

感应等离子体制备高纯致密球形钼粉研究

刘晓平¹, 王快社¹, 胡平¹, 陈强²

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 金堆城钼业集团有限公司, 陕西 西安 710068)

摘要: 利用感应等离子体技术制备出高纯致密球形钼粉, 实现了钼粉的球化、致密化、细化和纯化, 同时研究了感应等离子体功率和原料粉粒度对球化率的影响。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和激光粒度分析仪对球化处理前后粉末的形貌、物相和粒度分布进行测试和分析。结果表明, 形状不规则的原料钼粉, 经等离子体球化处理后得到球形度好、表面光滑、分散性良好、球化率几乎可达 100% 的球形钼粉。球化处理后, 钼粉粒度变细, 且粒度分布更集中。相同工艺条件下, 随着等离子体功率的增加, 钼粉的球化率先增大后降低, 当等离子体功率为 25 kW 时钼粉球化效果最好, 粒度较小的钼粉球化率较高。随着钼粉球化率的提高, 粉末的流动性得到显著改善, 松装密度也得到提高。钼粉末的流动性由 40 s/50 g 提高为 11 s/50 g, 松装密度由 2.3 g/cm³ 提高到 6.1 g/cm³。

关键词: 感应等离子体; 钼粉; 球化; 致密化

中图分类号: TF123.1⁴⁴

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1325-05

近年来, 难熔金属及其化合物的球形粉末的应用越来越广泛^[1-3], 球形钼粉就是其中之一。在热喷涂领域, 由于球形钼粉松装密度大、流动性好, 喷涂得到的涂层更致密、均匀, 因而用它制得的涂层具有更好的耐磨性^[4]。此外, 因球形钼粉的流动性好、松比大, 在粉末冶金工艺中, 用球形钼粉做成的压坯在烧结过程中收缩非常均匀, 收缩量小, 可实现精确的尺寸控制^[5]。

球形钼粉作为热喷涂、粉末冶金工业等行业应用的高新材料, 已引起国内外市场和研究者的密切关注, 投入了大量的人力、物力进行研究与开发。目前, 采用旋转电极法、喷雾造粒法等方法可以制备出球形钼粉, 但他们都存在含氧量偏高, 准球形并且发生粉末颗粒粘连, 粉末粒度偏大并且粒径分布很宽, 而且其制备效率很低, 不适合大规模生产等缺点。国内至今还没有研发出高性能低氧含量球形钼粉。

感应等离子体作为制备超微粉体的气相冷凝法之一, 感应等离子炬提供了一个能量集中、温度较高的反应环境(等离子体中心区温度高达 10 000 °C 以上), 具有产品分散性好、球形度高、反应气氛可控等特点。并且整个制备过程速度快, 可实现连续化生产。目前, 国内外研究机构已经将等离子技术用于制取球形难熔金属和陶瓷粉末^[6-9]。加拿大泰科纳公司在等离子体制粉方面处于世界领先水平, 其研制的感应等离子球化设备可以

实现金属及陶瓷粉体的球化, 其球形度高, 粉体颗粒致密^[10]。日本的研究机构将直流等离子和射频等离子组合, 进行了超细钨粉球化的研究。国内的中科院过程所及中国兵器科学研究院宁波分院等用感应等离子体技术进行了镍粉、钼粉、钛粉及钨粉的球化实验和研究探索^[11, 12], 但等离子体制备球形钼粉的研究^[13]国内外公开报道的较少。

本实验利用感应等离子体装置, 将形状不规则的钼粉颗粒由送粉气体氢气携带进入等离子体炬中, 使之被迅速熔融气化、裂解, 熔融的颗粒在表面张力的作用下形成球形度很高的液滴, 并在极短的时间内在等离子体极大的温度梯度下迅速冷凝, 从而制得了高纯致密球形钼粉, 与此同时研究了工艺参数对最终产品钼粉的影响规律。本方法可以推广到其他难熔金属或陶瓷粉末的球化。

1 实验

图 1 为感应等离子体实验装置示意图。主要包括以下几部分: 等离子体发生器, 用于产生电磁场, 频率为 4 MHz, 额定功率为 100 kW, 内部通有工作气体氩气; 热交换室, 为不锈钢双层结构, 内部通水冷却; 尾气回收系统。

实验所用原料钼粉是由金堆城钼业股份有限公司提供的还原法制备的钼粉, 形状不规则, 存在严重的团聚

收稿日期: 2015-05-14

基金项目: 陕西省重大科技创新项目(S2011zk1087); 陕西省自然科学基金面上项目(2014JM6226); 陕西省教育厅专项项目(2013JK0905)

作者简介: 刘晓平, 女, 1974 年生, 博士生, 讲师, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82202923, E-mail: pliu0158@126.com

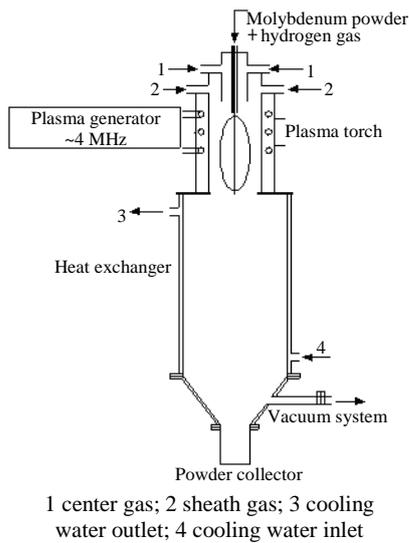


图 1 感应等离子体实验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of induction plasma

现象, 纯度>99.9%, 松比 0.9~1.2 g/cm³。送粉气体和工作气体分别为高纯 H₂ 气和高纯 Ar 气, 纯度均为 99.99%, 由亚泰气体公司提供。

在等离子体工作过程中, 以电离能较低的氩气作中心气, 以保持等离子弧稳定。为防止钼粉在等离子体弧中被氧化, 边气也采用氩气。用氢气作为载气将经过造粒的 Mo 粉原料喷入等离子高温区, 在等离子体高温和高热传导速率下, 固体颗粒迅速气化或表面熔融, 在高温区停留极短时间便迅速进入水冷系统急冷, 新生的钼晶粒或表面熔化的钼颗粒在表面张力作用下自然收缩球化和致密化, 形成致密球形钼粉。实验参数见表 1。

表 1 等离子体制备球形钼粉的实验参数

Table 1 Experimental parameters for preparation of spherical Mo powder by plasma

Parameter	Value
Center gas flow rate (argon)/m ³ h ⁻¹	0.6
Sheath gas flow rate (argon)/m ³ h ⁻¹	0.9
Carrier gas flow rate (hydrogen)/m ³ h ⁻¹	0.5~1.2
Powder feed rate/g min ⁻¹	45~90
Raw molybdenum powder FSSS/μm	40~90
Plasma power/kW	15~40

用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 X 射线衍射仪(XRD)分析粉体物相, 铜靶 K α 辐射。通过 JSM-6700F 高分辨率扫描电子显微镜 (SEM) 对球化前后钼粉形貌进行观察分析, 使用英国马尔文公司 MS2000 激光粒度分析仪对粉体进行粒度分析, 用霍尔流速仪和斯科特容量计分别测定粉体的流速和松装密度。用 SEM 观测试样, 统计出经球化处理后的球形小球所占的百分比, 每个样品随机取样统计 3 次, 取算术平均值作为该样品的球化率。

2 结果及讨论

2.1 原料钼粉的等离子体球化

图 2 示出费氏粒度为 40 μm (图 2a1, 2b1)、70 μm (图 2a2, 2b2) 和 90 μm (图 2a3, 2b3) 不规则形状钼粉感应等离子体球化处理前后的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 钼粉经等离子体球化处理得到球形度高、表面光滑的钼粉(如图 2b1, 2b2, 2b3 所示)。且团聚现象消失, 粉末分散性很好, 球化率几乎可达 100%。

图 3 为费氏粒度为 70 μm 粉体射频等离子体处理前后的激光粒度分布图。图 3a 为原料钼粉的激光粒度分

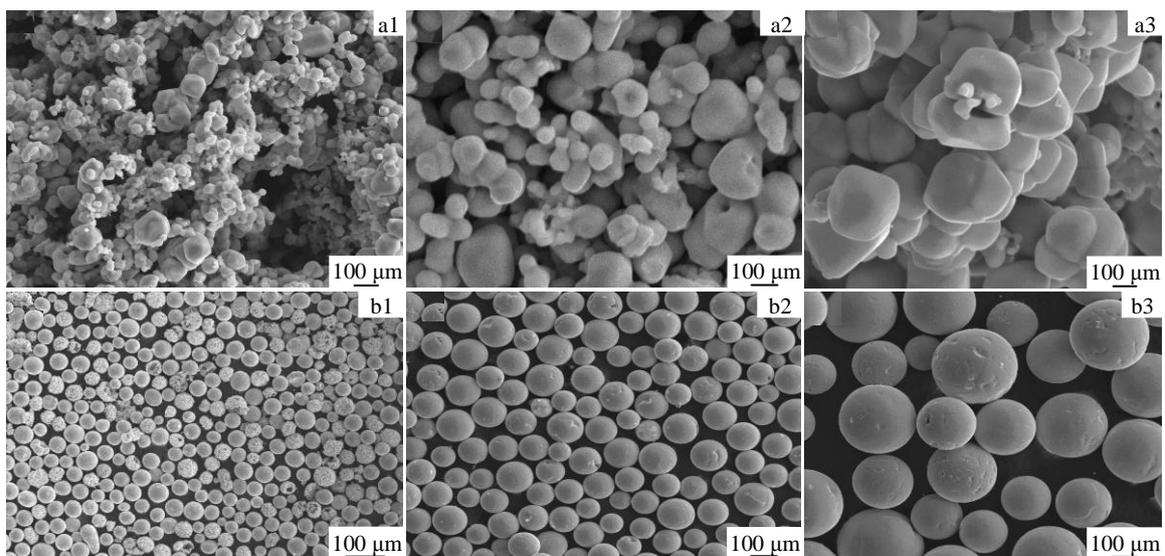


图 2 球化处理前后钼粉的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of molybdenum powder (a) and spherical molybdenum powder (b): (a1, b1) 40 μm, (a2, b2) 70 μm, and (a3, b3) 90 μm

布，可以看出，80%以上钼粉粒度在 55~80 μm 之间，粉体的 $d(0.5)$ 为 70.214 μm ；图 3b 为球化处理后粉体的激光粒度分布，粉体的 $d(0.5)$ 为 63.089 μm ，与原料粉相比，粒度变小，且粒度分布范围变窄。这是因为在钼粉球化过程中，部分细颗粒原料粉在高温区气化、蒸发，使得产品钼粉中细颗粒钼粉数量减少，同时，由小颗粒团聚形成的大颗粒在送粉量适中的球化处理过程中大部分被裂解，收缩形成粒度更小的球形钼粉，从而使粉体粒度分布更集中。实验发现，球化后钼粉中有个别异常长大的大颗粒球形钼粉。这可能是由于送粉量不均匀造成的。在送粉量特别大的瞬间，个别由细粉团聚形成的大颗粒团聚体未来得及充分分散，造成其经过等离子体时整体熔融、球化，形成大颗粒的球形钼粉（如图 4 所示）。

感应等离子处理后的球形钼粉的 XRD 图谱如图 5 所示。由图可知，球化处理后的球形钼粉的晶体结构仍为单一钼相，仍为 (110)、(200)、(211) 和 (220) 的特征衍射峰。图 6 为球形钼粉的 EDS 能谱分析。由图 6 可以看出，球化处理后的球形钼粉中只有金属钼的能谱峰。再次说明在制备球形钼粉过程中，无氧化物及其他杂质介入。这是由于实验中采用氢气作送粉气的同时提供还原气氛，确保了最终产品为高纯金属钼粉。

2.2 等离子体功率和原料粉末粒度对粉体粒度及形貌影响

在感应等离子球化处理过程中，工艺参数尤其是等离子体功率对钼粉球化有重要影响。在相同工艺参数下，不同的等离子体功率，粉末的球化效果不同。图 7 为等

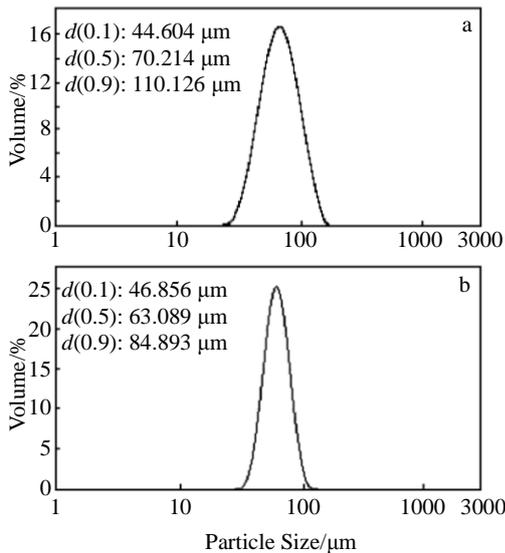


图 3 球化处理前后钼粉的粒度分布

Fig.3 Particle size distribution of molybdenum powder: (a) before spheroidization and (b) after spheroidization

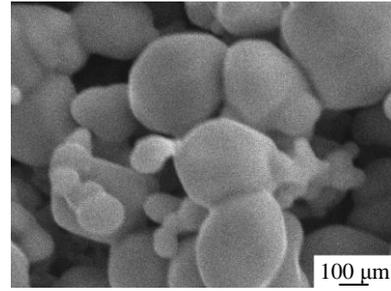


图 4 球形钼粉粘连的 SEM 形貌

Fig.4 SEM image of spherical Mo powder hitting each other

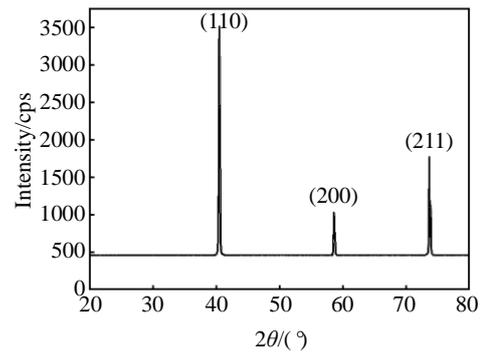


图 5 球形钼粉的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of spherical Mo powder after plasma processing

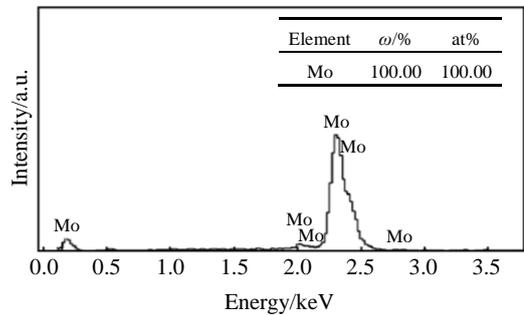


图 6 球形钼粉的能谱分析

Fig.6 EDS analysis of spherical molybdenum powder

离子体功率对粉末球化的影响。由图 7 可知，不同粒度的钼粉，随着等离子体功率的增加，粉末的球化率先增大后减小。因为等离子体功率的增加，主要引起两方面因素的变化：引起等离子体温度升高，特定工艺下等离子体提供的可用能量增加，使等离子体与粉体的能量耦合增强，因而球化率提高；同时使等离子体内物质的流动速度增加，使得原料粉体在等离子区的停留时间减少，耦合作用减弱，再者由于气氛内颗粒运动速度快，使得粒子间相互碰撞粘连的机会也增加，导致球形度降低，粒径增大，因而进一步增加等离子功率，粉体球化率反而再降低。费氏粒度为 70 μm 的原料钼粉在不同等离子

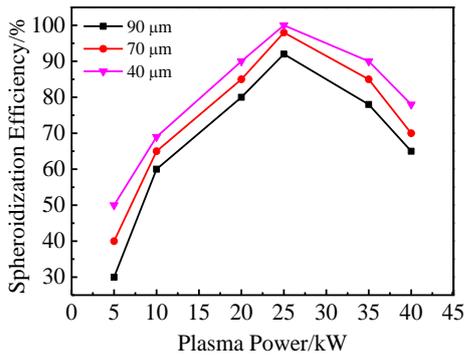


图 7 不同粒度粉末的等离子体功率对粉末球化率的影响

Fig.7 Spheroidization efficiency as a function of plasma power for the powder with different particle sizes

体功率下所得球形粉体的高分辨率 SEM 形貌如图 8 所示。当等离子体功率为 5 kW 时，粉体球化率仅为 40%；当等离子体功率增加到 10 kW 时，粉体球化率为 65%；当功率为 20 kW 时，统计的球化率达到 85%；当功率达到 25 kW 时，球化率可达 98%；当再增大功率时，球化率将降低，功率 35 kW 时，球化率为 85%；功率为 40 kW 时球化率为 70%。在一定的工艺条件下，合理的等离子体功率是保证粉末球化率的重要因素。笔者认为 70 μm 的原料钼粉选择最佳球化功率为 25 kW。

从图 7 还可以看出，当等离子体功率一定时，球化率随粉末的粒度增加而降低。因为当粉末粒度较小时，比表面积较大，当它们经过等离子体时能更充分地吸收热量，有利于粉末的球化。一般来说，粉末粒度越小，

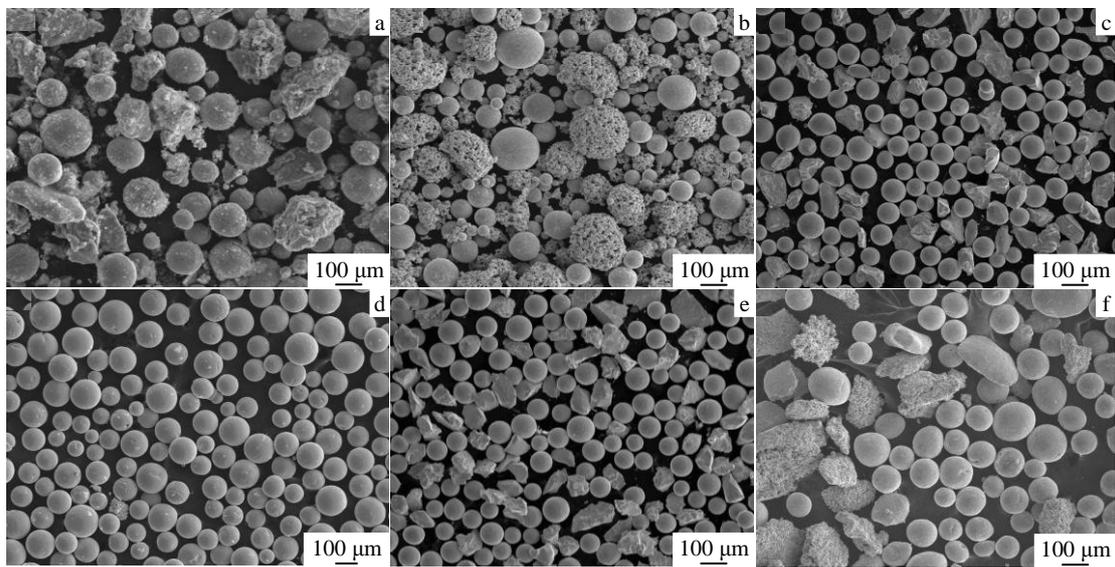


图 8 不同等离子体功率下制备的球形钼粉的 SEM 形貌

Fig.8 SEM images of spherical Mo powder at different plasma power: (a) 5 kW, (b) 10 kW, (c) 20 kW, (d) 25 kW, (e) 35 kW, and (f) 40 kW

其熔点也越低，吸收同样的能量更容易球化。因此，在系统一定的工艺条件下，较小粒度的粉末球化率更高。

2.3 球化前后钼粉的松装密度和流动性

图 9 显示了费氏粒度为 70 μm 的钼粉球化率对粉末流动性和松装密度的影响。由图可知，随着钼粉球化率的提高，粉末流动性在很大程度上得到改善，松装密度也得到提高。当钼粉的球化率从 0% 增加到 98% 时，粉末的松装密度由原料粉末的 2.3 g/cm³ 增加到 6.1 g/cm³，粉末流动性由 40 s/50 g 提高到 11 s/50 g。

粉末颗粒的形貌是影响其松装密度的主要因素。球形度好的颗粒堆积时接触面小，架桥现象减弱，粒子之间的空隙减少，有利于堆积密度的提高。粉末球形度越好，其松装密度越大。因此，球形钼粉具有较高的松装密度。粉末的流动性与其形貌和粒度直接相关。粉末的形貌越光

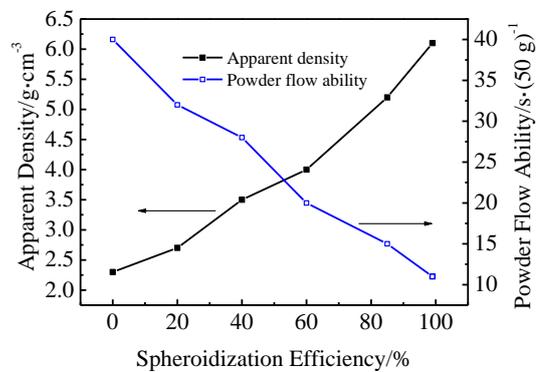


图 9 球化率对粉末松装密度和流动性的影响

Fig.9 Apparent density and powder flow ability as a function of spheroidization efficiency

滑、越规则, 粉末接触面积越小, 相互间的摩擦力越低, 粉末的流动性越高。球化处理后, 钼粉形状变为规则的球形, 利于粉末流动性的改善和松装密度的提高。

3 结 论

1) 通过感应等离子体球化处理可以制备出高纯度致密球形钼粉。球形钼粉球形度好、表面光滑, 球化率几乎可达 100%。球化处理后, 钼粉粒度变细, 且粒度分布更加集中。

2) 等离子体功率是影响粉末球化率的重要因素。在相同工艺参数下, 随着等离子体功率的增加, 钼粉的球化率先增大再降低。当等离子体功率为 25 kW 时钼粉球化效果最好。粒度较小的钼粉的球化率较高。

3) 随着钼粉的球化率提高, 粉末的流动性得到改善, 松装密度提高。钼粉末的流动性由 40 s/50 g 提高为 11 s/50 g, 松装密度由 2.3 g/cm³ 提高到 6.1 g/cm³。

参考文献 References

- [1] Jiang X L, Boulos M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(1): 13
- [2] Jiang X L, Boulos M. *Plasma Science and Technology*[J], 2003, 5(4): 1895
- [3] Bai L Y, Fan J M, Hu P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1-2): 563

- [4] Jiang X L. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2001, 11(6): 811
- [5] Zhang Jiuxing(张久兴), Liu Kegao(刘科高), Wang Jinshu (王金淑) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(5): 796
- [6] Zhang H B, Bai L Y, Hu P *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 33
- [7] Ryu T, Sohn H, Kim Y. *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2010, 12(8): 2851
- [8] Ryu T, Sohn H, Hwang KyuSup *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(1): 149
- [9] Kumar S, Selvarajan V, Padmanabhan P *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2006, 176(1-3): 87
- [10] Boulos M. *Metal Powder Report*[J], 2004, 59(5): 16
- [11] Sheng Yanwei(盛艳伟), Guo Zhimeng (郭志猛), Hao Junjie(郝俊杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1291
- [12] Sheng Yanwei(盛艳伟), Hao Junjie(郝俊杰), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 2033
- [13] Zhao Hongyan(赵鸿雁), Feng Jianzhong(冯建中), Huang Wei (黄伟) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2013, 36(1): 99

Preparation of Dense Spherical Molybdenum Powder with High Purity via Induction Plasma

Liu Xiaoping¹, Wang Kuaishe¹, Hu Ping¹, Chen Qiang²

(1. Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Jinduicheng Molybdenum CO. Ltd, Xi'an 710068, China)

Abstract: Using induction plasma, dense spherical molybdenum powder with high purity was prepared. Spheroidization, densification, refinement and purification of the molybdenum powder were realized. The effects of the plasma power and particle size of raw molybdenum powder on spheroidization efficiency of products were studied. The phase composition, morphologies and particle size distributions of the powder before and after spheroidization were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and laser micron sizer (LMS). The results show that the spherical molybdenum powder can be obtained from irregular powder after induction plasma spheroidization. The powder presents smooth surface and good disparity, and the spheroidization efficiency is almost 100%. After plasma treatment, the particle size becomes finer and its distribution is more concentrated. Under otherwise identical conditions, spheroidization efficiency increases firstly and then decreases with the increasing of plasma power. When the plasma power is 25 kW, the effects of spheroidization is best. The smaller the particle size, the higher the spheroidization efficiency. With the increasing of spheroidization efficiency, the powder flow ability and apparent density have been significantly improved. The molybdenum powder flow ability is improved from 40 s/50 g to 11 s/50 g, and the apparent density from 2.3 g/cm³ to 6.1 g/cm³.

Key words: induction plasma; molybdenum powder; spheroidization; densification

Corresponding author: Liu Xiaoping, Candidate for Ph. D., Lecturer, School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202923, E-mail: pliu0158@126.com