

气相蒸发法制备超微金属粉末^①

严红革 陈振华 黄培云

(中南工业大学非平衡材料研究所, 长沙 410083)

摘 要 在对粉末制备过程进行深入理论分析的基础上设计了两种粉末收集器, 系统研究了蒸发温度、坩埚直径、收集器内的冷凝效果与粉末产率之间的关系和收集器的冷凝效果对晶核生长过程及粉末形貌的影响。

关键词 气相蒸发 气相冷凝 热沉 捕收

气相蒸发法是制备超微金属粉末最直接、最有效的方法。在该方法中, 金属蒸气的冷凝过程决定了粉末的平均粒度大小和粒度分布, 同时它又和粉末的沉积过程一起决定了粉末的产率。作者在深入分析以上过程的基础上设计了两种粉末收集器, 并系统研究了这两种收集器对超微金属粉末制备过程的影响规律。

1 制粉过程的理论分析

1.1 蒸气冷凝过程分析

气相蒸发法制备超微金属粉末的过程中, 粉末的形成要经过三个阶段, 即金属蒸发产生蒸气阶段、金属蒸气在惰性气体中扩散并凝聚形核阶段和晶核长大阶段。在蒸发过程中金属蒸气离开蒸发液面后迅速冷却, 达到过饱和状态, 发生均匀形核, 晶核尺寸一般在 1 nm 以下; 形核发生于蒸发液面附近的一薄层区域中^[1], 形核速度对蒸气的过饱和比 S ($S = P_1/P_0$, P_1 是所在温度下的平衡蒸气压, P_0 是饱和蒸气压) 的变化非常敏感, 随 S 的缓慢增大, 形核速度呈数量级地急剧增大^[2]。

在研究超微粒子的热力学特性时发现, 相对于大块材料和大颗粒粉末, 粒径小于 5 nm 的超微粒子的熔点随其粒径的减小而迅速下

降, 粒子的表面蒸气压迅速增大。因此, 在蒸发液面附近高温区域中的晶核存在显著的再蒸发过程, 为促进蒸气充分形核, 必须使金属蒸气迅速冷凝以达到很大的过饱和比 S 。在生成的晶核中只有那些尺寸大于临界半径 r^* ($r^* = 2v\sigma/kT\ln S$, v 是金属原子的体积, σ 是晶核的表面能, k 是 Boltzmann 常数, S 是蒸气的饱和比)^[2] 的晶核能够继续长大, 而小于该尺寸的晶核则被重新蒸发掉。

蒸气形核过程中金属原子被迅速消耗掉, 蒸气饱和比 S 降低, 但晶核密度增大, 同时那些半径大于临界半径 r^* 的晶核开始长大。其机制有: 晶核吸附蒸气原子而长大的吸附长大机制, 晶核之间发生碰撞和相互融合而进行的凝聚长大机制^[3]。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的。

在蒸发过程中金属蒸气在惰性气体中不断由蒸发液面向外扩散, 当扩散出的蒸气不足以形核时就成为残余蒸气存在于装置中。若装置内的温度过高, 则蒸气的过冷程度低, 其饱和比小, 因而形核速度下降, 晶核再蒸发现象加剧, 将有更多的残余蒸气存在于装置中。

由低压惰性气体中金属蒸发速度 W_v 的计算公式:

$$W_v = (p_0 - P_2) \sqrt{M/2\pi RT} \quad (1)$$

式中 P_0 是饱和蒸气压, P_2 是蒸发液面附近

① 收稿日期: 1996-03-26; 修回日期: 1996-07-10 严红革, 男, 28岁, 博士研究生

的蒸气分压, M 是被蒸发金属的摩尔质量, R 是摩尔气体常数, T 蒸发温度。 P_2 的高低取决于装置中残余蒸气的压力, 残余压力越高, 则 P_2 越大。可知: 金属蒸发速度 W_v 随蒸发液面附近的蒸气分压 P_2 的升高而降低, 只要设法降低 P_2 和(或)提高饱和蒸气压 P_0 , 便可以提高蒸发速度 W_v 。

根据以上分析, 蒸发过程中设法降低装置内的温度梯度, 使金属蒸气离开蒸发液面后迅速冷凝形核和抑制晶核的再蒸发, 可以控制晶核的生长过程, 降低装置中的残余蒸气分压, 从而有利于提高蒸发速度。

1.2 粉末捕收

在温度梯度作用下, 惰性气体携带着粉末产生对流, 粉末漂浮于装置中。温度梯度越大则对流越快。为了捕收这些粉末采用过滤器进行动态捕收是不合适的, 因为过滤器的网眼必须很小, 而这样它们又会很快被粉末堵住; 若网眼过大, 则粉末又极易被抽走。采用有机溶剂代替过滤器进行动态捕收则存在粉末后续处理问题。因此, 捕收粉末较为直接的方法是静态沉积法, 在装置内设置一冷凝器, 使粉末沉积在冷凝器上进行捕收, 这种沉积方式被称之为热沉法(Thermal Precipitation Process)。收集器的冷凝效果取决于冷凝管表面温度的高低和表面积的大小。影响粉末沉积状态和沉积过程的主要因素是惰性气体的对流速度、冷凝器的冷凝效果等。

2 制粉装置设计

实验采用感应加热式的气相蒸发制粉方法, 依靠感应线圈对物料加热使之蒸发, 调节加热功率可以控制蒸发温度。根据上文理论分析, 设计了如图 1(a)(b) 所示的粉末收集器。粉末收集器的外壳是 $d800\text{ mm} \times 900\text{ mm}$ 的不锈钢筒, 内设一冷凝器, 采用循环水冷却或氟里昂制冷。用循环水冷却时冷凝管壁温度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 用氟里昂制冷时冷凝管壁温度可达 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。加设冷凝器的目的是能及时排出蒸气冷

凝时放出的大量热量和蒸发源的辐射热, 从而在装置内制造大的温度梯度, 以促进金属的蒸发、蒸气的冷凝和粉末的沉积。

3 实验方法

实验以纯铝(99.96%)作为研究对象, 惰性气体是纯度为 99.99% 的 Ar 气, 实验按图 2 所示的工艺流程进行:

用 H800 型透射电镜观察粉末的形貌, 用 SKC-2000 型光透过式沉降粒度分析仪分析粉末的平均粒度和粒度分布。

4 实验结果

4.1 粉末的沉积过程和沉积状态

在蒸发过程中, 由于受温度梯度的作用, Ar 气携带着粉末在装置内对流, 粉末在收集器的内壁和冷凝管表面上沉积, 沉积速度和沉积状态受冷凝管的表面积大小和表面温度高低的影响很大。

采用图 1(a) 所示装置进行实验, 冷凝管用循环水冷却时, 收集器内烟很浓, 粉末沉积在收集器侧壁(面积为 2.26 m^2) 和冷凝管表面(面积为 1.5 m^2) 上的量相当, 各占所收得粉末总量的 40%~50%, 由于重力沉降作用而沉积在水冷底板(面积 0.5 m^2) 上的粉末量占收得粉末总量的 10%~15%, 有大量金属烟返冲蒸发液面的现象。冷凝器的粉末量占收得粉末总量的 50%~60%, 沉积在收集器侧壁上的粉末量占总量的 20%~30%, 沉积在底板上的粉末量占粉末总量的 8%~10%。

采用图 1(b) 所示装置进行实验, 冷凝管(表面积为 4.5 m^2) 用氟里昂制冷时, 装置内无残余烟, 产生的金属粉末迅速沉积在冷凝管表面上, 其粉末量占收得粉末总量的 85%~90%, 而沉积在收集器侧壁和底板上的粉末各占总量的 5%~8%。

以上现象说明: (1) 粉末热沉速度和沉积

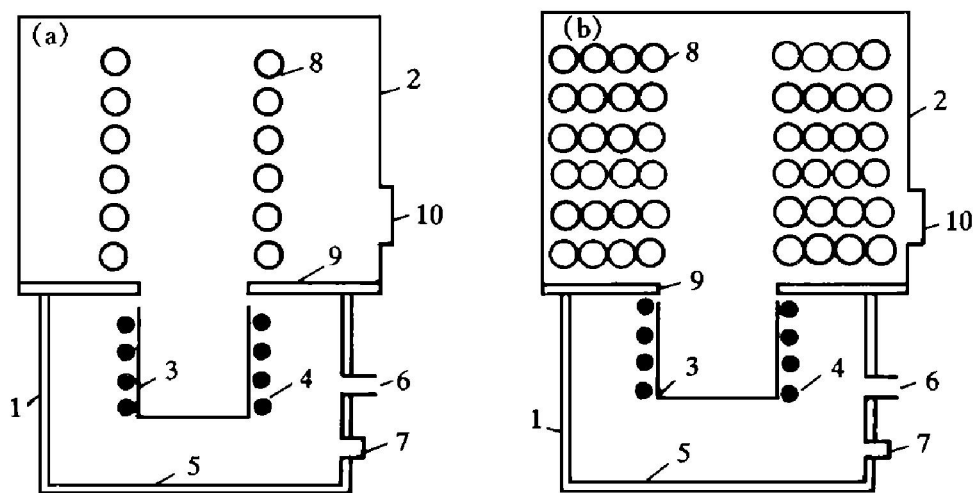


图1 粉末收集器结构示意图

1—蒸发室；2—粉末收集室；3—坩埚；4—感应线圈；5—水冷壁；
6—真空泵；7—Ar 气；8—冷凝管；9—水冷底板；10—观察窗口

状态主要是由冷凝管的冷凝效果决定的。冷凝管的表面积大、表面温度低，则冷凝器的冷凝效果好，粉末的热沉速度就快，粉末的捕收率就高，且可以克服金属烟返冲液面的缺点；(2) 依靠重力沉降作用来捕收粉末效果很差。

4.2 粉末产率

研究了蒸发温度、Ar 气的压力、粉末收集器的冷凝效果、蒸发用坩埚的直径对粉末产率的影响，结果如图3、图4所示。

高的产率，本实验采用 $d 120 \text{ mm}$ 坩埚在 3.04 kPa 的 Ar 气中蒸发时获得的最大产率为 50 g/h ，这种收集器的捕收效果较好；(2) 在同样的蒸发温度下，提高 Ar 气压力使粉末产率降低，但在高温下蒸发降低的幅度较小，低温下蒸发降低的幅度较大。这是由于 Ar 气压力升高使得烟上升的速度减小，这样蒸气原子和晶核在蒸发液面附近停留的时间延长，再蒸发现象加剧，从而使有效蒸发速度降低，因而降低了粉末的产率。这时若同时提高蒸发温度则烟上升

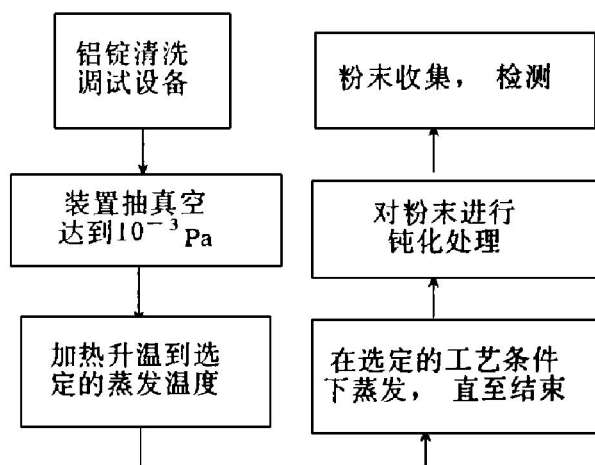
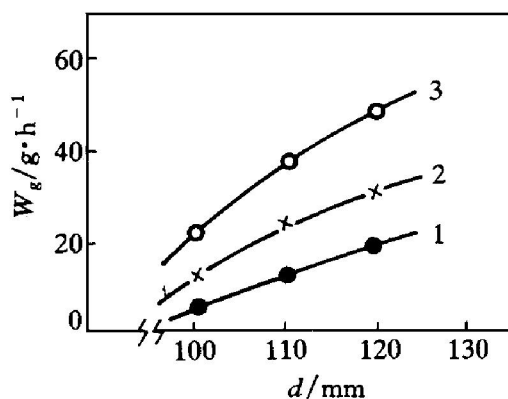


图2 气相蒸发制粉工艺流程

研究表明：(1) 蒸发温度、坩埚直径、粉末收集器的冷凝效果对粉末的产率影响很大。采用大直径的坩埚在低压惰性气体中蒸发，用图1(b) 所示的粉末收集器捕收粉末可以获得较

图3 坩埚直径 d 和粉末收集器的冷凝效果对粉末产率 W_g 的影响

条件: $T = 1600^\circ\text{C}$ $P = 3.04 \text{ kPa}$

1—图1(a)装置，冷凝管用水冷；
2—图1(a)装置，冷凝管用氟里昂制冷；
3—图1(b)装置，冷凝管用氟里昂制冷

速度加快, 这就可以抵消压力提高造成的影响, 减小粉末产率被降低的幅度。

4.3 粉末收集器冷凝效果对粉末粒度的影响

研究了不同蒸发温度下粉末收集器的冷凝效果对粉末平均粒度的影响, 结果如图 5 所示。所检测的样品都是在收集器内的同一位置上收得的。结果表明收集器的冷凝效果好, 则制得粉末的平均粒度小, 其原因是这时装置内蒸气的饱和比大、形核速度快、晶核的密度高, 同时装置内的温度梯度大、烟的对流速度快、晶核的生长过程被抑制。

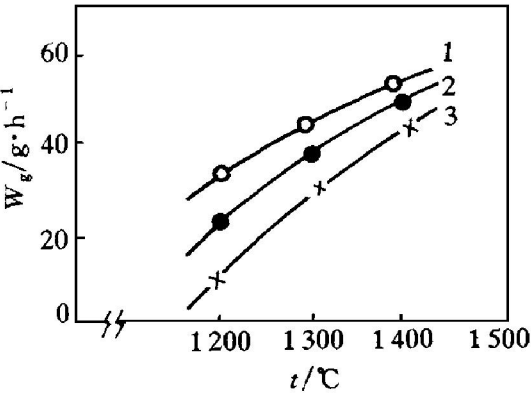


图 4 蒸发温度 T 和 Ar 气压力对粉末产率 W_g 的影响
条件: $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 3.04\text{ kPa}$
1— 3.04 kPa ; 2— 5.07 kPa ; 3— 15.2 kPa

4.4 粉末形貌

粉末形貌随粉末粒径大小的变化而不同。粉末粒径较小时, 颗粒呈圆球形, 颗粒间互相连接成链状, 颗粒间无融合现象(图 6(a)); 粒径较大时, 颗粒间有融合现象(图 6(b))。

产生以上现象的原因是: 粒径小, 说明晶核的生长过程短, 虽然颗粒间互相碰撞而连接, 但来不及发生扩散而融合; 粒径大, 说明晶核生长过程比较长, 这样, 互相连接在一起的颗粒间有足够的时间进行扩散而融合, 其过程类似于粉末的烧结过程。

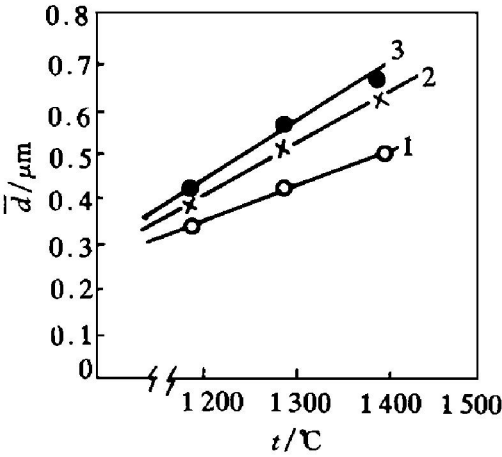


图 5 坩埚直径 d 和粉末收集器的冷凝效果对粉末平均粒度的影响
条件: 坩埚直径 d 120 mm , Ar 气压力 5.07 kPa
(1) 一图 1(a) 装置, 冷凝管用水冷却;
(2) 一图 1(a) 装置, 冷凝管用氟里昂制冷;
(3) 一图 1(b) 装置, 冷凝管用氟里昂制冷

5 结论

(1) 采用热沉法捕收超微粉末时, 粉末收集器的冷凝效果好坏对粉末的沉积速度和捕收率起决定作用。在设计两种粉末收集器中, 图 1(b) 所示装置的性能较好, 粉末的热沉速度快, 装置内无残余烟雾存在, 粉末捕收率



图 6 粉末的形貌

达 90%。

(2) 同时提高蒸发温度, 加大蒸发用坩埚的直径, 加强粉末收集器的冷凝效果可以大幅度提高粉末的产率。实验所得到的最大产率为 50 g/h。

(3) 加强粉末收集器内的冷凝效果可以抑制晶核的生长, 从而制得平均粒度较细的粉末。

(4) 粉末粒径小时颗粒为圆球形, 颗粒间

互相连接呈链状, 但颗粒间无融合现象。粉末粒径大时, 形状不规则, 颗粒间有融合现象。

参考文献

- 1 上田良二. 超微粒子—创造科学与技术. 东京: 三田出版社, 1988: 46–48.
- 2 川村清. 固体物理别册特集号“超微粒子”, 1984: 90–96.
- 3 Yeda R. Progress in Materials Science, 1991, 35: 34–37.

PREPARATION OF ULTRAFINE METALLIC POWDERS BY GAS EVAPORATION TECHNIQUE

Yan Hongge, Chen Zhenhua, Huang Peiyun

*Nonequilibrium Material Science and Engineering Institute
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACTS Two type of ultrafine metallic powder collectors have been developed on the basis of further theoretical analysis of the preparating process by gas evaporating process, and then the relationships between evaporating temperature, diameter of crucible, cooling effect of the collectors and powders productivity were systematically studied, and so were the cooling effects on the growth of crystal nucleus and morphologies of the as-prepared powders.

Key words gas evaporation evapor condensation thermal precipitation capture

(编辑 朱忠国)