

钨粉的球化及前驱体钨粉注入对等离子温度的影响

陈伦江^{1,2}, 陈文波³, 刘川东², 童洪辉², 赵青¹

(1. 电子科技大学, 四川 成都 610054)

(2. 核工业西南物理研究院, 四川 成都 610041)

(3. 南华大学, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 对前驱体粉体颗粒注入到等离子中的等离子温度变化情况进行研究可为优化粉体球化工艺提供参考。采用单一因素法研究了钨(W)粉注入前后不同功率及不同位置等离子射流发射光强及温度的变化规律,并对粒度 $D_{50}=20\pm 5\ \mu\text{m}$ 的W粉进行了球形化处理及性能表征。结果表明:W粉颗粒的注入使等离子发射光强、温度均下降;随着功率增加,W粉注入对等离子温度的影响效应减弱;当 $P=56\ \text{kW}$ 时,球化率与卫星率分别约为95%和21%,粉体的流动性及密度均明显改善。

关键词: 射频热等离子; 发射光谱; 等离子温度; 球形钨粉

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3221-06

钨因其具有高热导率、高熔点等优点,被认为是磁约束聚变装置中面向等离子最具前景的材料^[1]。近年来,随着增材制造(3D打印)技术的发展,对球形钨粉的需求量也在与日剧增^[2]。对于金属3D打印而言,原料粉体的性能是制约最终零部件性能的关键因素之一,粉体的形状及粒度分布直接关系到成型效率与成型精度等^[3]。由于球形钨粉具有良好的流动性及松比大,它可以在3D打印成型过程中被均匀地送入到熔池,是金属增材制造的理想原材料。此外,用它作为原料在3D打印或粉末冶金成型过程中收缩量小且非常均匀,从而极大地提升成品的性能。

目前,采用电弧喷枪、微波单膜腔及气相沉积等方法可制备出球形钨粉,但这些技术普遍存在球化率低、工艺复杂、粒度调控难等缺点^[2]。虽然射频(RF)热等离子球化钨粉技术现阶段发展尚不成熟,部分粉末存在表面光洁度差及球形度低等问题,它们均与颗粒在等离子中的滞留时间及等离子温度有关,但由该法制备的球形钨粉纯度高、粒度分布均匀,因此,它将是未来制备高品质球形钨粉的主要发展技术之一。射频热等离子球化法是利用其高温(中心温度10000℃以上)优势,钨粉注入到高温区域后因与等离子之间发生对流、热传导等多种换热方式而熔融,融化后的钨液滴在极高的温度梯度和表面张力共同作用下迅

速固化形成球形钨粉。在此过程中,等离子温度及其梯度的控制对钨粉的形状及粒度控制是非常关键的。为此,开展钨粉注入后等离子温度变化的实验研究对提升球形钨粉性能是十分有意义的。

Colombo等人^[4]通过三维计算研究了工况的不同对氧化铝、钨及镍粉的动力学行为的影响效应,分析了射频热等离子流场分布情况及钨粉颗粒等在等离子中的加热历程;Boulos研究小组^[5]对粒度为60 μm 的钨和钨粉颗粒进行了球形化处理,计算了它们完全熔融分别需要从等离子中吸收 $1.06\times 10^{-3}\ \text{J}$ 和 $1.41\times 10^{-3}\ \text{J}$ 的能量,同时发现有相当一部分颗粒并未发生球化;He等人^[6]采用数值计算的方式研究了不同粒度的钨粉在射频热等离子中的运动轨迹及等离子流场分布特性;盛艳伟等人^[7]研究了粉末粒度及加料速率对粉末球化率的影响,发现钨粉在等离子球化过程中存在粘连的问题。随后,又有多个研究组利用射频热等离子对球形钨粉的制备及其应用开展了大量的实验研究^[8-12]。上述研究均是从理论上研究了等离子流场分布、颗粒在等离子中的行为及球形化处理实验,且未通过实验诊断的方式来研究钨粉注入前后对等离子温度的影响效应。

因此,本实验以自行研制的射频等离子球化装置作为研究对象,采用光谱诊断法研究了不同轴向位置及不同输入功率的情况下钨粉注入前后对等离子温度

收稿日期: 2018-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(11805058, 11535003); 四川省青年科技创新研究团队专项计划(2016TD0015)

作者简介: 陈伦江,男,1985年生,博士,助理研究员,电子科技大学信息地学研究中心,四川成都610054,电话:028-82820903, E-mail: lunjiangchen@163.com

的影响效应，并根据研究结果进行了钨粉球化处理及分析表征，其研究结果可为粉体的球形化处理提供实验参考。

1 实验

采用自行研制的额定功率为 100 kW 的射频热等离子球化装置作为研究对象，如图 1 所示，主要包括：射频电源及等离子发生器，频率 f 为 3 ± 0.5 MHz，用于激励电磁场将通入至发生器内的工质氩气电离产生射流；球化反应室，为双层不锈钢结构，夹层内通水冷却；尾气排放系统；PF-400 系列振动式送粉器；光谱诊断采用荷兰爱万提斯公司生产的 AvaSpec-ULS2048-USB2 八通道光纤光谱仪，其波长范围 200~1100 nm，分辨率为 0.1 nm。

采用厦门钨业股份有限公司所提供的钨粉作为原料，如图 5a 所示，其粒度 $D_{50}=20 \pm 5 \mu\text{m}$ ，粉体形状为角形或多边形，颗粒之间存在相互勾连的现象，钨粉的物理性质见表 1。粉末载气及工质气体均采用高纯 Ar 气体，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

当等离子达到局部热力学 (LTE) 平衡时，Ar 原子各个能级的原子数服从 Boltzmann 定律，即^[13]：

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} e^{-\frac{E_m - E_n}{kT_{exc}}} \quad (1)$$

式 (1) 中： k 、 T_{exc} 分别表示 Boltzmann 常数和激发温度； N_m 、 N_n 分别为能级 E_m 、 E_n 的原子数； g_m 、 g_n 分别为能级 E_m 、 E_n 的统计权重。

当从高能级 E_m 向低能级 E_n 跃迁的过程中，对外界所产生的发射谱线强度为^[14,15]：

$$I_{mn} = N_0 \frac{g_m}{g_0} A_{mn} h\nu_{mn} \exp(-E_m / kT_{exc}) \quad (2)$$

式 (2) 中： I_{mn} 、 ν_{mn} 分别为发射谱线强度和频率， N_0 、 g_0 分别为处于基态的粒子数和统计权重； h 为普朗克常数； A_{mn} 为能级之间的跃迁几率。

用振子强度 f 和波长 λ 分别代替跃迁几率 A 和频率，并取对数，整理后得^[16]：

$$\lg(I\lambda^3 / gf) = -5040E / T_{exc} + C \quad (3)$$

式 (3) 中， C 为常数。以 $\lg(I\lambda^3 / gf)$ 为纵坐标、 E 为横坐标作 Boltzmann 曲线，所得的斜率为 $-5040/T_{exc}$ ，由此便可求得 T_{exc} 。对于处于 LTE 状态的热等离子而言，

等离子温度 \approx 激发温度 \approx 重离子温度。

当稳定的等离子射流建立时，采用光谱仪分别测量钨粉颗粒注入前后等离子发射光强，其探头位置距发生器底部的轴向距离分别为 $Z=60, 80, 100, 120, 150$ mm，再根据测量结果选取多条 Ar 特征谱线进行分析。具体选取 Ar 特征谱线及参数如表 2 所示。

采用扫描电子显微镜 (SEM)、霍尔流速计分别对钨粉球化前后的形貌、流动性及密度进行分析表征。等离子光谱强度测量时，对同一工况下分别测量 9 次，取算术平均后再作 Boltzmann 分析。球化率及卫星率的计算采用随机抽样的统计学方法，即一次随机抽样过程中球形及卫星颗粒占总颗粒数的比例。

2 结果与讨论

2.1 钨粉的注入对等离子射流特性的影响效应

对于粉体球化，等离子温度的分布及大小是非常重要的一个特征量。在等离子球化粉体过程中，粉体颗粒的注入会对等离子温度产生影响，同时，等离子温度又会直接影响颗粒的熔融程度。因此，首先研究钨粉颗粒注入前后等离子发射光强的变化规律，计算分析了等离子温度在不同位置及不同功率下的分布情况，如图 2~图 4 所示。

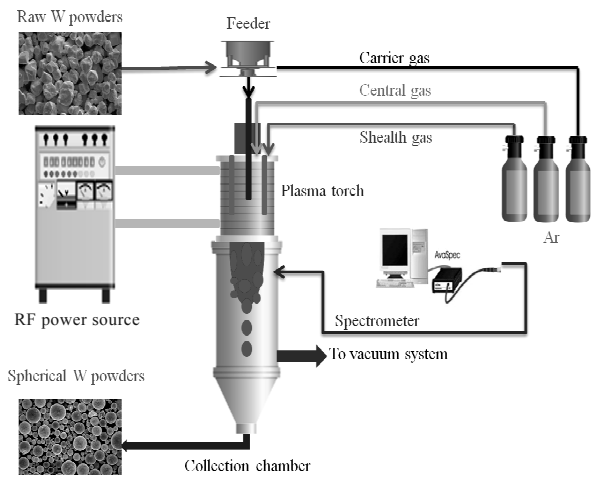


图 1 射频热等离子射流特性诊断示意图

Fig.1 Schematic diagram for the diagnosis of RF thermal plasma jets

表 1 钨粉颗粒的物理性能

Table 1 Physical properties of tungsten powders

Density, $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Melting point, $T_m / ^\circ\text{C}$	Boiling point, $T_b / ^\circ\text{C}$	Melting latent heat, $\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Sublimation heat, $r / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Thermal conductivity, $\kappa / \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
19.35	3410	5927	40.13	847.8	180

表 2 选取的 Ar 特征谱线及其参数

λ/nm	$A_{mn}/\times 10^7 \text{ s}^{-1}$	E_m/eV	g	Ref.
460.950	7.89	21.14	8	NIST
473.583	5.80	19.26	4	NIST
476.493	6.40	19.87	4	NIST
484.788	8.49	19.31	2	NIST
487.993	8.23	19.68	6	NIST
500.920	1.51	19.22	6	NIST

NIST: National Institute of Standards and Technology

钨粉颗粒注入前后 Ar 气射频等离子体的发射光强的变化趋势如图 2 所示。从图 2 可以看出，实验测得了多条 Ar 特征谱线，当钨粉颗粒注入到等离子后，等离子中的活性粒子同钨原子相比质量较轻，与钨原子之间发生非弹性碰撞时湮灭而损失能量，在能级跃迁过程中对外所辐射的能量减小，导致 Ar 特征谱线的强度呈现明显减弱的趋势。

由式 (3) 及表 2 所列出的参数计算求出距等离子炬出口不同轴向位置处的等离子温度，如图 3 所示。由图 3 可知，钨粉颗粒注入前，等离子温度随着轴向距离的增大，先是明显地下降，当 $Z \approx 80 \text{ mm}$ 时，等离子温度开始迅速下降。在等离子炬出口处，射流与周围的空气发生强烈的卷吸和热交换作用，导致等离子温度快速的下降。而当 $Z \geq 120 \text{ mm}$ 时，等离子射流与周围空气充分卷吸，并逐渐发展为紊流状态，等离子温度出现陡降。

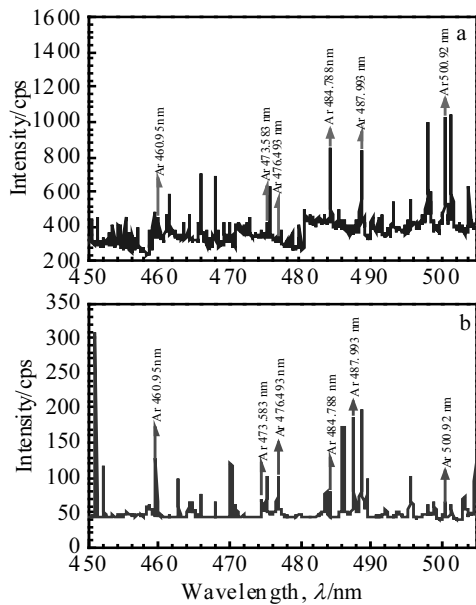


图 2 钨粉颗粒注入前后等离子发射光强的变化
Fig.2 Change of plasma emission intensity before (a) and after (b) tungsten power injection

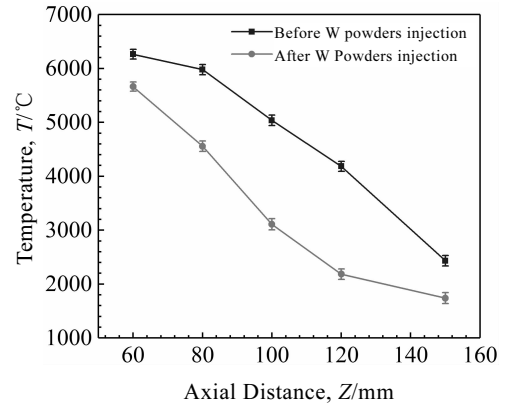


图 3 钨粉颗粒注入对等离子温度的影响
Fig.3 Effect of tungsten power injection on plasma temperature

当钨粉颗粒注入到等离子后，颗粒通过热传导、对流换热等方式从等离子中吸收热量而发生融化，致使等离子温度迅速下降。当 $Z \geq 90 \text{ mm}$ 时，球形度较高的熔融钨液滴开始进入淬冷阶段，之后在表面张力的作用下迅速固化形成球形钨粉。

射频功率是影响等离子温度及钨粉球化效果的一个重要工艺参数。在其它工况固定不变的情况下，射频功率的变化范围为 25~70 kW 时，钨粉颗粒注入前后等离子温度的计算结果由图 4 给出。结果表明，当射频功率升高时，钨粉颗粒注入前后等离子温度均呈现上升趋势；在射频功率较低时，钨粉颗粒的注入对等离子温度的影响较为显著。随着功率的提升，其影响效应逐渐减弱。钨粉颗粒注入前，射频功率的提升对等离子温度的影响效应不明显，其变化范围在 900 °C 左右；当钨粉颗粒注入后，因钨粉颗粒吸收等离子体的能量发生熔融行为而形成球形度较高的液滴，导致

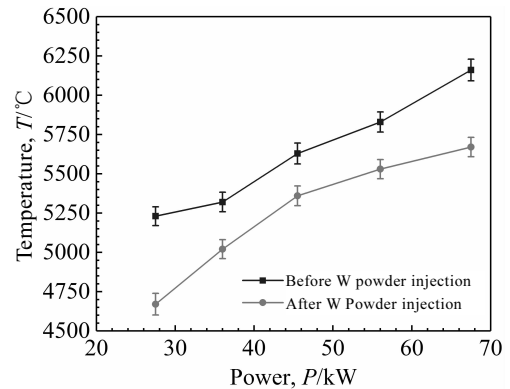


图 4 不同射频功率下钨粉注入前后等离子温度的变化
Fig.4 Change of plasma temperature before and after tungsten power injection under different RF power

对等离子温度的影响效应十分明显。而当射频功率升至 67.5 kW 时, $Z=60$ mm 处的等离子最高温度达到了 6160 °C; 当 $Z<60$ mm 时, 在较长的滞留时间内等离子完全可以将注入的钨粉加热熔融甚至可以将粒度较小的钨粉完全蒸发。因此, 射频功率的提升将有助于粉体在球化过程中的充分吸热, 同时对提升球形钨粉的性能也是有益的。

2.2 钨粉的等离子球化实验

射频等离子球化处理前后钨粉的 SEM 照片如图 5 所示。从图 5 中可看出, 经射频等离子球化处理后的绝大部分钨粉被球形化, 球化率大于 90%, 具有较高的球形度和分散性, 长径比接近 1:1 (如图 5b~5d 所示)。

研究发现, 经球化处理后的部分球形钨粉颗粒表面存在细小颗粒的粘附现象 (称之为“卫星球或卫星颗粒”), 如图 6 所示。由前述的研究结果可知, 等离子温度较高, 远超过了钨的沸点。原料中粒度较细的钨粉颗粒在等离子高温区域的熔融过程中完全可能被蒸发而气化, 处于气态的钨在淬冷、固化成型的再结晶过程中极易形成亚微米或纳米级的钨颗粒; 粉体颗粒的粒度越细, 颗粒之间的库仑静电力则越强, 卫星颗粒的形成几率越大。而在等离子球化过程中, 液滴固化成球形的过程是粘度和表面张力共同作用的结果。随着钨粉颗粒在等离子中充分加热, 温度的升高导致其表面张力和粘度均减小, 弱化了球化效果。钨液滴受到等离子中工质气体的冲刷及重力等外界因素的作用而发生形变导致卫星颗粒的形成。此外, 小颗

粒的凝固速度与加速度都较大, 若与未凝固的大颗粒碰撞, 可能会导致包裹、粘附和焊接等形态。当钨液滴固化时间过长时, 它们之间发生碰撞的几率增大而形成卫星颗粒。

2.3 球形钨粉的性能分析

钨粉在不同功率下经等离子球化处理后的粉体的球化率及卫星率如图 7 所示。从图 7 可以看出, 在射频功率较低时, 钨粉的球化率和卫星率均较低。随着功率的提升, 球化率及卫星率均呈现增大的趋势。当 $P=56$ kW 时, 钨粉的球化率达到最大值约为 95%, 卫星率约为 21%。射频功率的增加使耦合到等离子中的能量就增多, 从而等离子温度上升, 且钨粉具有较高的热导率, 可以充分快速地吸收等离子能量, 同时, 较细的颗粒发生气化的几率增加而加剧卫星颗粒的形成。因此, 合适的功率对提升球形粉的整体性能是非常关键的。

密度及流动性是表征粉体性能的重要指标, 而粉体的球化率对球形钨粉性能的影响效应如图 8 所示。由图可知, 粉体的流动性、松装及振实密度随球化率的增加均明显地提升。当球化率达到 95% 时, 粉体的流动性为 5.96 s/50 g, 振实及松装密度则分别为 13.87 和 11.76 g/cm³。粉体的性能与颗粒表面形貌是直接相关的, 当颗粒为表面光滑的球形粉末时, 因摩擦系数低而具有良好的流动性; 粉体堆积时颗粒之间的间隙小而具有较高的堆积密度。因此, 粉体的球形化处理是提升粉体整体性能的有效方法。

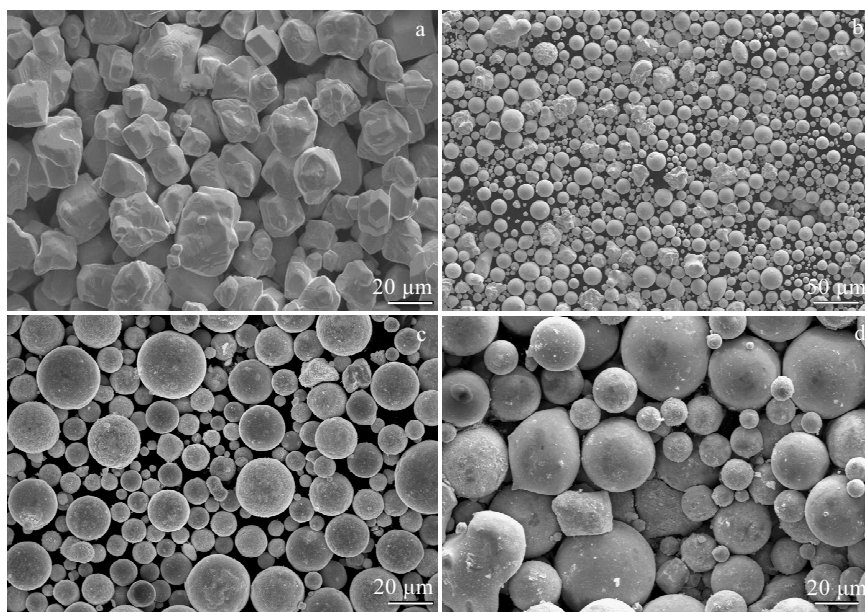


图 5 钨粉等离子球化前后 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the powder: (a) raw tungsten powders and (b-d) spherical tungsten powders

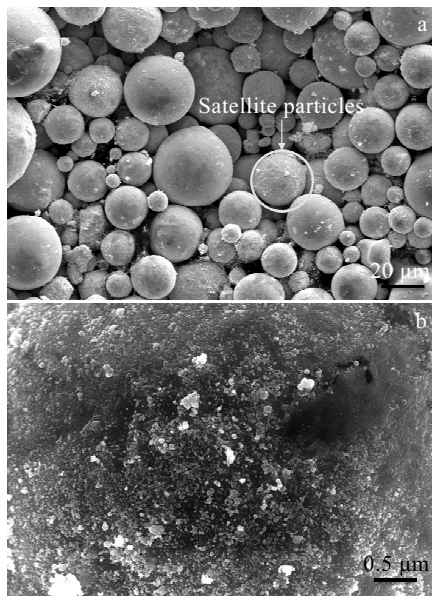


图 6 球形钨粉表面卫星颗粒 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the surface of spherical W powders: (a) satellite particles and (b) surface morphology of spherical particles

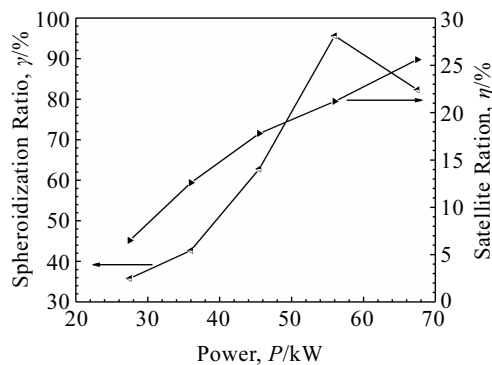


图 7 射频功率对粉末球化率及卫星率的影响

Fig.7 Spheroidization and satellite ratio as functions of RF power

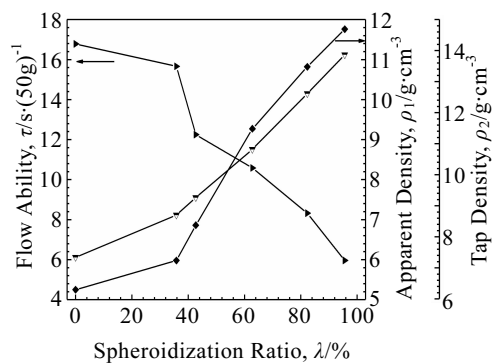


图 8 球化率对钨粉的流动及密度的影响

Fig.8 Flowability and density of tungsten with different spheroidization ratios

3 结 论

1) 钨粉的注入致使等离子发射光强、温度均下降, 当射频功率升高时, 钨粉颗粒注入前后等离子温度均呈现上升趋势; 随着功率的提升, 钨粉颗粒的注入对等离子温度的影响逐渐减弱。

2) 钨粉的球化率和卫星率均随射频功率的增加而增大, 且当 $P=56\text{ kW}$ 时, 其球化率最高, 球化率与卫星率分别约为 95% 和 21%。

3) 球化后的钨粉性能均明显改善, 球形钨粉的流动性、振实及松装密度分别达到了 $5.96\text{ s}/50\text{ g}$ 、 $13.87\text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $11.76\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

致 谢: 感谢厦门钨业股份有限公司的王威博士为本实验提供的原料钨粉及其扫描电镜图。

参考文献 References

- [1] Chong Fali(种法力), Chen Junling(陈俊凌), Zheng Xuebin(郑学斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1765
- [2] Liu Wensheng(刘文胜), Zou Haiping(邹海平), Yang Li(杨立). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2011, 28(4): 261
- [3] Le Guomin(乐国敏), Li Qiang(李强), Dong Xianfeng(董鲜峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1162
- [4] Bernardi D, Colombo V, Ghedini E et al. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular and Optical Physics*[J], 2004, 28(3): 423
- [5] Jiang Xianliang, Boulos M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(1): 13
- [6] He Jiaping, Bai Liuyang, Jin Hucheng et al. *Powder Technology*[J], 2016, 302(11): 288
- [7] 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
- [8] Qiu Zhentao(邱振涛), Hu Ke(胡可), Han Cuiliu(韩翠柳) et al. *Rare Metal and Cemented Carbide*(稀有金属和硬质合金)[J], 2017, 45(4): 21
- [9] Li Baoqiang, Sun Zhiqiang, Jin Huacheng et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 59: 105
- [10] Zi Xuhui, Chen Chao, Wang Xiaojun et al. *Materials Science and Technology*[J], 2018, 34(6): 735
- [11] Wang Linzhi, Wu Jiaojiao, Zhang Daijun. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 67: 90

- [12] Han Chulwoong, Na Hyunwoong, Kim Yonghwan *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 53: 7
- [13] Li Qian(李倩), Xu Songning(徐送宁), Ning Ribo(宁日波). *Journal of Shenyang Ligong University*(沈阳理工大学学报)[J], 2011, 30(1): 45
- [14] Zhang N, Sun F, Zhu L *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology* [J], 2011, 20(6): 1321
- [15] Semenov S, Cetegen B. *Journal of Thermal Spray Technology* [J], 2001, 10(2): 326
- [16] Wu Rong(吴蓉), Li Yan(李燕), Zhu Shunguan(朱顺官) *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2008, 28(4): 731

Spheroidization of Tungsten Powders and the Effects of Precursor W Powder Injection on Plasma Temperature

Chen Lunjiang^{1,2}, Chen Wenbo³, Liu Chuandong², Tong Honghui², Zhao Qing¹

(1. University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(2. Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China)

(3. University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: An experimental investigation on the plasma temperature after the precursor powder injection can provide a reference for the process optimization of plasma spheroidization. The effect of tungsten powder injection on the emission intensity and plasma temperature was investigated at different positions and RF power with a single factor method, and the tungsten powder with the particle size of $D_{50}=20\pm 5\ \mu\text{m}$ was spheroidized by the plasma. The results show that the emission intensity and temperature of plasma jets both decrease after tungsten powder injection. The effect of W powder injection on the plasma temperature is weakened with the increase of RF power, and the spheroidization and satellite ratio are about 95% and 21% when $P=56\ \text{kW}$, respectively. The flow ability and density of powder significantly improve after plasma spheroidization.

Key words: RF thermal plasma; emission spectrum; plasma temperature; spherical W powders

Corresponding author: Chen Lunjiang, Ph. D., Assistant Researcher, Center for Information Geoscience, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China, Tel: 0086-28-82820903, E-mail: lunjiangchen@163.com