图1 电弧电流变化对Al超微粉粒径分布的影响  
 $U=19V$ ,  $P=0.056MPa$ ,  $H_2\%=14\%$ ,  
 $Q=285 \times 10^{-6} m^3/s$

从图1中可以看出,随着电弧电流的增加,最可几粒径呈向大粒径方向移动的趋势,使得铝超微粉平均粒径加大。

### 3.2 Ar+H<sub>2</sub>混合气氛中H<sub>2</sub>相对含量的影响

图2是当电弧电流、电弧电压、总气压和冷却水流速等参数都一定时,气氛中H<sub>2</sub>相对含量变化对铝超微粉粒径分布的影响曲线。

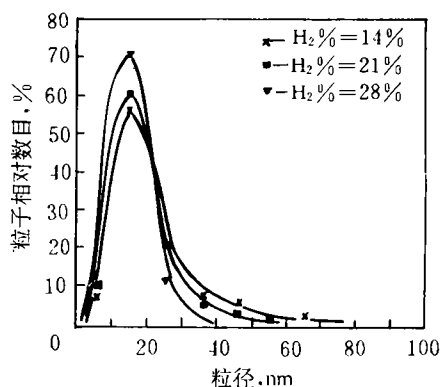


图2 氢气含量变化对Al超微粉粒径分布的影响  
 $I=150A$   $U=25V$   $P=0.074MPa$   
 $Q=285 \times 10^{-6} m^3/s$

从图2中可以看出,随着H<sub>2</sub>相对含量的增加,Cr超微粉的粒径分布变宽,平均粒径变大。

### 3.3 总气压的影响

图3是在电弧电流、电弧电压、H<sub>2</sub>相对含量和冷却水流速都一定时,总气压变化对铝超微粉粒径分布的影响曲线。

影响曲线。

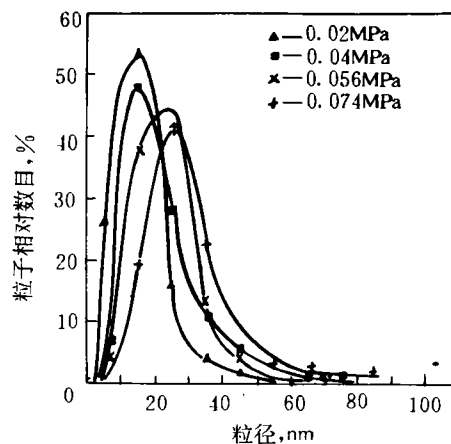


图3 总气压变化对Al超微粉粒径分布的影响  
 $I=150A$   $U=19V$   $H_2\%=14\%$   $Q=285 \times 10^{-6} m^3/s$

从图3中可以看出,随着总气压的增大,粒径分布变宽,平均粒径变大。

### 3.4 冷却水流速的影响

图4是当电弧电流、电弧电压、总气压和H<sub>2</sub>相对含量等参数都相同时冷却水流速对铝超微粉粒径分布的影响曲线。

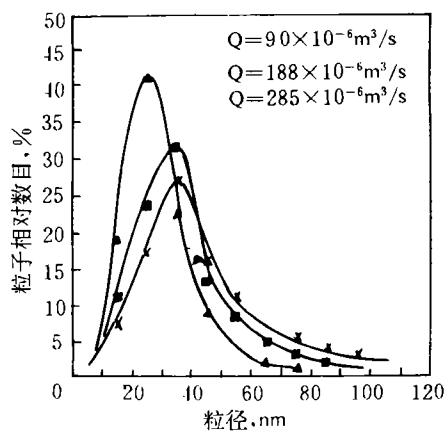


图4 冷却水流速对Al超微粉粒径分布的影响  
 $I=150A$   $U=19V$   $P=0.056MPa$   $H_2\%=14\%$

从图4中可看出,随着循环冷却水流速的增加,铝超微粉粒径分布变窄,平均粒径变小。

## 4 理论分析与结果讨论

### 4.1 直流电弧等离子体

电弧等离子体是一种高温电磁流体,其弧柱内的温度可达16000K以上,其弧柱边缘的温度在7000K左

右<sup>[2]</sup>。放置在水冷铜板之上的纯金属原料为阳极, 阳极接受弧柱中的电子流, 因此它是主要受热部位, 实验表明, 电弧电流在 60~300A 的范围内, 电弧功率的 50%~70% 用于加热阳极<sup>[2]</sup>。电弧输入阳极的能量主要用于阳极材料的熔化、蒸发, 其次用于电极材料的传导、辐射散热损失以及别的形式的能量损耗(如材料液滴飞溅等)。

#### 4.2 直流电弧等离子体产生的温度场模型概述

图 5 所示, 直流电弧等离子体产生的温度场近似为圆锥状。7000K 等温线和粒子生长临界温度等温线又将温度场分成三个区域。其中 7000K 等温线以内称为弧柱区; 粒子生长临界温度等温线以内则称为高温生长区。粒子生长临界温度指的是: 在此温度以上, 超微颗粒相互碰撞结合而长大, 在此温度以下, 超微颗粒停止生长, 粒径不再变大。对于不同的材料可以通过实验来具体确定其不同的粒子生长临界温度。

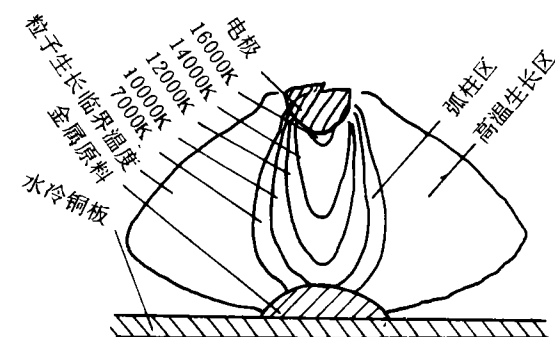


图 5 直流电弧温度场模型略图

#### 4.3 金属超微颗粒生长机制概述

阳极金属在弧柱区被高温等离子体迅速加热熔化并蒸发成金属蒸气, 金属蒸气原子向周围扩散, 便进入了高温生长区。在高温生长区内, 金属蒸气原子与惰性气体原子冲突而冷却, 从而相互碰撞结合成非常细小的原子团。原子团在向低温区运动过程中继续相互碰撞结合而长大成一定尺寸的超微颗粒, 直到颗粒运动到高温生长区的边缘, 即粒子生长临界温度等温线处为止。粒子越过生长临界温度, 离开高温生长区后温度下降, 便不再长大, 只是相互联接在一起形成软团聚状态。

因此, 金属超微颗粒的粒径大小取决于两个因素: ①金属蒸气原子的浓度大小; ②温度场中高温生长区的大小。

很明显, 金属蒸气原子的浓度越大, 原子间相互碰撞而结合的几率就越大, 超微颗粒的粒径也就越大。另外, 高温生长区越大, 则金属蒸气原子结合和长大成超

微颗粒的过程就越充分, 超微颗粒也就长得越大。

我们要想控制超微颗粒的粒径, 就必须通过控制电弧电流、电弧电压、总气压压力、氢气含量以及冷却水流速等参数来间接控制蒸气原子浓度和高温生长区的大小, 从而达到控制超微颗粒粒径的目的。

#### 4.4 电弧电流变化对金属超微颗粒粒径的影响

电弧电流增大时, 直流电弧的功率增大, 一方面, 随着电弧功率的增大阳极获得的能量增大, 金属蒸发的速率加快, 使得蒸气原子浓度增大; 另一方面, 弧柱中心温度升高, 弧柱变粗, 使得高温生长区扩大。以上两方面因素使得超微颗粒粒径变大。

#### 4.5 氢气相对含量变化对金属超微颗粒粒径的影响

氢气的影响是多方面的, 目前人们已知的有以下四点:

(1) 高温下  $H_2$  分解成氢原子, 氢原子的化学性质活泼, 比氩原子更容易溶解到熔化的金属熔液中去, 然后又从熔液中逸出, 大大促进了金属熔液的蒸发, 从而提高了金属蒸气原子的浓度<sup>[4]</sup>;

(2) 氢气为双原子分子气体, 在高温下首先发生解离, 吸收大量解离能强迫电弧收缩, 使电弧功率集中, 从而使得在相同电弧长度下弧柱内温度比纯氩气时更高<sup>[3]</sup>, 从而使高温生长区也随之扩大;

(3) 氢气的导热系数比氩气高得多, 使温度场的温度梯度变缓, 从而扩大了高温生长区;

(4) 高温下氢气分解成的不稳定的氢原子在较低温度重新结合成氢气分子, 释放大能量, 提高了较低温度区的温度, 从而扩展了高温生长区。

以上四点使得金属超微颗粒的粒径随氢气相对含量的增加而增大。

#### 4.6 总气压对金属超微颗粒粒径的影响

总气压增大, 则等离子体浓度增高, 电弧功率增大, 使得输入阳极的能量增加, 促进了金属的蒸发也就增大了蒸气浓度; 同时, 功率增大也使弧柱区的温度升高, 从而扩大了高温生长区。另外, 总气压越大则氢气的绝对量越大, 4.5 中所述的  $H_2$  对粒径增大的影响也就显著。因此粒径随总气压的增大而增大。

#### 4.7 循环冷却水流速变化对超微粉粒径的影响

随着冷却水流速的增加, 阳极材料的传导散热损失增大, 在电弧输入阳极能量基本不变的情况下, 用于阳极材料蒸发所耗能量将相应地减少, 使得原料蒸发速度下降, 金属蒸气原子浓度降低。另外, 冷却水流速增加, 对容器四壁冷却作用加强, 从而缩小了高温生长区。以上两方面作用使得超微粉粒径变小。

(下转第 23 页)

理后夹杂物处空穴形核抗力及空穴连接聚合方式对韧性有利,但由于炉2的夹杂物平均尺寸较炉1的小,导致炉2的夹杂物平均间距较炉1的小,从而使上述La变性的有益作用得到减弱。此外,AF1410、HY180靠C脱氮,使O、N、S等杂质元素的含量很低,往往达几个ppm,而马氏体时效钢主要靠Al脱氧,其内的O、N、S、C等杂质元素含量较高,多达二十几个ppm,而许多研究者<sup>[1]</sup>指出,增加夹杂物的平均间距同时减少夹杂物的体积分数才能有效地提高钢的韧性。

## 5 结论

(1) 未经稀土La处理钢中的夹杂物主要为块状、分散分布的Ti(C,N)和条、棒等不规则形状、成串分布的Ti<sub>2</sub>CS;稀土La处理钢中的夹杂物主要为球状、分散分布的La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S夹杂。

(2) 马氏体时效钢中加入适量的稀土能够提高其韧性,但由于受马氏体时效钢本身的成分特点等因素的影响,稀土处理对其韧性的提高不如其它类型的超高强度钢(如AF1410等)显著。

(3) 一般而言,当钢中夹杂物的平均尺寸、平均间距比较小,则在夹杂物的含量及其空穴形核特征基本不变的情况下,用稀土对其中的夹杂物进行变性处理而获得较大的夹杂物平均间距时将会比较显著地提高其韧性。

### 参考文献

1. W. M. Garrison Jr. AD/A226056
2. W. M. Garrison, Jr., JOM, 1990, (5): 20

3. H. J. Rack and David Kalish. Metall. Trans., 1971, 2: 3011
4. T. J. Baker JISI, 1972, 210: 793
5. 何崇智, 万成绪, 佟玉昆. 钢铁, 1987, 22(9): 12

\* \* \* \* \*

(上接第15页)

## 5 结论

(1) 在直流电弧等离子体法中,金属超微粉的粒径大小取决于金属蒸气原子的浓度大小和温度场中高温生长区的大小。

(2) 通过改变电弧电流,总气压,氢气含量和冷却水流速等参数可以间接改变金属蒸气原子浓度和高温生长区的大小,从而达到改变金属超微颗粒粒径的目的。

(3) 金属超微粉的粒径随着电弧电流、总气压和氢气含量的增大而增大,随着冷却水流速的增大而减小。

### 参考文献

1. (日) 山ノ瀬升等著,赵修建等译,超微颗粒导论,武汉:武汉工业大学出版社,1991
2. 过增元等,电弧和热等离子体,北京:北京科学出版社,1986
3. 姜焕中,焊接方法及设备,北京:北京机械工业出版社,1981
4. 宇田雅广,日本金属学会会报,1983,22(5):412

\* \* \* \* \*

## 日本发现5种新氧化物超导体

日本科学技术厅、无机材质研究所的项目研究小组,最新发现多种氧化物超导体。这些超导体在50~60亿Pa的超高压环境下,超导临界温度超过100K(-173℃)。这一系列的发现涉及到碳酸盐系、硫酸盐系、钡系、铝系、镓系等5个种类的系列。碳酸盐系氧化物超导体中,有显示117K临界温度的性质,它作为氧化物超导体研究的新开端而受到关注。

新发现的超导体,都是在50~60亿Pa的超高压环境下,在超过1200~1300℃熔点的条件下合成的。各系列的超导温度分别为:碳酸盐系117K,硫酸盐系60~100K,钡系110K,铝系110K,镓系107K。

## 热稳定性良好的触点材料

日本京都大学工学部的村上正纪教授等,发现可以利用热稳定性优越的镍·锗触点材料作为镓·砷半导体的电极材料。以前,如果在高温下处理元件,则会损坏元件性能,如今如果使用镍·锗材料,即使达到400℃的温度也无变化,可以延长元件的使用寿命,作为一种新原料提高了使用的机会。

这种新的触点材料,熔点高达850℃,经过400℃的热处理,界面非常光滑,将该材料适度浅焊到镓·砷基板上,发现导电性能很好。进而,用10个原子层开成的金属与镓·砷基板反应,形成空孔,使杂质容易进入,电流容易流动。

(杨变英)