

常压低温冷等离子体还原 Fe_2O_3 的研究

郝建民¹, 朱军¹, 陈永楠¹, 陈宏¹, 丁业立²

(1. 长安大学 材料表面强化研究所, 西安 710054;

2. 山东交通学院 海运学院, 山东 威海 264200)

摘要: **目的** 研究常压低温冷等离子体还原过程中气体常量对 Fe_2O_3 还原过程的影响。**方法** 采用冷压成形后高温烧结的方式制备 Fe_2O_3 试样块, 利用射流型常压冷等离子体还原铁基氧化物, 通过 X 射线衍射仪分析还原前后的物相, 用扫描电镜观察还原前后的微观形貌, 讨论了还原过程中气氛的作用和影响。**结果** 等离子体的还原能力取决于还原气体的成分与含量, 其中氮等离子体在常温常压条件下无法还原 Fe_2O_3 , 氨气+氮气混合气体为工作气体的常压低温冷等离子体能将 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 和金属 Fe, 还原能力随着氨气含量的增加而增强, 还原速率随着氨气含量的增加而下降。氨气在等离子体中可产生多种还原性物质, 如 N_2H_4 、H 和 H_2^* 等, 能将 Fe_2O_3 还原, 且过程表现为过渡还原, 即 Fe_2O_3 先被还原成 Fe_3O_4 , 再被还原成金属 Fe。**结论** 常压低温冷等离子体中的电子与热效应无法还原 Fe_2O_3 , 添加氨气后的等离子体中产生了一系列的活性物质, 才能还原金属 Fe 表面的氧化物。

关键词: 氨气; 离子体; 常压; 低温; 还原反应; 氧化铁; 活性物质

中图分类号: TF713.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)00-0151-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.023

Reduction of Fe_2O_3 by Atmospheric Pressure Cold Plasma Jet

HAO Jian-min¹, ZHU Jun¹, CHEN Yong-nan¹, CHEN Hong¹, DING Ye-li²

(1. Material Surface Strengthening Research Institute, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. Department of Maritime, Shandong Jiaotong University, Weihai 264200, China)

ABSTRACT: The work aims to study effect of gas constant on reduction of Fe_2O_3 by atmospheric pressure plasma jet. The sample was prepared by cold forming and high temperature sintering from Fe_2O_3 test-pieces. Iron-based oxide was reduced by atmospheric pressure cold plasma jet. Phases of the samples treated by plasma were analyzed by virtue of X-ray diffraction (XRD), and morphology of the samples was observed by virtue of a scanning electron microscopy (SEM). The function and influence of atmosphere on reduction process were analyzed. Composition and content of reducing gas played a major role in reducing capacity of the plasma. The Fe_2O_3 couldn't be reduced by nitrogen plasma provided with normal pressure and temperature, while the Fe_2O_3 could be reduced to the Fe_3O_4 and Fe by mixed gas consisting of plasma and ammonia. The reducing capacity increased while the reduction rate decreased as the ammonia content increased. Various reducing substances could be produced by ammonia in the plasma, such as N_2H_4 , H and H_2^* , which could reduce Fe_2O_3 , and it was a transitional reduction process: Fe_2O_3 was first reduced to Fe_3O_4 , and then reduced to Fe. The Fe_2O_3 could not be reduced by electrical and thermal effects in atmospheric pressure cold plasma. The Fe-based oxide could be reduced by a series of active materials produced in the plasma containing ammonia gas.

收稿日期: 2016-10-10; 修订日期: 2016-11-04

Received: 2016-10-10; Revised: 2016-11-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51301022)

Fund: Supported by Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51301022)

作者简介: 郝建民(1961—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面强化。

Biography: HAO Jian-min (1961—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface modification of materials.

KEY WORDS: ammonia; plasma; atmospheric pressure; cold; reduction reaction; iron-based oxide; active substance

常压低温冷等离子体作为近年来一种新型的材料表面处理技术,具有处理温度低、活性粒子多、可操作性强且无需真空系统等优势^[1-3],在产生等离子体过程中改变工作气体的种类,可获得具有不同活性物质的等离子体,在刻蚀^[4]、表面清洗^[5]、纳米沉积^[6]、表面灭菌^[7]、诱导生物变异^[8]等方面有着广泛应用。

等离子体可还原氧化物,如大气压常温微波等离子体还原氧化石墨烯^[9],低压等离子体还原 HAuCl_4 和 PdCl_2 ^[10]。研究中发现, H_2 在等离子体还原氧化物的过程中起主导作用,通过改变含氢含量可以实现对还原产物的结构控制。如 Di 等^[11]以 20% H_2 -Ar 为工作气的等离子体还原 CuO 时,还原率最高;Tajima 等^[12]以 4% H_2 -Ar 为工作气体的常压等离子体还原 CuO 的最高速度为 493 nm/min;Huet 等^[13]以 5% H_2 -He 为工作气体的大气压等离子体还原 TiO_2 ,得到了 $\text{TiO}/\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{O}_5$ 等一系列的低价氧化物。诸多研究表明, H_2 是等离子体还原过程中最主要的添加气氛是由于 H_2 在等离子体发生器中会出现离解、电离和激发等现象,产生了一些具有还原性的活性氢粒子,如原子态 (H)、离子态 (H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+) 和激发态 (H^* 或 H_2^*),这些活性粒子均可还原氧化物^[11-14]。

H_2 易爆,存储和使用风险均较高,不利于广泛工业生产和应用。在常压低温等离子体还原性研究中, NH_3 在等离子体中也具有还原性。Kusano 等^[15]以 NH_3 -Ar 为工作气体的大气压等离子体还原 NO ,实现了低温还原 NO ;Byun 等^[16]以 NH_3 - N_2 为工作气体的低温等离子体实现了高效还原氮的氧化物;Urabe 等^[17]利用以 NH_3 -Ar 为工作气体的等离子体还原出直径为 10 nm 的 Ag 颗粒。本文以 NH_3 - N_2 混合气为工作气体的射流型常压冷等离子体还原 Fe_2O_3 ,探究还原气体参数对 Fe_2O_3 还原的影响。

1 实验

原料采用分析纯的 Fe_2O_3 粉末。先将 Fe_2O_3 粉末与有机物充分混合,装入直径为 15 mm 的模具冷压成形,压力为 5 MPa。将成形后的试样置于 100 $^\circ\text{C}$ 下烘干,时间 24 h,再将试样置于 SXL-1204 程控箱式电炉高温烧结,温度为 1050 $^\circ\text{C}$,保温 1 h,最终得到的 Fe_2O_3 试样块直径为 13 mm,厚度为 2 mm。

图 1 为实验工艺原理图,还原实验在等离子还原装置中进行。使用气体为 NH_3 (99.99%)、 N_2 (99.99%) 和 Ar (99.99%),气体输出压力为 0.3 MPa,流量为 4 L/min,实验中改变 NH_3 的添加量。设定输出功率为 400 W。混合气体被电离产生等离子体,并由气源

压力推出形成射流型等离子体,射流长度为 3~5 cm。试样置于等离子体焰流中心,处理 50 s。还原反应在惰性气体 Ar 氛围中进行。

还原前后的物相变化采用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-2200pc) 检测,产物的微观形貌采用冷场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800) 观察。

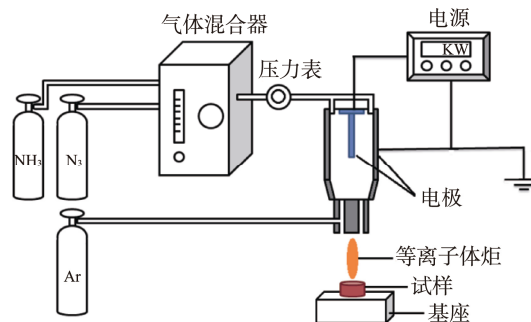


图 1 实验工艺原理

Fig.1 Schematic diagram of the experimental process

2 结果与讨论

2.1 氮等离子体还原 Fe_2O_3

Wang 等^[10]研究中使用 O_2 或 Ar 产生的等离子体将 Au^{3+} 和 Pd^{2+} 还原成了金属 Au 和金属 Pd,认为高能电子与热效应具有还原能力。为了探究常压冷等离子体中的高能电子与热效应是否也对 Fe_2O_3 还原起一定的作用,实验中采用 N_2 产生等离子体还原 Fe_2O_3 。图 2 为标样与以 N_2 为工作气体的等离子体还原处理后的试样的物相图谱。观察得出,经氮等离子体处理后,试样中的物相无任何变化,检测产物与标样成分一

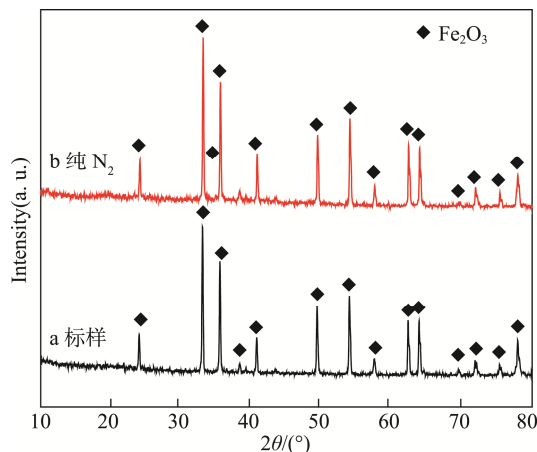


图 2 不同气氛等离子体处理的 XRD 图

Fig.2 X-ray diffraction patterns at different treatment gas (a)sample, (b) N_2

致, 均为 Fe_2O_3 。图 3 为标样与氮等离子体处理试样的微观形貌。观察发现, 氮等离子体还原处理后的微观形貌与标样微观形貌基本一致, 均为 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 左右的 Fe_2O_3 颗粒。可见, 氮等离子体无法还原 Fe_2O_3 , 常压低温冷等离子体中的高能电子与热效应对还原

Fe_2O_3 无明显作用。可能是本实验的等离子体为常压冷等离子体, 其电离率不高, 激发出来的电子所携带的能量不足以在常温常压条件下将高价态氧化铁还原成低价态氧化铁或金属 Fe 。

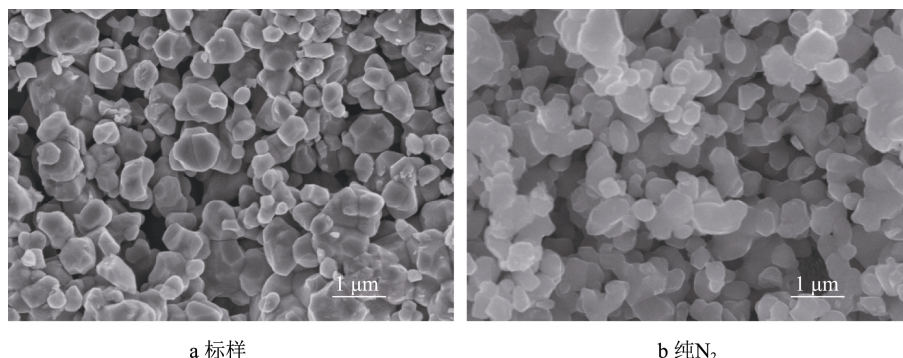


图 3 不同气氛等离子体处理的 SEM 图

Fig.3 SEM images at different treatment gas: (a)sample, (b) N_2

2.2 含氨气等离子体还原 Fe_2O_3

$\text{NH}_3\text{-N}_2$ 为工作气体的等离子体还原与氮等离子体还原表现的结果不同, 还原产物与 NH_3 的添加量表现出相关性。图 4 为输出功率 400 W、还原时间 50 s 时, NH_3 添加量分别为 1%、3%和 5%的物相图谱。当 NH_3 添加量为 1%时, 还原产物中出现了 Fe_3O_4 (图 4 曲线 a); 随着 NH_3 添加量增加到 3%时, 还原产物中出现了 Fe_3O_4 和金属 Fe (图 4 曲线 b), 此时等离子体中产生了足够浓度的还原性活性物质, 将 Fe_2O_3 还原成金属 Fe 。在氢等离子体还原金属氧化物的研究中^[11-14], 认为参与还原反应的物质为高能电子与各种不同状态的 H 粒子 (包括原子态 H、离子态 H 和激发态 H)。在本实验中, 高能电子对 Fe_2O_3 的还原无明显作用, 可见 NH_3 在常压冷等离子体还原 Fe_2O_3 过程中起主导作用。

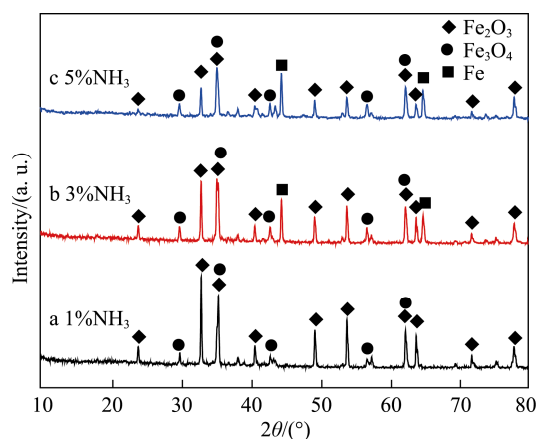


图 4 不同 NH_3 比率等离子体处理试样的 XRD 图
Fig.4 X-ray diffraction patterns at different treatment gas

图 5 为输出功率 400 W、还原时间 50 s 时, NH_3 添加量分别为 0%、1%、3%和 5%的宏观图片。观察发现, 当 NH_3 添加量为 1%时, 试样表面出现了黑色物质, Fe_3O_4 与 FeO 均为黑色物质, 而 FeO 只有在 $570\ ^\circ\text{C}$ 以上时才会作为中间产物出现^[18,19], 常压低温冷等离子体温度为 $50\sim 250\ ^\circ\text{C}$, 不满足 FeO 稳定存在的条件。结合图 4 的物相分析结果得出: 还原过程中没有 FeO 的生成。可见, 出现的黑色物质均为 Fe_3O_4 (图 5b)。当 NH_3 添加量增加到 5%时, 试样表面的黑色物质面积继续扩大, 还原更加彻底。还原过程表现为过渡性还原, 即 $\text{Fe}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{Fe}$, 该研究结果与赵沛等人^[19]在低温下 H_2 还原 Fe_2O_3 得到结果相似。

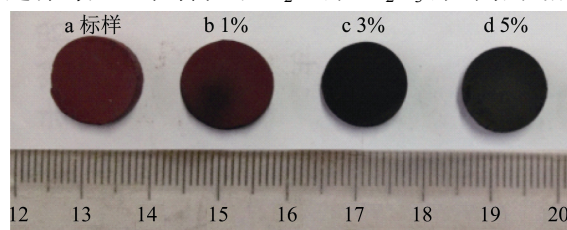


图 5 不同 NH_3 比率等离子体处理后的宏观图
Fig 5 Images at different treatment gas (a) sample, (b)1%, (c)3%, (d)5%

2.3 氨气含量对平均还原率的影响

还原过程可以用单位面积减少质量 ΔW 表示, 设定时间与输出功率为不变量, 研究气氛参数对还原过程的影响。单位面积减少质量 ΔW 可按下式计算:

$$\Delta W = \frac{m_0 - m_1}{S}$$

式中: m_0 、 m_1 分别为还原反应前后的试样质量, 单位 g; S 为单位面积, 单位 cm^2 。

图 6 为不同 NH_3 比率下单位面积质量减重 ΔW 的变化图。随着 NH_3 比率的增加, 单位面积减重 ΔW 随之增大。不同的气氛条件下还原速率主要分为三个阶段。 NH_3 比率在 0%~1% 时为第一阶段, 曲线较陡, 该阶段还原速率较快。气体介质 (CO 、 H_2) 还原氧化铁的研究表明, Fe_2O_3 在低浓度的还原气氛下极易被还原成 Fe_3O_4 ^[16], 表现在 ΔW 增加速率快。此时的还原速率主要由等离子体中的活性物质浓度控制。 NH_3 比率在 1%~5% 时为第二阶段, 曲线斜率相对第一阶段平缓, 还原速率减缓, Fe_2O_3 还原越彻底, 则 Fe_2O_3 颗粒表面的孔隙越多且孔径越大, 孔洞的形成成为活性物质进入 Fe_2O_3 内部提供了通道, 一定程度上促进了还原反应的进行, 所以 ΔW 也随之增大。但此时的还原产物为 Fe_3O_4 和金属 Fe (图 4 曲线 b、c), 生成的金属 Fe 会包覆在未被还原的 Fe_2O_3 颗粒表面, 该行为对活性物质往 Fe_2O_3 内部扩散起到了阻碍作用, 导致 ΔW 增加速率减缓。此时的还原速率受活性物质浓度与活性物质扩散程度共同控制。 NH_3 比率在 5%~7% 时为第三阶段, 曲线斜率更加平缓, 反映该阶段还原速率更加缓慢。认为在 5% 的 NH_3 气氛参数下, 等离子体中活性物质的浓度达到一定值, 表层生成的金属 Fe 含量较多, 对 Fe_2O_3 的包覆效应更加显著, 抑制了活性物质向内层扩散, 从而减缓了还原速率, 所以 ΔW 增加速率进一步减缓。此时的还原速率主要由反应界面活性物质的扩散程度控制。

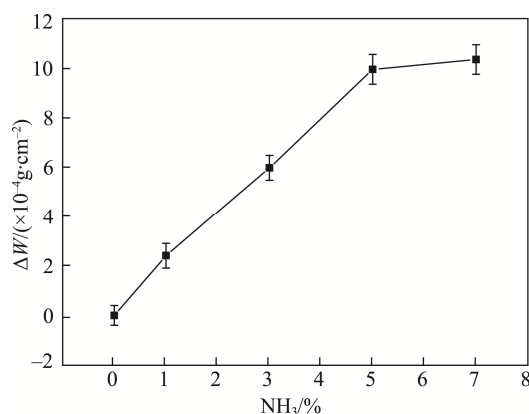


图 6 不同 NH_3 比率对单位面积质量减重 ΔW 的影响
Fig.6 Quality weight per unit area at different NH_3 percent

图 7 为输出功率 400 W、还原时间 50 s 时, NH_3 添加量分别为 0、1%、3% 和 5% 的微观形貌图。可见: 经 1% NH_3 等离子体还原处理后的试样相对于标样 (图 7a), Fe_2O_3 颗粒上出现了细小颗粒, 同时表面也出现了裂纹与孔隙 (图 7b)。结合 XRD (图 4 曲线 a) 分析得出, 在 Fe_2O_3 被还原成 Fe_3O_4 的过程中, O 原子被剥离而留下空位, 空位扩大后形成了裂纹与孔隙。当 NH_3 比率增加到 5% 时, 表面孔隙变多且孔径变大 (图 7d)。等离子体中还原性活性物质的浓度随着 NH_3 比率增加而增加, 活性物质浓度的增加会促进还原反应的进行, 使得 Fe_2O_3 中更多的 O 原子被剥离, 从而使得孔隙更大。

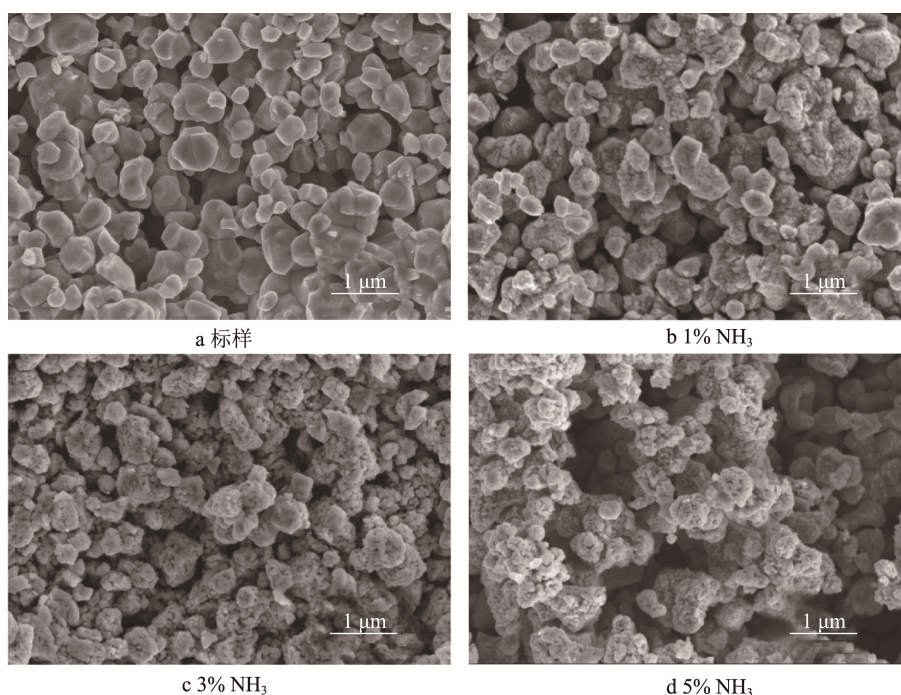


图 7 不同 NH_3 比率还原处理后的 SEM 图

Fig.7 SEM images at different treatment gas: (a)sample, (b)1%, (c)3%, (d)5%

2.4 还原机理分析

NH₃ 和 N₂ 在等离子体中会发生(1)—(10)电离反应，反应式见表 1^[12,14—16,20]。氮等离子体中的主要物质为电离态的 N⁺、原子态的 N、激发态 N₂^{*}、高能电子 e 与未被电离的 N₂。通过实验结果已知氮等离子体无法还原 Fe₂O₃。而 NH₃ 在等离子体中发生离解、电离和激发等反应后，可产生多种具有还原性的物质，如 N₂H₂、N₂H₄、H 和 H₂^{*}等。其中 N₂H₂ 热力学上不稳定^[21]，不作为参与还原反应的活性粒子，特别是在温度为 50~250 ℃ 的常压低温冷等离子体中，存在寿命短，易消失。NH₃ 在等离子体中产生的具有还原性的活性物质包括：稳定产物 N₂H₄ 和 H₂，相对不稳定的产物 H 和 H₂^{*}。H₂ 作为 NH₃ 的分解产物，其相对含量很低，在常温常压条件下 H₂ 对 Fe₂O₃ 的还原反应无明显作用。可见，还原 Fe₂O₃ 的物质为 N₂H₄、H 和 H₂^{*}。表 2 为不同活性物质还原 Fe₂O₃ 的反应式，Fe₂O₃ 被这些还原性物质先还原成 Fe₃O₄，再还原成金属 Fe。

表 1 不同气氛等离子体电离反应式
Tab.1 Equations at different gas in plasma

气氛	反应式	代号
N ₂	N ₂ →N+N	(1)
	N ₂ →N ⁺ +N ⁺ +2e	(2)
	N ₂ +e→N ₂ [*] +e	(3)
NH ₃ -N ₂	NH ₃ +e→NH ₂ (或 NH)+H(或 H ₂)+e	(4)
	NH ₃ +N ₂ [*] →NH ₂ (或 NH)+H(H ₂)+N ₂	(5)
	NH ₂ +NH ₂ +N ₂ [*] →N ₂ H ₄ [*] +N ₂	(6)
	NH+NH→N ₂ H ₂ [*] →N ₂ +H ₂	(7)
	NH+NH ₃ →N ₂ H ₄	(8)
	H ₂ +N ₂ [*] →H ₂ [*] +N ₂	(9)
	H ₂ +e→H+H	(10)

注：上标“*”表示该粒子处于激发态。

表 2 不同还原性粒子还原 Fe₂O₃ 的反应式
Tab.2 Equations of Fe₂O₃ was reduced with different particles

还原粒子	反应式	代号
N ₂ H ₄	N ₂ H ₄ +6Fe ₂ O ₃ →4Fe ₃ O ₄ +N ₂ +2H ₂ O	(11)
	2H+3Fe ₂ O ₃ →2Fe ₃ O ₄ +H ₂ O	(12)
H	8H+Fe ₃ O ₄ →3Fe+4H ₂ O	(13)
	H ₂ [*] +3Fe ₂ O ₃ →2Fe ₃ O ₄ +H ₂ O	(14)
	4H ₂ [*] +Fe ₃ O ₄ →3Fe+4H ₂ O	(15)

注：上标“*”表示该物质处于激发态。

图 8 为常压低温冷等离子体还原 Fe₂O₃ 的过程示意图。NH₃ 在等离子体中产生了多种还原性物质，如

N₂H₄、H 和 H₂^{*}等，先将 Fe₂O₃ 还原成 Fe₃O₄，再还原成金属 Fe。随着工作气体中 NH₃ 含量的增加，产生的还原性活性粒子越来越多，还原反应进行得更加充分，在微观上出现了孔隙变大、裂缝变宽等形貌特征。同时，O 原子的失去导致 Fe₂O₃ 表面积收缩，形成局部坍塌，如图 7d 所示。孔隙的形成成为还原性的活性物质进入 Fe₂O₃ 内部提供了有利条件，进而促进还原反应的发生。当 Fe₂O₃ 表面生成一层金属 Fe 时，包覆在 Fe₂O₃ 表面的金属 Fe 会阻碍还原反应的进行。

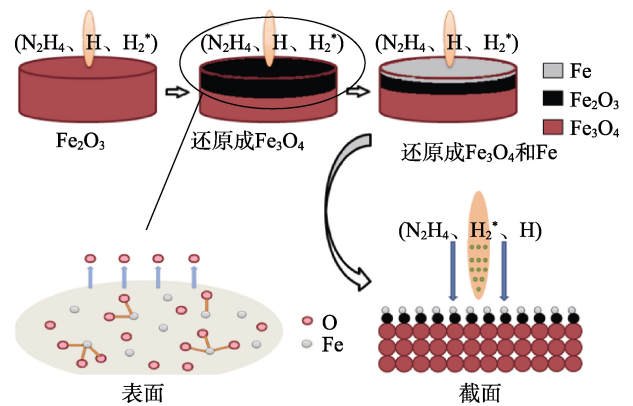


图 8 还原过程示意图

Fig.8 Schematic diagram of the reduction process

3 结论

- 1) N₂ 为工作气体的常压低温冷等离子体中产生的高能电子与热效应对还原 Fe₂O₃ 无明显作用。
- 2) 含氨气的常压低温冷等离子体能够在 400 W、50 s 条件下将 Fe₂O₃ 还原成 Fe₃O₄ 和 Fe，还原过程表现为 Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe 的过渡还原。随着 NH₃ 比率的增加，单位面积还原减重 ΔW 不断增加，还原速率先增加后减小。
- 3) 在 NH₃-N₂ 等离子体还原 Fe₂O₃ 的过程中，参与还原反应的活性粒子为 N₂H₄、H 与 H₂^{*}，还原过程在多种活性物质的协同作用下完成。

参考文献：

[1] CHEN J Z, LIAO W Y, HSIEH W Y, et al. All-vanadium Redox Flow Batteries with Graphite Felt Electrodes Treated by Atmospheric Pressure Plasma Jets[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 894—898.

[2] ZHENG X, CHEN G L, ZHANG Z X, et al. A Two-step Process for Surface Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) Fabrics by Ar/O₂ Plasma-induced Facile Polymerization at Ambient Conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226: 123—129.

[3] HOML T, MATOUŠEK J, MEDVEČKÁ V, et al. Atmospheric Pressure Diffuse Plasma in Ambient Air for

- ITO Surface Cleaning[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18): 7135—7139.
- [4] CHEN Q, TSUCHIYA S, ICHIKI T. Diagnostics of Expanding Mesoplasmas Originated from A Miniaturized Inductively Coupled Plasma and Their Application to Si Etching[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53: 1—4.
- [5] STANCU C, ALEGRE D, IONITA E R, et al. Cleaning of Carbon Materials from Flat Surfaces and Castellated Gaps by an Atmospheric Pressure Plasma Jet[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2016, 103: 38—44.
- [6] CHIU Y F, YEH P W, CHENG I C. Atmospheric-pressure-plasma-jet Sintered Nanoporous AlN/CNT Composites[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 75—80.
- [7] XU L, LIU P, ZHAN R J, et al. Experimental Study and Sterilizing Application of Atmospheric Pressure Plasmas[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 506/507: 400—403.
- [8] DONG X Y, XIU Z L, LI S, et al. Dielectric Barrier Discharge Plasma as a Novel Approach for Improving 1,3-Propanediol Production in *Klebsiella Pneumoniae*[J]. *Biotechnol Lett*, 2010, 32(9): 1245—1250.
- [9] TRAN M H, YANG C S, JEONG H K. Fast and Economical Reduction of Poly (Sodium 4-Styrene Sulfonate) Graphite Oxide Film by Plasma[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 196: 769—774.
- [10] WANG Z, ZHU Y. A Simple Plasma Reduction for Synthesis of Au and Pd Nanoparticles at Room Temperature[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(6): 1060—1063.
- [11] DI L B, ZHANG X L, XU Z J. Preparation of Copper Nanoparticles Using Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure and Its Mechanism[J]. *Plasma Science and Technology*, 2014, 16(1): 41—44.
- [12] TAJIMA S, TSUCHIYA S, MATSUMORI M, et al. High-rate Reduction of Copper Oxide Using Atmospheric-pressure Inductively Coupled Plasma Microjets[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(20): 6773—6777.
- [13] HUET S, BELMONTE T, THIÉBAUT J M, et al. Reduction of TiO_2 Assisted by a Microwave Plasma at Atmospheric Pressure[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 475(1/2): 63—67.
- [14] 张玉文, 丁伟中, 郭曙强, 等. 等离子态氢还原金属氧化物初探[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(2): 317—321.
- ZHANG Yu-wen, DING Wei-zhong, GUO Shu-qiang, et al. Reduction of Metal Oxide in Nonequilibrium Hydrogen Plasma [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(2): 317—321.
- [15] KUSANO Y, LEIPOLD F, FATEEV A, et al. Production of Ammonia-derived Radicals in a Dielectric Barrier Discharge and Their Injection for Denitrification[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(1—4): 846—849.
- [16] BYUN Y, KO K B, CHO M, et al. Effect of Hydrogen Generated by Dielectric Barrier Discharge of NH_3 on Selective Non-catalytic Reduction Process[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(6): 815—818.
- [17] URABE K, HIRAOKA Y, SAKAI O, et al. Hydrazine Generation for the Reduction Process Using Small-scale Plasmas in an Argon/Ammonia Mixed Gas Flow[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2013, 22: 1—4.
- [18] 希枯. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 285.
- HUANG Xi-hu. *Ferrous Metallurgy Theory*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 285.
- [19] 沛, 郭培民, 张殿伟. 低温非平衡条件下氧化铁还原顺序研究[J]. *钢铁*, 2006, 41(8): 12—15.
- ZHAO Pei, GUO Pei-min, ZHANG Dian-wei. Study on Reduction Sequence of Hematite at Low Temperature Non-equilibrium State[J]. *Iron and Steel*, 2006, 41(8): 12—15.
- [20] OZETIČ M, VESEL A, KOVAČ J, et al. Formation and Reduction of Thin Oxide Films on a Stainless Steel Surface upon Subsequent Treatments with Oxygen and Hydrogen Plasma[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 591: 186—193.
- [21] ACK R A. The Preparation, Properties and Reactions of Diimide[J]. *Reviews of Chemical Intermediates*. 1984, 5: 293—323.