

感应等离子体球化法制备球形金属粉体的研究进展

张庆磊, 郝振华, 李 静, 宋建勋, 朱锦鹏, 车玉思, 舒永春, 何季麟

(郑州大学, 河南 郑州 450001)

摘 要: 原料粉体的质量已经成为制约金属 3D 打印发展的瓶颈因素。感应等离子体球化法制备所得的金属粉体具有球化率高、球形度高、杂质含量低和粒径可控等优点, 是当前最有希望实现 3D 打印用高性能球形金属粉体大规模工业化生产的技术。本文阐述了感应等离子体球化技术的工作原理、发展历程和技术特点, 着重介绍了利用该技术制备钨、钼、钛等金属球形粉体的研究现状, 在此基础上探讨了感应等离子体球化技术亟待解决的难点问题以及未来的发展趋势。

关键词: 球形粉体; 感应等离子体球化; 钨粉; 钛粉; 3D 打印

中图分类号: TF123.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2895-09

球形度高、流动性好、松装密度高并且杂质含量低的高性能球形金属粉体是 3D 打印、注射成型以及大气等离子喷涂等技术的关键性原料^[1-4]。近年来 3D 打印技术的快速发展更是对其所使用的原料粉体性能提出了更高的要求, 然而目前国内还尚未实现高性能球形金属粉体的大规模工业化生产, 缺乏高性能球形金属粉体原料已经成为制约我国 3D 打印技术发展的瓶颈。

目前, 球形金属粉体制备技术主要有惰性气体雾化法、等离子旋转电极法以及感应等离子体球化法等^[5-7]。其中惰性气体雾化法和等离子旋转电极法都存在一些难以克服的工艺缺陷, 惰性气体雾化法制得的粉末粒度分布宽、杂质含量较高并且存在卫星颗粒和空心颗粒, 而等离子旋转电极法的细粉收得率低且成本较高。感应等离子体球化^[8]具有温度高、热焓高并且气氛可控等特点, 其制备所得的球形粉末球形度高、杂质含量低且粒度分布窄, 尤其适用于高熔点金属球形粉体的制备, 是目前最具潜力实现大规模工业化生产高性能球形金属粉体材料的制备技术。

1 感应等离子体球化技术的原理及发展历程

1.1 感应等离子体球化原理

图 1 所示为典型的感应等离子体球化装置示意图。粉体的感应等离子体球化过程如下: 首先将球化系统抽真空后建立稳定的感应等离子体炬, 然后由载气通过送粉装置将原料粉体送入感应等离子体炬中, 粉体颗

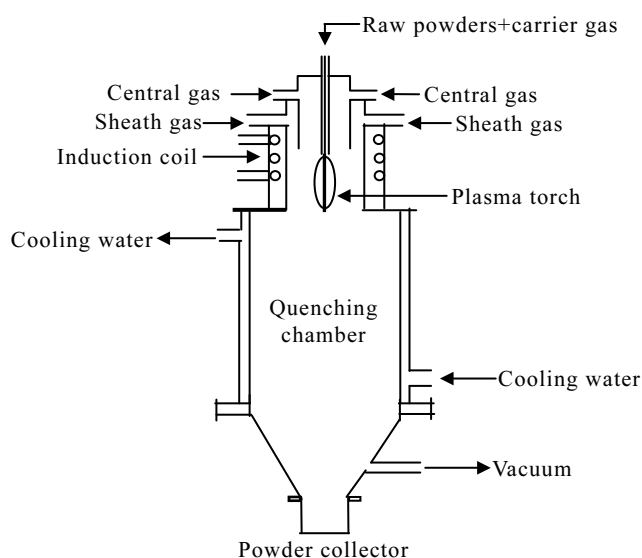


图 1 感应等离子体球化系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of induction plasma spheroidization system

粒穿过等离子体炬高温区域时在辐射、对流、传导等机制作用下迅速吸热熔融, 并在表面张力作用下形成球形液滴, 接下来球形液滴离开等离子体炬后进入热交换室中冷却凝固形成球形粉体, 最终球形粉落入球化装置底部的收集装置中。球化过程中边气主要起保护作用, 中心气被用作电离产生感应等离子体, 边气、中心气和载气的种类均可以根据实际需要调整。

收稿日期: 2019-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(51804277); 郑州市协同创新重大专项(XKZDJC201903)

作者简介: 张庆磊, 男, 1994 年生, 硕士, 郑州大学河南省资源与材料工业技术研究院, 河南 郑州 450001, E-mail: zhangqinglei786@163.com

1.2 感应等离子球化技术发展历程

1961 年麻省理工的 Reed^[9]首次报道了在常压下产生稳定感应耦合等离子体的方法和装置,并指出其在材料领域的巨大应用潜力。随后英国原子能研究所的 Hedger^[10]就在其基础上用感应等离子技术对钨、钼、铬等金属粉末进行球化,尽管当时收粉率仅有 50%~70%,但其指出通过改变工艺参数有望提高收粉率。在此后的数十年中,不断有学者开展利用感应等离子技术球化金属粉体的研究。目前,加拿大的 Tekna 公司开发的射频感应等离子体球化系统在上处于较为领先的地位^[11],已经成功实现了 Ti6Al4V、W、Mo、Ta、Ti、Ni 等金属粉体的球化,国内则是北京科技大学率先研制出水冷射频等离子体粉体处理系统^[12]。目前利用感应等离子球化技术制备球形金属粉体材料的研究主要集中在钨、钼、钽及其合金,关于其它金属粉体的球化研究则相对较少。

2 不规则金属粉体的感应等离子球化

目前,采用市售的不规则金属粉体进行球化制备球形金属粉体是感应等离子球化技术最常见的做法,研究较多的材料主要有钨、钼、钽及其合金等。

2.1 钨粉

金属钨的高熔点、高密度及耐腐蚀等特点使得钨制品广泛应用于航空航天、电子器件等领域^[13-15]。球形钨粉在多孔钨材料制备和热喷涂等领域都有重要应用价值,如球形钨粉制备的熔渗用多孔钨骨架空隙均匀相连且可控,进而可以提高钨铜复合材料和钨钨阴极的性能^[16,17]。感应等离子体技术温度高的特点特别适用于高熔点的钨的球化,因而钨是感应等离子球化研究最多的材料。

盛艳伟等^[15]、Jiang 等^[18]、侯玉柏等^[19]、古忠涛等^[20,21]、刘晓平等^[22]、Wang 等^[23]以及 Zhu 等^[24]先后利用射频感应等离子球化技术以不规则钨粉为原料制备了球形钨粉。如图 2 所示,球化后粉体的流动性、松装密度和振实密度均随粉体球化率的提高而明显改善,粉体材料的综合性能得到显著提升。其中侯玉柏等^[19]重点研究了功率对于球化的影响,结果表明当功率较低时等离子体温度不足以使所有钨粉颗粒球化,而功率过高则钨粉氧化和烧损都非常严重,球化后粉体的 XRD 图谱出现 $\text{WO}_{1.09}$ 的衍射峰,粉体氧含量增加至 0.31%。Wang 等^[23]的研究则表明钨粉球化前后氧含量基本一致。古忠涛等^[20,21]研究了加料速率、载气流量以及原始粒度分布等工艺参数对球化效果的影响,结果表明钨粉的球化率随着加料速率和载气流量的增加而降低,且粒度分布均匀的原始粉体在进行球

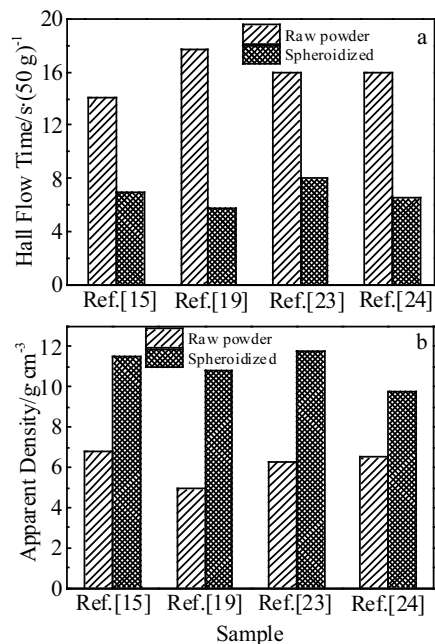


图 2 不规则钨粉球化前后的流动性和松装密度

Fig.2 Hall flow time (a) and apparent density (b) of irregular tungsten powder before and after spheroidization^[15,19,23,24]

化后得到的球形粉粒度分布也较为均匀。Zhu 等^[24]采用 DPV-2000 等离子检测装置对球化过程中钨粉的温度、送粉速度和粒度分布进行了测量,重点研究了钨粉颗粒球化过程的熔化、凝固和生长行为,并指出颗粒粘结是导致钨粉颗粒生长的主要因素。

球化过程中加入一定量的氢气对钨粉的粒度有着显著的影响,Jiang^[18]等在氩气边气中加入氢气进行钨粉的球化,并在此条件下观察到了超细颗粒球形钨粉的形成;刘晓平等^[22]则利用 3~5 μm 的钨粉在载气为氢气的条件下进行球化直接得到了纳米钨粉。

邱振涛等^[25]和 Li 等^[26]首先将不规则钨粉进行球化后再进行烧结制备多孔钨骨架。Li 等的研究结果表明球化后的钨粉颗粒在烧结时能较好地保持初始形状,有利于填充孔隙的保存,从而获得孔分布均匀、孔道开放的多孔钨骨架,采用此多孔钨骨架进行熔渗所得的 W-Cu 致密度和热导率均高于使用不规则钨颗粒制备的 W-Cu 复合材料,证实了球形钨粉在 W-Cu 复合材料制备上的优势。

He 等^[27]在钨粉球化实验的基础上利用 FLUENT 软件模拟了不同粒径的钨粉颗粒在感应等离子球化装置中的运动轨迹,结果表明粒径较小的颗粒在球化过程中会在径向流场的作用下逸出高温区域导致球化率较低,与其实验结果相吻合。

2.2 钽及钛合金

球形钛及钛合金粉体具有比强度高、耐蚀性好、流动性好以及生物相容性优良等优点, 广泛应用于航空航天、石油化工、海洋工程和生物医疗等领域^[28,29]。钛及钛合金作为 3D 打印应用领域最具应用前景的材料之一, 也是等离子球化技术研究较多的材料。

古忠涛^[30-33]等以不规则钛粉为原料利用射频感应等离子球化技术制备了球形钛粉, 并主要研究了送粉速率和载气流量等工艺参数对球化效果的影响, 研究表明送粉速率增大和载气流量增大均会导致球化率降低, 松装密度也随之降低。如图 3 所示, 球化后的粉末粒径分布变窄并且粉末中的 C、H、N 等杂质元素含量有所降低, 表明射频等离子球化过程还具有一定的纯化作用。盛艳伟^[34]等以不规则形状的大颗粒 TiH₂ 粉末为原料, 先经射频等离子球化处理, 然后在 1.3×10^{-4} Pa 真空条件下, 750 °C 热处理 2 h 除去粉末中 TiH 相, 最终可得到单相球形钛粉, 并且指出加料速率是影响球化过程的重要因素, 随着加料速率的提高, 粉末的球化率降低。

射频感应等离子球化同样适用于钛合金粉末, 盛艳伟等^[35]、Wei 等^[36]以及 Zhao 等^[37]均以不规则形状的 Ti-6Al-4V 粉末为原料, 利用射频等离子体球化技术制备得到了球形 Ti-6Al-4V 粉末。盛艳伟等^[35]等主要探究了送粉速率对球化效果的影响, 并指出随着加料速率的提高, Ti-6Al-4V 粉的球化率降低; Wei 等^[36]的研究表明球化后粉体中尺寸较小颗粒的数目明显减少且颗粒表面光滑度提升, 因而松装密度、流动性、压缩性、渗透性和剪切性能与原料粉体相比均得到大幅度提升; Zhao 等^[37]则较为详细地研究了原料粉体粒度、送粉喷嘴位置、反应腔压力、送粉速率以及等离子体功率等一系列工艺参数对于球化效果的影响, 结果表明粒度分布为 38~63 μm 的不规则 Ti-6Al-4V 粉体

在送粉喷嘴位置 12.5 cm、反应腔压力 101.36 kPa、送粉速率 1.742 g/min 以及等离子体功率 27.2 kW 的条件下球化可得到球化率 99% 的球形 Ti-6Al-4V 粉体。

2.3 钼粉

钼及其合金具有高熔点、高硬度、高强度、良好的耐腐蚀和抗热震性等优良性能, 球形钼粉因良好的流动性和松装密度而被广泛应用于热喷涂^[38,39]、粉末冶金^[40]、注射成型^[41]等领域。赵鸿雁等^[42]初步探索了等离子球化对钼粉性能的影响, 结果表明球化后粉末流动性和松装密度显著提高并且碳和氧等杂质含量明显降低。盛艳伟^[43]等以形状不规则的钼粉为原料, 使用射频等离子球化技术制备了纯净微细球形 Mo 粉, 并指出送粉速率是影响球化率的重要因素, 粉末球化率随着送粉速率增加而降低, 在送粉速率 2~5 g/min 时粉末球化率可达 100%, 且球化后粉末的松装密度和振实密度随球化率的增大而提高。刘晓平等^[44-46]等系统地研究了等离子体功率、原料粉体粒径和载气流量对球化效果的影响, 研究结果表明在其他工艺条件相同的条件下, 钼粉球化率随等离子体功率增大呈先增大后减小趋势, 等离子体功率为 25 kW 时钼粉球化效果最好, 此外粒度较小的钼粉球化率较高, 如图 4 所示; 而在 30 kW 球化时最优的加料速率和载气流量分别为 50 g/min 和 0.6 m³/h, 球化后钼粉的松装密度和流动性分别可达 6.1 g/cm³ 和 40 s/50 g。

Li 等^[47]对比了不规则钼粉和感应等离子球化后的球形钼粉制备的多孔钼骨架结构和渗铜后所得材料性能, 结果表明球化后的球形钼粉制备的多孔骨架的孔分布均匀、孔道光滑, 利用其熔渗后所得钼铜复合材料性能也更优, 证实了球形钼粉的优良性能。

2.4 其它金属粉体

除了上文所述几种粉末以外, 感应等离子球化技

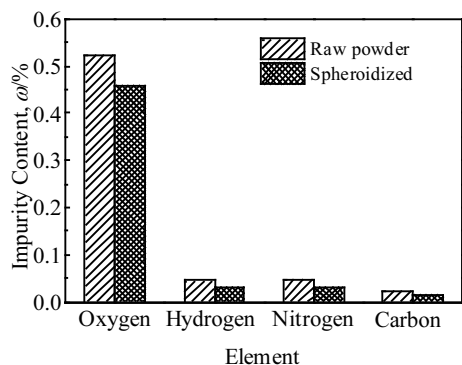


图3 球化后钛粉杂质元素含量变化

Fig.3 Content of O, H, N and C in titanium powder before and after spheroidization^[33]

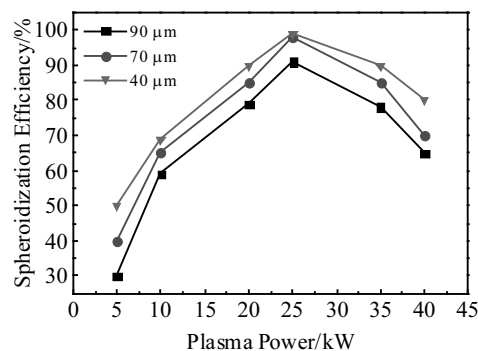


图4 不同粒度的钼粉在不同功率条件下的球化率

Fig.4 Spheroidization efficiency as a function of plasma power for molybdenum powder with different particle sizes^[44]

术还被应用于铬粉、钨铁硼以及不锈钢等金属粉末的球化与合成。

耐高温和良好的化学稳定性的铬粉被广泛应用于冶金、电镀等领域^[48]。邱振涛^[49]研究了工艺参数对于铬粉球化效果的影响,指出送粉速率和载气流量等工艺参数主要是通过影响粉末在等离子体炬中的停留时间来影响球化效果,其还利用制备得到的球形铬粉通过放电等离子烧结制备得到了空隙均匀可控的多孔铬基体材料,使用球化后的铬粉制备的多孔基体孔隙结构规整、开孔率高、颗粒连接性能优异。陈伦江等^[50]研究送粉速率对 Cr 粉球化效果时指出球形 Cr 粉的流动性和球化率均随送粉速率的增加而改善,但都存在一个阈值,超过阈值时流动性和球化率反而下降,对于尺寸在 48~75 μm 的铬粉,其阈值为 35 g/min。

钕铁硼稀土永磁材料被广泛应用于汽车、军工、电子科技等领域^[51],其主要成型方法为注射成型^[52]、模压成型^[53]和 3D 打印^[54]等对粉体流动性要求较高的技术方法,因而感应等离子体技术制备的球形钕铁硼粉末具有广阔的应用前景。Wang 等^[55]采用射频等离子球化技术制备了球形 Nd-Fe-B 粉体,平均粒径 60 μm 的 Nd-Fe-B 粉末球化后流动性由 43.3 s/50 g 上升至 27.5 s/50 g,松装密度由 2.778 g/cm³ 上升至 3.785 g/cm³。毛瑞奇等^[56]则以氢化钕铁硼粉末为原料,利用射频等离子体技术制备了球形钕铁硼粉末,球化后的钕铁硼粉末主要由 Nd₂Fe₁₇(B)和 α -Fe 相组成并且粉体颗粒表面区域出现 Nd 元素聚集和 Fe 元素的缺失,此外其指出载气流量是影响球化效果的重要参数,其他工艺条件不变情况下,球化率随载气流量增加而逐渐下降。

钢铁粉末作为应用最广泛的粉末冶金系列产品之一也已有利用感应等离子进行球化的研究。Ji 等^[57]以不规则 316L 粉末为原料,采用等离子球化制备了用于 3D 打印的球形 316L 粉体,球化后粉体中各元素组成仍然符合国家标准,此外由于高温等离子体的淬火效果使球化粉体中的铁素体含量增加。

3 结合前处理工艺的感应等离子球化

采用一定的前处理工艺对原料粉体粒度分布和形状进行控制是提升球化效果的有效手段,常使用的前处理工艺包括高能球磨、气流磨和喷雾造粒等。

Yu 等^[58]结合高能球磨和感应等离子球化法制备了球形钨粉和钨-钽合金粉,结果表明通过控制原始粉的粒度分布和形状可以有效改善粉末的球化率。此外,球化后的粉体中存在片状颗粒(如图 5 所示),该团队指出出现这种现象的原因主要是片状颗粒在等离子体炬中承受更大的粘性阻力从而离开等离子体炬高温区

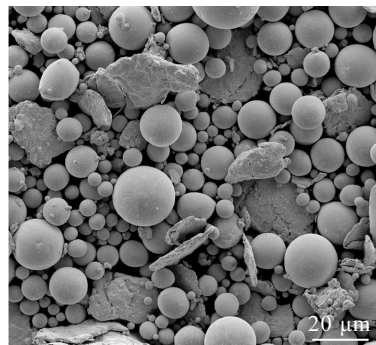


图 5 球化后钨-钽合金粉的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of W-Ta alloy powder after spheroidization^[58]

域。Li 等^[59]等则采用气流磨和感应等离子球化相结合的方法制备得到了粒度分布在 6~11 μm 的球形钨粉,并指出此工艺是制备粒径大小可控、粒径分布较窄的球形粉体的一种有效方法。

路新等^[60]和 Tong 等^[61]结合高能球磨和射频等离子球化制备得到了球形 TiAl 钛合金粉。路新等^[60]以雾化法制备的 Ti-47Al 预合金粉末为原料制备了粒径在 10~60 μm 的 TiAl 合金微细球形粉末,并研究了球磨时间对球化后粉体粒度组成和杂质含量的影响。如图 6 所示,结果表明随着球磨时间增加粉体粒径逐渐减小,氧含量随粒度减小而逐渐升高;当球磨时间超过 80 min 后粉末细化趋势明显减缓,此外球化后的粉体主要由 α_2 相及少量 γ 相组成,粉末颗粒间成分均匀性良好,颗粒内部为等轴晶组织。Tong^[61]等则先将 TiH₂、Al 和 Nb 粉球磨,后在 600~1200 $^{\circ}\text{C}$ 退火,最后进行射频感应等离子球化,研究结果表明球磨 10 h、800 $^{\circ}\text{C}$

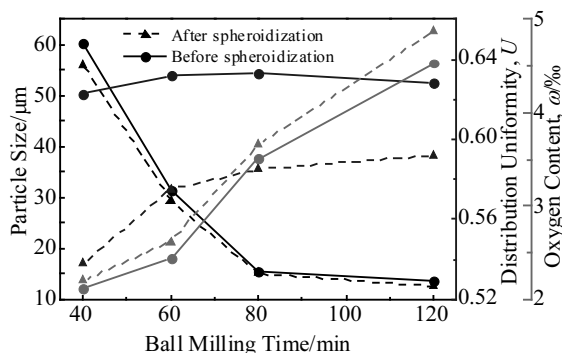


图 6 球磨时间和球化对 TiAl 合金粉体的粒径、粉体分布和氧含量影响

Fig.6 Influence of ball milling time and spheroidization on particle size, distribution uniformity and oxygen content of the TiAl alloy powder^[60]

退火制备的 TiAl 合金粉具有较好的性能, 平均粒径为 $7.8\ \mu\text{m}$, 此合金粉球化后得到的球形粉是均匀等轴晶, 平均粒径为 $9.6\ \mu\text{m}$ 。

Razumov 等^[62]以碳钢粉、铬粉和氮化锰粉为原料先机械合金化, 再利用感应等离子体球化制备了球形高氮不锈钢粉末, 球化后合金粉中的元素分布均匀, 但氮元素含量降低, 氮元素含量降低的比例同样受原料粉末的粒度影响。

喷雾造粒技术在控制原始粉体粒度分布的同时还可以改善原始粉体形状以提高球化效果。笔者所在课题组^[63]采用先将钼粉造粒再进行等离子球化的工艺以降低钼粉球化过程中的质量损失。如图 7 所示, 研究结果表明此工艺可以有效降低钼粉球化过程的质量损失并且造粒钼粉球化后的球化率、松装密度、流动性和球化过程的质量损失均随着功率的增加而增加, 此外对不同球化时间粉体颗粒的典型形貌分析表明造粒钼粉的球化过程包含熔化、烧结和凝固等多个过程。

4 结合气相反应合成的感应等离子体球化

等离子体气氛不仅是影响球化效果的重要工艺参数之一, 通过控制载气、中心气和边气的成分, 在感应等离子体球化过程中结合化学气相合成技术还可以制备超微球形粉体。超微球形金属粉体的制备一般是以氧化物等为前驱体, 利用氢气提供还原气氛, 所得球形粉体的粒度通常在纳米级别, 研究较多的主要包括钨粉和镍粉等。

Zhang 等^[64]和 Ryu 等^[65]以仲钨酸铵为前驱体, 采用氢气作载气还原仲钨酸铵得到纳米球形钨粉, 并

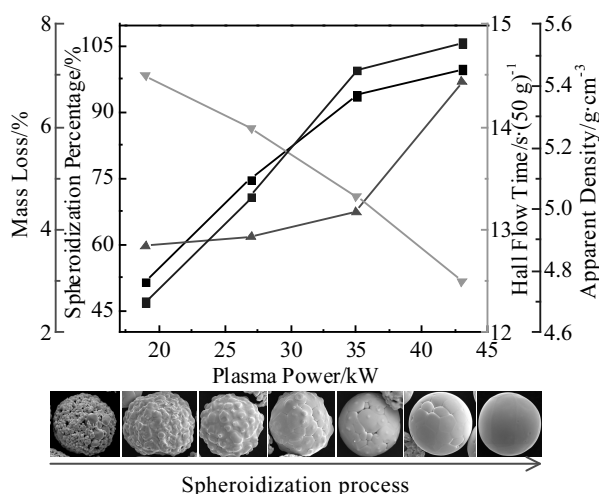


图 7 等离子功率对造粒钼粉的球化影响

Fig.7 Influence of plasma power on spheroidization of granulated molybdenum powder^[63]

且两者得到的纳米钨粉的粒度均在 $50\ \text{nm}$ 以下。Han 等^[66]则将钨粉和氧化钨粉混合后送入 Ar-H₂ 等离子体炬中进行球化, 2 种粉末经历不同的相变过程后碰撞形成了由纳米钨颗粒包覆的球形钨粉。

微细镍粉具有比表面积大、活性高以及导电性良好等特点而被用于电池材料、磁性材料和化学催化等领域^[67], 尤其是在多层陶瓷电容器 (MLCC) 的发展中, 发现微细镍粉是 MLCC 内电极的理想材料。感应等离子体球化法温度高、无污染且反应气氛可控, 也是合成高纯微细球形镍粉的有效方法。Bai 等^[68]利用等离子体球化法, 以氢气为载气分别还原 Ni(OH)₂ 和 NiCO₃ 制备了球形纳米级 Ni 粉, 球形纳米 Ni 粉的粒径分布在 $60\sim 100\ \text{nm}$, 振实密度高达 $3.7\ \text{g/cm}^3$ 。Kim 等^[69]则在边气中加入氢气利用射频等离子体还原 Ni(OH)₂ 制备了纳米镍粉, 研究了进料速率和冷却气对镍纳米颗粒的大小、尺寸分布和形貌的影响。如图 8 所示, 研究结果表明冷却气是影响球形镍粉性质的关键因素, 加入冷却气可以有效降低粉体的平均粒径。

5 球化工艺参数对球化效果影响

粉体的球化率直接影响粉体的流动和松装密度等性能, 是衡量球化效果的首要指标。粉体颗粒在等离子体炬中能否球化主要取决于其能否吸收足够的热量从而熔化并在表面张力作用下形成球形, 因而影响球化效果的工艺参数实质上都影响了粉体在等离子体炬内的吸热熔化行为。影响球化效果的工艺参数可以分为两类: 一类是和粉体颗粒完全熔化所需热量相关的工艺参数, 主要是原料粉体本身的性质如粉体成分和粒度分布, 另一类是影响粉体颗粒在等离子体炬中热量吸收的工艺参数, 主要包括送粉速率、载气流量、

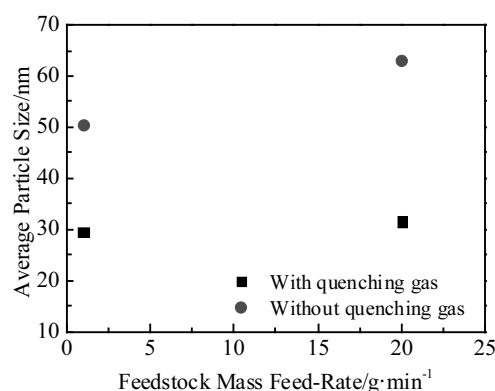


图 8 送粉速率和冷却气对球化镍粉的粒径影响

Fig.8 Influence of powder feeding rate and cooling gas on particle size of spheroidized nickel powder^[69]

等离子体功率、等离子气氛等。

1) 原料粉体成分: 粉体颗粒完全熔化吸收的热量可用公式 (1) 计算^[70]:

$$Q=1/6\rho\pi d^3[c_p(T_m-T_0)+H_m] \quad (1)$$

其中, Q 是粉体颗粒完全熔化吸收热量; d 是颗粒直径; ρ 是理论密度; c_p 是比热容; T_m 是熔点; T_0 是室温; H_m 是熔化焓。其中理论密度、熔点、比热容以及熔化焓等均由粉体成分决定, 不同成分的粉体在其他条件相同的条件下球化效果显然是不同的。Jiang 等^[18]即在同样条件下对 W 粉和 Mo 粉进行球化证实了两者球化效果的差别。

2) 原料粉体粒度分布: 从公式 (1) 可以看出, 对于固定成分的单个粉体颗粒而言, 直径越大则其完全熔化所需热量也越多。因而如果原始粉体粒度分布较宽, 颗粒受热及熔化程度差异较大, 其中粒径较小的颗粒在球化过程中会先熔化, 且容易产生蒸发, 很难同时获得较高的球化率和收粉率。而粒径相近的粉体颗粒高温性能基本一致, 其高温熔化行为基本一致, 更容易通过控制其他工艺参数在保证收粉率的同时得到较高的球化率。此外, 粒度分布较窄的粉体球化后粒径分布仍较窄^[20,27,32,37,45]。因此, 原料粉体粒度分布越窄越好。

3) 原料粉体形状: 粉体颗粒在等离子体炬中所受阻力系数如公式 (2) 所示^[71]:

$$DC = \frac{24}{Re} [1 + 8.1716 \exp(-0.40655\varphi)] Re^{0.0964+0.5565\varphi} + \frac{73.69 Re \exp(-5.748\varphi)}{Re + 5.378 \exp(6.2122\varphi)} \quad (2)$$

其中, DC 是阻力系数, Re 是惯性力和粘性力的比值, φ 是粉体颗粒球形度。不同形状的原料粉体颗粒球形度不同, 阻力系数也就存在差异, 因此在等离子体炬高温区域的运动轨迹不同^[72], 吸热熔化行为也不同, 最终导致其球化效果有所差异。片状颗粒球形度 φ 值较小, 因此受到的粘性阻力较大, 粘性阻力在轴向起主导作用, 导致其容易在气流作用下被迫逸出高温区域而不能吸收足够热量并球化。而近球形粉末球形度 φ 值较大, 因而受的阻力更小, 因此在等离子球化过程中使用球形度较好的喷雾造粒粉末是提高球化效果的有效手段。

4) 送粉速率: 送粉速率是影响球化效果的决定性因素, 一般认为球化率随送粉速率减小而增加^[20,21,24,25,31,34,37,44,46,47]。这是因为送粉速率越小, 单位时间内通过等离子体炬高温区域的粉体颗粒越少, 单个颗粒吸收的热量越多, 粉体颗粒熔化也越充分, 球化率也随之提高。然而若送粉速率过小则粉体吸收热量过多导致粉体挥发加剧, 因此收粉率降低, 影响生产效率^[24]。另外值得注意的是, 陈伦江等^[50]的研究发现球

化率随着送粉速率的增加先增加后减小, 这可能是由于送粉速率较低时粉体颗粒吸收热量过多以至于粉体颗粒完全挥发导致粉体中球形粉体比例降低, 适宜的送粉速率才能获得最大的球化率。无论如何, 综合考虑球化率和收粉率, 送粉速率应控制在合适的范围内。

5) 等离子体功率: 等离子体功率也是影响球化效果的重要因素, 等离子体功率增大时, 等离子体与粉体的能量耦合增强, 因而球化率提高^[37]; 然而与此同时等离子体内气体流动速度增大, 粉体停留时间减小, 耦合作用减弱, 并且粉体颗粒运动速度也会增大, 颗粒之间碰撞粘结几率增大, 因此可能导致球形度降低^[22,45]。一般情况下前者为主导机制, 即功率增大球化率增加。然而值得注意的是, 功率过大时粉体颗粒吸收的过多的热量会导致挥发加剧, 收粉率降低^[19]。因此, 等离子体功率应当和送粉速率相匹配, 尽量使粉体颗粒通过等离子体炬时吸收的热量达到既能完成球化又避免大量挥发的状态。

6) 载气流量: 载气流量主要是通过影响粉体颗粒在等离子体炬中的停留时间影响球化效果。Tsymbalist 等^[73]给出了粉体颗粒在等离子体炬中停留时间的计算公式:

$$\tau_f = \sqrt{\frac{2SR^2\rho}{4.5v_g\eta_g}} \quad (3)$$

其中, τ_f 是颗粒在等离子体炬高温区域停留时间; S 是粉体颗粒在等离子体炬高温区域轨迹的长度; ρ 是粉体密度; v_g 是气体流动速度; η_g 是等离子气体粘度。由公式 (3) 可知, 当载气流量增大时, 气体流动速度 v_g 增大, 因此粉体颗粒在等离子体炬中高温区域停留时间减小, 吸收热量也减少^[46,47]。此外载气流量增大时等离子炬温度降低且高温区域收缩, 也会导致粉体颗粒在球化过程吸收热量减少^[56], 球化率降低。而载气流量过小时粉体分散性变差, 影响热量传递, 同时可能出现粘结颗粒, 进而对球化率产生影响。因此, 载气流量应当根据送粉速率、等离子体功率等工艺参数选择适宜的参数。

7) 等离子体气氛: 金属粉体球化最常使用的气体为氩气, 其次为氢气^[22,45,47,64-66], 在等离子气氛中加入一定量的氢气通常可以提升球化效果。Sesi 等^[74]早在 1989 年就通过计算研究了在氩气中加入氢气对等离子体炬高温区域的影响: 等离子体气氛中氢气含量越高, 则等离子体炬高温区域温度升高且面积增加。在等离子体气氛中加入一定量的氢气时, 氢气更高的热焓和热导率加强了等离子体和粉体颗粒之间热量传递, 因此颗粒更容易熔化并球化。此外在等离子体气

氛中加入氢气还可提供还原气氛,用于去除粉体中的氧杂质或是和粉体反应生成的纳米球形粉体。

8) 送粉位置: 送粉位置也是影响球化效果的重要因素之一。粉体颗粒进入等离子体炬的初始位置不同则其运动轨迹也会不同,运动轨迹的长度 S 的差异导致其在等离子体炬中停留时间也不同,并且等离子体炬高温区域内的流场和温度场都是非均匀分布的,因此不同运动轨迹的颗粒吸收的热量必然存在差异,最终影响球化效果。送粉位置过高时,因等离子体炬上部气流不稳定且温度场差异大,难以控制粉体运动轨迹,而送粉位置过低时粉体颗粒吸收热量不足以使其熔化,因此送粉位置应当选择气流较为稳定的区域以结合等离子体功率、送粉速率和载气流量等参数以控制粉体吸收适当的热量。

6 等离子球化技术发展趋势分析

感应等离子体球化技术具有温度高、热焓高、反应气氛可控等特点,其制备所得的球形粉末球化率和球形度高、杂质含量低、粒度分布窄,在过去的数十年中已被证实是一种有效的球形粉体制备技术。近年来,3D打印的迅速发展为射频感应等离子体球化技术带来了新的机遇与挑战,感应等离子体球化技术近期亟待解决的难点问题以及未来的发展趋势主要有以下几点:

1) 在近年来关于感应等离子体制备球形金属粉体的研究所获得的众多结论中,关注点仍主要是工艺参数对于球化效果的影响,由于各研究中所使用原料和球化装备的特异性影响,各研究结论之间存在明显的差异性,没有形成完整的理论体系,难以对感应等离子体球化技术的产业化提供有效的理论指导。此外,目前高温状态下等离子体球化过程的检测和观察手段仍十分有限,粉体颗粒在球化过程的行为机理仍有待深入研究。如何深入阐明等离子体球化过程工艺和球化效果之间的内在联系,排除设备和原料特异性,建立广泛适用的感应等离子体球化过程理论体系,是等离子体球化技术需要解决的首要重点问题。

2) 目前感应等离子体球化制备所得的球形粉体中仍存在一定的缺陷,如粉体中含有卫星颗粒和粘结颗粒等,这些缺陷在球化过程中的形成机制以及缺陷形成机制与球化行为机理之间的内在联系也是感应等离子体球化技术需要解决的重点问题。此外,仅依赖感应等离子体球化过程的工艺控制很难有效解决所有粉体材料中的性能缺陷,结合一定的预处理和后处理技术,进一步提升感应等离子体球化制备所得球形粉体的性能也是未来感应等离子体球化技术发展的方向之一。

3) 感应等离子体球化技术在目前阶段是最适合于

制备3D打印专用粉体材料的技术,然而随着3D打印技术日新月异的发展,其对材料的要求也必将随之改变的,如原料粉体中引入第二相增强颗粒可以提高3D打印合金的强度。感应等离子体球化技术应当紧随3D打印技术的发展,从粉体材料成分和结构的角度出发,设计开发更适用于3D打印技术的新型粉体材料。

参考文献 References

- [1] Gao Chaofeng(高超峰), Yu Weiyong(余伟泳), Zhu Quanli(朱权利) et al. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2017, 27(5): 53
- [2] Guo Xiaomei(郭晓梅), Wu Yinjiang(吴引江). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 496
- [3] Jiang X Y, Sampath S, Herman H. *Materials Science & Engineering A*[J], 2001, 299(1-2): 235
- [4] Hu Ke(胡可), Qiu Zhentao(邱振涛), Yang Xinyu(杨新宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 608
- [5] Lu Liangliang(陆亮亮), Zhang Shaoming(张少明), Xu Jun(徐骏) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2017, 41(1): 94
- [6] Yang Xin(杨鑫), Xi Zhengping(奚正平), Liu Yong(刘咏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2251
- [7] Shi Yanghe(施阳和), Zheng Hua(郑华). *China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2015, 21(4): 71
- [8] Bai Liuyang(白柳杨), Jin Huachen(金化成), Yuan Fangli(袁方利) et al. *High Voltage Engineering*(高电压技术)[J], 2013, 39(7): 1577
- [9] Reed T B. *Journal of Applied Physics*[J], 1961, 32(5): 821
- [10] Hedger H J, Hall A R. *Powder Metallurgy*[J], 1961, 4(8): 65
- [11] Boulos M. *Metal Powder Report*[J], 2004, 59(5): 16
- [12] 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
- [13] Zhang Yingying(张莹莹), Zhou Wuping(周武平), Wang Tiejun(王铁军) et al. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2018, 28(3): 67
- [14] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871
- [15] 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

- [16] Li Baoqiang(李保强), Sun Zhqiang(孙志强), Jin Huacheng(金化成) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2017, 32(1): 59
- [17] Zhang Haibao(张海宝), Yuan Fangli(袁方利), Bai Liuyang(白柳杨) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2011, 26(1): 27
- [18] Jiang X L, Boulos M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(1): 13
- [19] Hou Yubai(侯玉柏), Zeng Keli(曾克里), Yu Yueguang(于月光) *et al. Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2008, 60(1): 41
- [20] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Liu Chuandong(刘川东) *et al. High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2009, 21(7): 1079
- [21] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Liu Chuandong(刘川东) *et al. Nuclear Fusion and Plasma Physics*(核聚变与等离子体物理)[J], 2010, 30(2): 178
- [22] Liu Xiaoping(刘晓平), Chen Jin(陈进). *Material and Heat Treatment*(材料热处理技术)[J], 2011, 40(20): 170
- [23] Wang Jianjun, Hao Junjie, Guo Zhimeng *et al. Rare Metals*[J], 2015, 34(6): 431
- [24] Zhu Hailong, Tong Honghui, Cheng Changming *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 66: 76
- [25] Qiu Zhentao(邱振涛), Hu Ke(胡可), Han Cuiliu(韩翠柳) *et al. Rare Metal and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2017, 45(4): 21
- [26] Li Baoqiang, Sun Zhiqiang, Jin Huacheng *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 59: 105
- [27] He Jiaping, Bai Liuyang, Jin Hucheng *et al. Powder Technology* [J], 2016, 302: 288
- [28] Li Baoqiang(李保强), Jin Huacheng(金化成), Zhang Yan-chang(张延昌) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2017, 17(5): 911
- [29] Xu Zhichao(徐志超), Wang Di(王迪), Shi Qingnan(史庆南) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2017, 31(S1): 70
- [30] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Liu Chuandong(刘川东) *et al. Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2009, 24(4): 30
- [31] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Liu Chuandong(刘川东) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2010, 28(2): 120
- [32] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Liu Chuandong(刘川东) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2010, 31(1): 13
- [33] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Jin Yuping(金玉萍) *et al. High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2012, 24(6): 1409
- [34] 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
- [35] Sheng Yanwei(盛艳伟), Guo Zhimeng(郭志猛), Hao Junjie(郝俊杰) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2012, 34(2): 164
- [36] Wei Wenhao, Wang Linzhi, Chen Tian *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2017, 28: 2431
- [37] Zhao Chong, Ma Chaoyang, Wen Zicheng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(2): 446
- [38] Vaidya A, Streibl T, Li L *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2005, 403(1): 191
- [39] Zhang H, Wang X Y, Zheng L L *et al. International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2001, 44(24): 4579
- [40] Wu Zhou(武洲), Bu Chunyang(卜春阳), Li Jing(李晶). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 451
- [41] Zhao Panchao(赵盘巢), Yi Wei(易伟), Chen Jialin(陈家林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3123
- [42] Zhao Hongyan(赵鸿雁), Feng Jianzhong(冯建中), Huang Wei(黄伟) *et al. Ordnance Matelrial Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2013, 36(1): 99
- [43] Sheng Yanwei(盛艳伟), Guo Zhimeng(郭志猛), Hao Junjie(郝俊杰) *et al. Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2011, 21(6): 6
- [44] Liu Xiaoping(刘晓平), Wang Kuaishhe(王快社), Hu Ping(胡平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(5): 1325
- [45] Liu Xiaoping(刘晓平), Wang Kuaishhe(王快社), Hu Ping(胡平) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2015, 40(10): 76
- [46] Liu Xiaoping, Wang Kuaishhe, Hu Ping *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2015, 22(11): 1212
- [47] Li Baoqiang, Jin Chenghua, Ding Fei *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2018, 73: 13
- [48] Shi Xinwei(石辛未), Wang Fuming(王福明), Xiong Shubo(熊曙波). *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与工程)[J], 2016, 7(3): 54
- [49] Qiu Zhentao(邱振涛). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017

- [50] Chen Lunjiang(陈伦江), Chen Wenbo(陈文波), Liu Chuan-dong(刘川东) *et al. Nuclear Fusion and Plasma Physics*(核聚变与等离子体物理)[J], 2017, 37(2): 244
- [51] He Jianzhuang(何建壮), Lin Tao(林涛), Shao Huiping(邵慧萍) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2018, 42(6): 657
- [52] Duan Bohua(段柏华), Qu Xuanhui(曲选辉), Zou Liming(邹黎明) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005(8): 1251
- [53] Yamashita F, Yamagata Y, Hirotoishi F. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2003, 39(5): 2896
- [54] Li L, Tirado A, Nlebedim I C *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 36 212
- [55] Wang Yunming, Hao Junjie, Sheng Yanwei. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(9): 1810
- [56] Mao Ruiqi(毛瑞奇), Hao Junjie(郝俊杰), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2016, 21(3): 475
- [57] Ji Lina, Wang Changzhen, Wu Wenjie *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48(10): 4831
- [58] Yu Chenfan, Zhou Xin, Wang Dianzheng *et al. Plasma Science and Technology*[J], 2017, 20(1): 76
- [59] Li Rui, Qin Mingli, Huang Hua *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2017, 28(12): 3158
- [60] Lu Xin(路新), Liu Chengcheng(刘程程), Zhu Langping(朱郎平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1915
- [61] Tong J B, Lu X, Liu C C *et al. Powder Technology*[J], 2015, 283: 9
- [62] Razumov N G, Popovich A A, Wang Q S. *Metals and Materials International*[J], 2018, 24(2): 363
- [63] Hao Zhenhua, Fu Zhenhua, Liu Jintao *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 82: 15
- [64] Zhang Haibao, Bai Liuyang, Hu Peng *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 33
- [65] Ryu T, Sohn H Y, Hwang K S *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(1): 149
- [66] Han C, Na H, Kim Y *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 53: 7
- [67] Gao Jinzhang, Guan Fei, Zhao Yanchun *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2001, 71(2): 215
- [68] Bai Liuyang, Fan Junmei, Hu Peng *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1-2): 563
- [69] Kim Y M, Kim K H, Kim B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 658: 824
- [70] Sayce I G. *Pure and Applied Chemistry*[J], 1976, 48: 215
- [71] Haider A, Levenspiel O. *Powder Technology*[J], 1989, 58(1): 63
- [72] Kumar S, Na H, Selvarjan V *et al. Current Applied Physics*[J], 2009, 9(3): 678
- [73] Tsymbalist M M, Rudenskaya N A, Kuz'min B P *et al. Protection of Metals*[J], 2003, 39(4): 338
- [74] Sesi N N, Mackenzie A, Shanks K E *et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*[J], 1994, 49(12-14): 1259

Research Progress on Preparation of Spherical Metal Powders by Induction Plasma Spheroidization

Zhang Qinglei, Hao Zhenhua, Li Jing, Song Jianxun, Zhu Jinpeng, Che Yusi, Shu Yongchun, He Jilin
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The quality of raw powder materials has become a key factor that restricts the development of metal 3D printing. The metal powders prepared by induction plasma spheroidization have many advantages, such as high spheroidization ratio, high sphericity, low impurity content and controllable particle size, and thus it becomes the most promising technology for large-scale industrial production of high properties spherical metal powders for 3D printing. In the present paper, the development history, working principle and technical characteristics of induction plasma spheroidization were described. The research status quo of this technology for the fabrication of spherical tungsten, molybdenum and titanium powders was emphatically introduced. The difficulty and development trend of induction plasma spheroidization were discussed as well.

Key words: spherical powders; induction plasma spheroidization; tungsten powder; titanium powder; 3D printing

Corresponding author: Hao Zhenhua, Ph. D., Associate Professor, Henan Province Industrial Technology Research Institute of Resources and Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China, E-mail: zh_hao@zzu.edu.cn