

直流电弧等离子体蒸发法制备超细锌粉

王 鹏, 赵芳霞, 张振忠

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 采用自行研制的高真空三枪直流电弧等离子体蒸发金属纳米粉体连续制备设备, 通过控制阴极电流大小制备不同粒径的超细锌粉。利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光分析(XRF)、透射电子显微镜(TEM)和相应的选区电子衍射(SAED)以及 Simple PCI 软件等测试手段对样品的晶体结构、成分、形貌和粒径分布进行表征。结果表明: 等离子体法制备的超细锌粉纯度(质量分数)高达 99.945%, 粒径分布窄, 分散性好, 颗粒以球状为主, 夹杂少量六方形态; 超细锌粉的晶体结构与块体材料相同, 为六方结构, 晶格常数略有收缩; 当其他参数恒定, 工作电流从 150 A 增加到 300 A 时, 超细锌粉的平均粒径从 165 nm 增加到 596 nm, 产率从 2 258.55 g/h 提高到 7 027.20 g/h。

关键词: 超细锌粉; 直流电弧等离子体蒸发; 微观结构

中图分类号: TG 146.1

文献标志码: A

Preparation of ultrafine zinc powders by DC arc plasma evaporation method

WANG Peng, ZHAO Fang-xia, ZHANG Zhen-zhong

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The various particle sized ultrafine zinc powders were prepared by controlling the cathode current of self-designed fabricated high-vacuum three-electrode DC arc plasma production apparatus. The crystalline structure, chemical composition, morphology, and particle size distribution of the samples were characterized by X-ray diffraction(XRD), X-ray fluorescence analysis(XRF), transmission electron microscopy(TEM), selected area electron diffraction(SAED) and simple PCI software. The results indicate that the prepared ultrafine zinc powders have uniform size, high purity (mass fraction) of 99.945%, narrow size distribution, spherical mainly and some hexagonal shape, and the crystal structure of the samples is the same as that of the bulk materials, hexagonal crystal structure, a slight Shrinkage in the lattice parameter. The average diameters and productivity of ultrafine zinc powders increase from 165 nm to 596 nm and from 2 258.55 g/h to 7 027.20 g/h, respectively, when the current is raised from 150A to 300A with other parameters constant.

Key words: ultrafine zinc powders; DC arc plasma evaporation; microstructure

超细锌粉由于其独特的物理化学性质, 在化工生产、润滑添加剂、涂料、高性能电极材料等领域具有广阔的应用前景^[1-4], 已经成为世界各国科学工作者研究的热点之一。目前, 国内外锌粉的制备方法主要有蒸馏法、雾化法、高能球磨法、电解法和真空蒸发-

冷凝法。其中雾化法制备的锌粉粒径在 10 μm 以上, 因而不能制备超细锌粉^[5]。蒸馏法的生产效率高, 但制得的超细锌粉活性较低^[6]。高能球磨法制得的超细锌粉为鳞片状, 但易污染。电解法生产超细锌粉的成本低, 周期短, 纯度高, 但形状和尺寸不易控制, 电

流利用率不高, 产品收集困难。真空蒸发-冷凝法制备的粉体具有形貌规则、粒径可控、产率和纯度高等优点, 其生产原理是: 在加热炉中将锌锭熔化并加热至沸点, 使金属锌转化成锌蒸气从炉口逸出, 进入冷凝器后冷却成核生长, 快速凝结成微细的金属锌颗粒。根据加热方式不同分为感应加热、等离子体加热法等。而直流电弧等离子体蒸发法是近年来应用到金属超细粉体制备领域的一种新方法。该方法制备超细粉体的过程符合气相成核规律^[7], 可以通过控制电流强度、充气压力和氩氦比等因素来控制超细粉体的粒度^[8], 因此特别适宜于大规模工厂生产。目前已经成功制备出 Cu、Ni、Ag 等^[9-11]多种金属超细粉体。本文作者采用自行研制的高真空三枪直流电弧等离子体蒸发金属纳米粉连续制备产业化设备制备超细锌粉并对其结构进行表征, 为后续产业化及产品开发奠定基础。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

实验原料: 锌锭纯度大于 99.99%(质量分数), 工作气体为纯度大于 99.99%(质量分数)的氩气和氢气。实验仪器: 样品的结构采用日本 Dmax/RB X 射线衍射仪表征, Cu 靶 K_{α} 辐射, X 射线波长为 0.154 056 nm; 成分采用美国 Thermo 公司的 X 射线荧光光谱仪表征;

形貌和结构采用美国 FEI 公司的 Tecnai20 透射电子显微镜; 利用美国 Compix 公司的 Simple PCI 软件测定锌粉的粒度分布。

1.2 实验过程

图 1 所示为自行研制的高真空三枪直流电弧等离子体蒸发金属纳米粉连续制备设备简图。

制粉前, 首先检查各阀门开启是否正确, 将锌锭放入水冷坩埚中, 密封设备。采用机械泵和分子泵抽真空至 10^{-3} Pa, 充入 0.01 MPa 的氩气和氢气($V(\text{氩气}):V(\text{氢气})=1:9$), 调节阴阳极的距离开始引弧, 制粉室内的气体在气压和电弧电流的作用下产生稳定的高温等离子体电弧^[12]。在高温电弧作用下, 锌锭迅速熔化, 当温度升高到使得金属原子获得的动能大于原子表面束缚能时, 金属原子开始脱离金属液面而蒸发出来, 并由大风量罗茨风机吹出的气体带至收粉室, 最后沉积在收粉室内壁和滤布上。实验整个过程风机和循环冷却水一直处于工作状态。

2 结果与分析

2.1 阴极电流对超细锌粉产率及平均粒径的影响

本课题组通过正交试验研究发现, 阴极电流强度是影响超细锌粉粒径和产率的最主要的因素^[13]。图 2

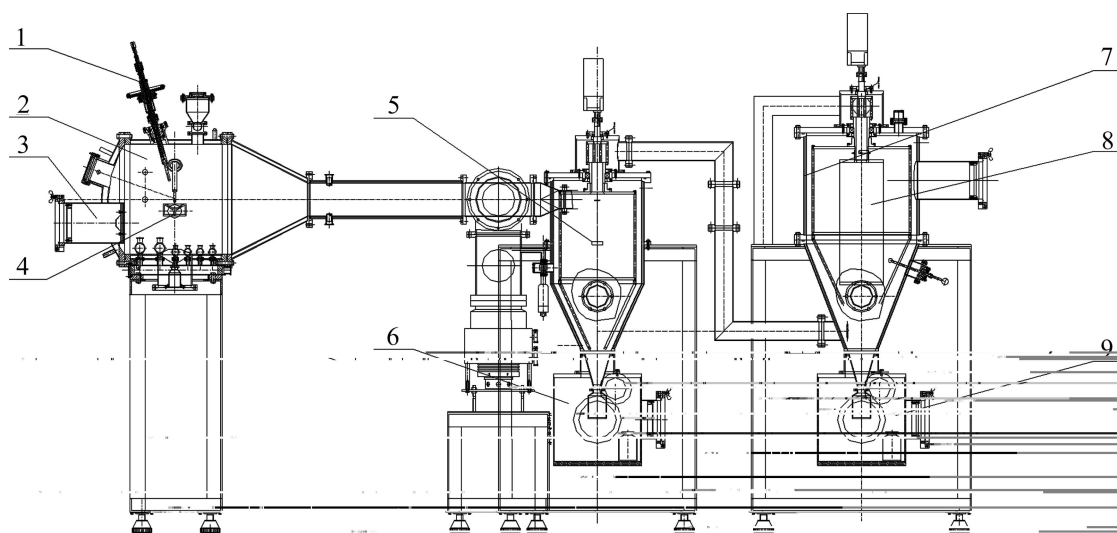


图 1 高真空三枪直流电弧等离子体蒸发金属纳米粉连续制备设备简图

Fig. 1 Schematic diagram of high-vacuum, three-electrode DC arc plasma evaporation device for continuous preparing nano-scale metal powders: 1—Cathode(arc gun); 2—Preparing chamber; 3—Glove box; 4—Water-cooling crucible; 5—Cyclone grade chamber; 6—Vacuum packing box; 7—Collecting chamber; 8—Sieve; 9—Vacuum packing box

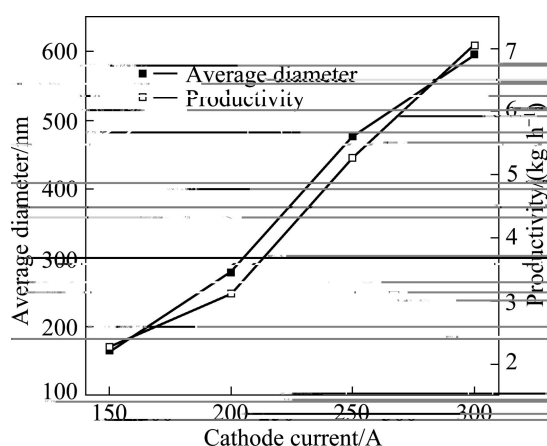


图2 阴极电流对超细锌粉平均粒径及产率的影响

Fig.2 Influence of cathode current on average diameters and productivity of ultrafine zinc powders

所示为在充气压力和氢氩体积比分别为 0.01 MPa 和 1:9 条件下,阴极电流对超细锌粉产率及平均粒径的影响。由图 2 可见,随着电流强度增加,超细锌粉的平均粒径和产率都迅速增大。当电流强度从 150 A 提高到 300 A 时,粉体的平均粒径从 165 nm 增加到 596 nm,提高了 2.61 倍;而超细锌粉的产率也从 2 258.55 g/h 提高至 7 027.20 g/h,提高了 211.13%。

2.2 阴极电流影响超细锌粉产率及平均粒径的机理

直流电弧等离子体法制备金属超细粉体其实质就是蒸发冷凝法,此方法制备金属超细粉体的基本过程就是金属的蒸发和冷凝两个过程。

2.2.1 蒸发过程

由于阳极吸收的能量主要是用于材料的蒸发和电极传热的损耗,当电流上升时,供热强度提高,弧光面积增加,增大了熔融金属的强制蒸发面积,此外电弧输入阳极的功率也随着电流增加而增大,从而使得金属锌熔体的温度升高。根据克劳修斯-克萊普朗方程的积分简化形式^[14],金属蒸气压 p_v 与温度 T 之间的关系为

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

式中: A 、 B 、 C 、 D 为常数。式(1)表明金属的蒸气压与温度呈指数关系,当温度高于一定值时,蒸气压急剧上升。对于金属锌而言^[14], $A=-6\,620$, $B=-1.255$, $C=0$, $D=14.465$ 。在本实验中,选择的加热装置为直流电弧等离子体发生器,该发生器弧柱区的温度一般在 3 000~4 000 K 以上,由式(1)可知,此温度下超细锌粉的蒸气压在 78~190 MPa 以上。而本实验选择工

作气体的充气压力仅 0.01 MPa。系统环境压力 p 远小于金属蒸气的饱和蒸汽压 p_v ,此时蒸气分子的平均自由程大于或等于蒸发面与冷凝面的距离,蒸发速度最大。这两方面因素使得电弧区周围的金属蒸汽密度增大,增大成核和生长的速率,从而促进了颗粒的生长,提高了锌粉的产量。

2.2.2 冷凝过程

在蒸发冷凝法中,超微粉体的形成包括成核和生长两个过程,根据经典的结晶学理论,通过减小临界晶核半径、增加金属蒸气的临界晶核数量、抑制晶核的生长过程,可以制备粒子尺寸比较细小的超细粉体。

晶核的形成过程可以看成金属蒸气原子与气体原子激烈碰撞,金属蒸气迅速损失能量而冷却下来,这样形成陡降的温度场使蒸气原子局部过饱和,金属原子之间碰撞结合成非常细小晶核。根据晶核的临界晶核半径 r_k ^[13]:

$$r_k = 2\sigma V_m / [kT \ln(p/p_0)] \quad (2)$$

式中: σ 为核的比表面能; V_m 为原子或分子的体积, T 为温度; k 为玻尔兹曼常数; p 为蒸气压; p_0 为饱和蒸气压。由式(2)中可见,要减小临界晶核半径,体系中必须保持较高的过饱和度,而过饱和度的增加,依赖于体系具有较高的过冷度。在等离子体法制备超细金属粉体中,等离子弧周围的过冷度极大,可达到 4 000 K/cm^[7],这足以保证了临界晶核具有较小的尺寸。

对于晶核的长大的过程。颗粒的直径 D 可以用下式表示^[15]:

$$D = [6c_0 M / (\pi N \rho)]^{1/3} \quad (3)$$

式中: M 为原子质量; c_0 为蒸气浓度; N 为单位体积内所形成的颗粒数目; ρ 为颗粒密度。由式(3)可知,颗粒直径 D 与金属蒸气的浓度成正比,与单位体积内形成的颗粒数目 N 成反比。而蒸气的密度直接对应于金属的蒸发速率(粉体产率),因此,随着电流的提高,粉体产率和平均粒径均增大。

2.3 超细锌粉的微观结构

2.3.1 超细锌粉的形貌和粒径分布

图 3(a)和(b)所示分别为阴极电流为 150 A 所制备的超细锌粉的 TEM 像及相应的电子衍射谱。由图 3(a)可见,粒子多数为球形颗粒,其中夹杂着一些六方形态。这是由超细锌粉本身性质所决定,金属锌的晶格属于六方晶格类型,在晶粒生长过程中保持了单晶状

态, 形成少量的六方单晶形态。但是大部分颗粒在生长过程中为了降低表面能而逐渐生产为球形多晶颗粒。这些颗粒表面光洁, 粒子间随机地聚集在一起。球形样品的选区电子衍射图呈现一系列规则的同心圆环状, 这说明球形超细锌粉由多晶构成, 一方面由于晶粒之间存在晶面无序, 取向随机, 出现了源于无序结构的明亮大晕环; 另一方面由于纳米晶粒内部结构结晶度较好, 又出现了源于长程有序结构的明暗相间的衍射环。

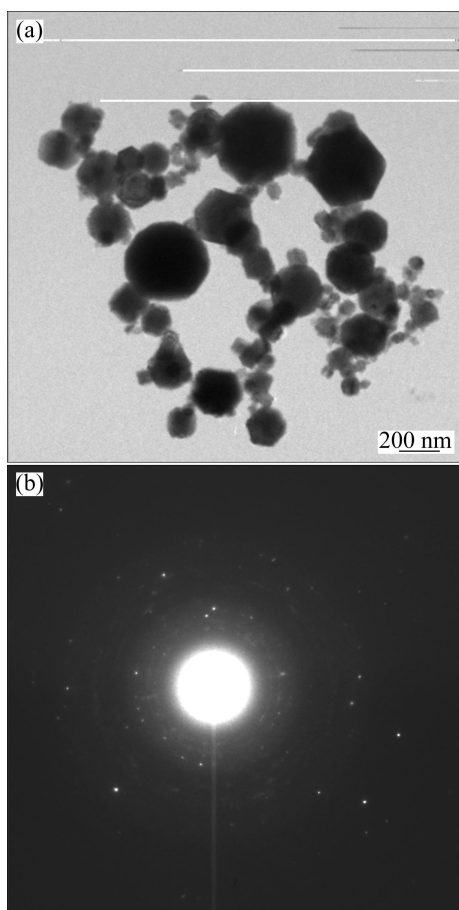


图 3 超细锌粉的 TEM 像和选区电子衍射图

Fig.3 TEM image (a) and selected area electron diffraction (b) of ultrafine zinc powders

图 4 所示为图 3 中超细锌粉采用 Simple PCI 软件测定的粒度分布图, 结果表明超细锌粉的平均粒径为 165 nm, 粒径主要分布在 0~350 nm 之间。通过 X 射线荧光分析测试样品中的金属锌含量(质量分数)为 99.945%。

2.3.2 超细锌粉的 XRD 分析

图 5 所示为平均粒径 165 nm 锌粉的 XRD 谱, 与 65-3358 锌的标准卡片几乎完全相同, 没有其他物质

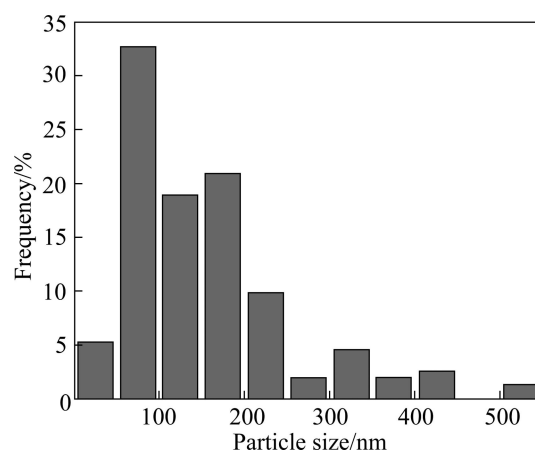


图 4 超细锌粉(图 3(a))的粒度分布图

Fig.4 Size distribution of ultrafine zinc powders in (Fig. 3(a))

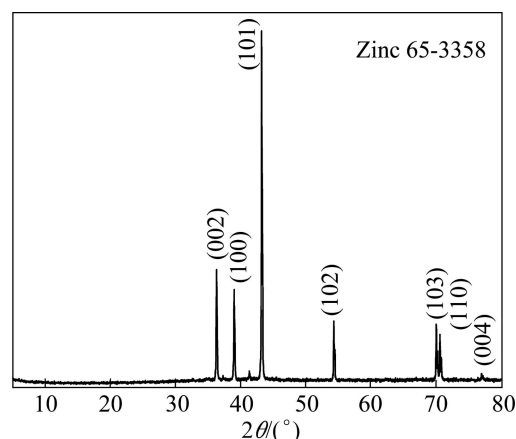


图 5 超细锌粉(图 3(a))的 XRD 谱

Fig.5 XRD pattern of ultrafine zinc powders in (Fig. 3(a))

的衍射峰, 这说明本方法制备的是纯净的超细锌粉。图 5 中衍射角在 36.300° 、 39.000° 、 43.240° 、 54.340° 、 70.100° 、 70.640° 和 77.040° 处的衍射峰分别归属于六方晶系锌的(002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(110)和(004)面。由衍射峰的位置可知其晶胞参数为 $a=b=2.663$ nm, $c=4.946$ nm, 与标准卡片 65-3358 参数 $a=b=2.665$ nm, $c=4.947$ nm 相比, 沿 a 和 b 轴方向上收缩了 0.075%, 沿 c 轴方向上收缩了 0.020%, 晶胞体积缩小了 0.17%, 这是由于超细锌粉为颗粒形态, 主要受表面张力作用。根据 VASSILIOU 等^[16]提出的公式:

$$p=2\gamma/r \quad (4)$$

式中: p 为颗粒所受的内压力; γ 是表面张力; r 是颗粒的粒径。纳米级颗粒(nm)所受表面张力一般比普通多晶(μm)粉体高 10^3 倍, 表面张力压缩颗粒使其晶格收缩明显, 随着粒径减小, 超细颗粒所受表面张力作

用增强,从而晶格收缩加剧。此外,一般情况下^[17],随着颗粒变小,其比表面积增大,而表面原子的最近邻配位数低于体内,导致表面悬键增多,表面能增高,从而原子间距减小,晶格收缩。直流电弧等离子体法制备超细锌粉的环境真空度很高,颗粒表面几乎不被“修饰”,从而制备的超细锌粉表面清洁,表面能大,更易引起晶格收缩。

3 结论

1) 采用自行设计的直流电弧等离子体蒸发设备制备的超细锌粉纯度达到 99.945%,形貌以球形为主,夹杂少量的六方形态,粒径分布窄,颗粒分散性好。

2) 制备的超细锌粉晶体结构与块体材料相同,为六方结构,但晶格常数沿 a 和 b 轴方向上收缩了 0.075%,沿 c 轴方向上收缩了 0.020%,晶胞体积缩小了 0.17%。

3) 阴极电流大小对超细锌粉产率及平均粒径具有重要影响,当电流从 150 A 增加到 300 A 时,超细锌粉的平均粒径从 165 nm 增加到 596 nm,产率从 2 258.55 g/h 提高到 7 027.20 g/h。

REFERENCES

- [1] 高欣, 宫国梁, 赵德丰. 非诱变性中间体 3, 3'-二丙氧基联苯胺 3, 3'-二丁氧基联苯胺[J]. 染料工业, 2001, 38(5): 20-22.
GAO Xin, GONG Guo-liang, ZHAO De-feng. Synthesis of non-mutagenic intermediates-3, 3'-dipropoxy-4, 4'-benzidine and 3, 3'-dibutoxy-4, 4'-benzidine[J]. Dyestuff Industry, 2001, 38(5): 20-22.
- [2] 张继辉, 陈国需, 杨汉民, 邵海勇. 纳米锌粉自修复性能的研究[J]. 合成润滑材料, 2004, 31(1): 1-3.
ZHANG Ji-hui, CHEN Guo-xu, YANG Han-min, SHAO Hai-yong. Research on automatic restoration capability of nanometer zinc powder[J]. Synthetic Lubricants, 2004, 31(1): 1-3.
- [3] 于兴文, 李自松, 曹楚南. 锌粉粒度对铬锌膜耐腐蚀性能影响的研究[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(5): 4-6.
YU Xing-wen, LI Zi-song, CAO Chu-nan. Effect of the size of zinc powder on the corrosion resistance of zinc-chromium coating[J]. Electroplating & Finishing, 2000, 19(5): 4-6.
- [4] MA Hua, LI Chun-sheng, CHEN Jun, SU Yi. Studies on the vapour-transport synthesis and electrochemical properties of zinc micro-, meso- and nanoscale structures[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(7): 684-691.
- [5] 陈文汨, 万新华, 孙英樱. 雾化法制备锌粉技术研究[J]. 材料导报, 2000, 14(12): 59-61.
CHEN Wen-mi, WAN Xin-hua, SUN Ying-ying. Study on technology of producing zinc powders by gas atomization[J]. Materials Review, 2000, 14(12): 59-61.
- [6] 丁世军. 空气雾化法生产细锌粉的试验研究[J]. 有色矿冶, 2002, 18(6): 30-41.
DING Shi-jun. The test explore of producing fine zinc powder by the air atomization[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2002, 18(6): 30-41.
- [7] 魏智强, 夏天东, 马军, 张材荣, 冯旺军, 闫鹏勋. 阳极弧等离子体制备镍纳米粉的机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 121-125.
WEI Zhi-qiang, XIA Tian-dong, MA Jun, ZHANG Cai-rong, FENG Wang-jun, YAN Peng-xun. Study on the growth mechanism of Ni nanopowders prepared by anodic arc plasma[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 121-125.
- [8] 杨江海, 张振忠, 赵芳霞, 王超, 安少华. 直流电弧等离子体法制备铋纳米粉体[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 334-338.
YANG Jiang-hai, ZHANG Zhen-zhong, ZHAO Fang-xia, WANG Chao, AN Shao-hua. Preparation of bismuth nanoparticles by DC arc plasma method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 334-338.
- [9] 安少华, 张振忠, 路成杰, 周剑秋. 直流氢电弧等离子体蒸发法制备纳米 Cu 粉[J]. 特种铸造及有色合金, 2007, 27(6): 488-490.
AN Shao-hua, ZHANG Zhen-zhong, LU Cheng-jie, ZHOU Jian-qi. Preparation of nanometer-scale copper powders by hydrogen DC (Direct current) arc plasma evaporation[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2007, 27(6): 488-490.
- [10] 魏智强, 温贤伦, 王君, 吴志国, 徐建伟, 吴现成, 闫鹏勋. 阳极弧等离子体制备镍纳米粉[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1136-1140.
WEI Zhi-qiang, WEN Xian-lun, WANG Jun, WU Zhi-guo, XU Jian-wei, WU Xian-cheng, YAN Peng-xun. Preparation of Ni nanopowders by anodic arc plasma[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1136-1140.
- [11] 段志伟, 张振忠, 江成军, 王超. 直流电弧等离子体法制备超细 Ag 粉研究[J]. 铸造技术, 2007, 28(1): 23-26.
DUAN Zhi-wei, ZHANG Zhen-zhong, JIANG Cheng-jun, WANG Chao. Preparation of ultrafine silver powders by DC arc plasma[J]. Foundry Technology, 2007, 28(1): 23-26.
- [12] 陈杰瑭. 等离子体清洁技术在纺织印染中的应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 2-5.
CHEN Jie-rong. Plasma clean technologies in the textile dyeing and printing[M]. Beijing: China Textile and Apparel Press, 2005:

- 2-5.
- [13] 李 辉. 超细 Zn、MnO₂ 粉体的制备及其在锌锰电池中的应用[D]. 南京: 南京工业大学, 2010: 34-49.
- LI Hui. Study on the preparation of ultrafine zinc/manganese dioxide powders and their application in Zn-MnO₂ Batteries[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2010: 34-49.
- [14] 戴永年, 杨 斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 21, 28.
- DAI Yong-nian, YANG Bin. Vacuum metallurgy of nonferrous materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 21, 28.
- [15] 刘志宏, 张淑英, 刘智勇, 李玉虎, 王 娟. 化学气相沉积制备粉体材料的原理及研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(6): 359-364.
- LIU Zhi-hong, ZHANG Shu-ying, LIU Zhi-yong, LI Yu-hu, WANG Juan. Principle and research development of powder materials prepared by chemical vapor deposition[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(6): 359-364.
- [16] VASSILIOU J K, MEHROTA V, RUSSELL M V, GIANNELIS E P, MCMICHAEL R D, SHULL R D, ZIOLO R F. Magnetic and optical properties of γ -Fe₂O₃ nanocrystals[J]. Journal of Applied Physiology, 1993, 73(10): 5109-5116.
- [17] 张 伟, 秦晓英, 张立德. 纳米颗粒 Ag 的晶格畸变[J]. 科学通报, 1997, 42(24): 2619-2622.
- ZHANG Wei, QING Xiao-ying, ZHANG Li-de. Lattice distortion of Ag nanoparticles[J]. Chinese Science Bulletin, 42(24): 2619-2622.

(编辑 何学锋)