

文章编号:1673-9981(2014)02-0078-05

球形钛粉制备工艺现状*

谢焕文, 邹黎明, 刘 辛, 乐 晨, 蔡一湘

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)粉末冶金研究所, 广东 广州 510650

摘 要:简要介绍了目前几种常见制备球形钛粉的方法,如球化法(等离子球化、激光球化)、雾化法(气雾化、离心雾化、超声雾化)及气相法,同时也阐述了几种方法的特点,最后指出了球形钛粉制备技术的发展方向。

关键词:球形钛粉;雾化;球化;气相法

中图分类号:TG146.2

文献标识码:A

钛具有比强度高、耐蚀性能好等优点,因此受到越来越多地关注^[1]。球形钛粉被广泛地应用于粉末冶金、热喷涂、激光成型等领域中,球形钛粉的制备工艺已成为国内外研究和开发的热点。

粉末冶金作为一种材料加工的先进技术,在钛工业领域中发挥了重要的作用。采用钛粉末冶金近净成型技术,可直接制取成品或接近成品尺寸的零部件。该技术具有降低原材料消耗、缩短加工周期,成本比常规工艺节省20%~50%的特点。在汽车制造业中,对钛粉末冶金近净成型技术尤为重视。在日本,汽车粉末冶金零件被广泛地用于发动机及变速箱中,其中连杆、阀座、阀、带轮、同步器齿毂、同步环等都是复杂且要求高的关键零件。金属粉末注射成型技术(MIM)是发展较快的一种近净成型粉末冶金技术,可制造高质量、高精度的复杂零件,被认为是目前最有优势的成型技术之一^[2-4]。该技术以球形钛粉作为原材料,越来越多的钛注射成型产品被开发和应用。

激光成型技术集成了激光技术、CAD/CAM技术和材料技术,利用计算机模型可直接用球形钛粉一次成型形状复杂的最终零件,制造出的钛零件的性能介于铸造件及锻造件之间,而成本降低了15%~30%,交货时间缩短了50%~75%^[5]。美国 Re-

searchersat Aeromet 公司利用激光成型工艺将钛合金粉加工成精密件,比用传统铸造加工方法减少了80%的废料,同时大大缩短了生产时间。此外,利用激光成型技术制备钛多孔及致密的生物医用材料,可以节约时间和材料,实现个性化设计和加工,满足医用材料的个性化需求^[6]。

热喷涂钛涂层技术是随着现代航空、航天技术的出现而发展起来的。目前,制备钛及钛合金涂层常用的方法有电弧喷涂、低压等离子喷涂、冷喷涂、温喷涂等表面喷涂技术。热喷涂技术主要是用于对工件缺损部位的修复,以及耐高温、耐磨等部件的保护和功能涂层的制备等。该工艺是一种能降低生产成本的新型工艺,其可使工件表面获得所需要的尺寸及特殊性能的钛涂层,既解决了钛加工困难的问题,又通过节约材料降低了生产成本^[7-8]。

由于钛具有良好的导电性及防腐性,掺入钛粉制成的钛涂料也成为涂料行业的研究热点,钛涂料广泛应用于食品贮存、石油化工、海洋船舶等领域中^[9-10]。掺入纳米球形钛粉的钛涂料具有优异的防静电性能,防腐防垢也得到了研究和应用。

随着球形钛粉应用的不断发展,对于球形钛粉的需求快速增加。高纯、低成本及稳定化的球形钛粉生产技术已成为国内外粉体制备技术开发的热点。

收稿日期:2013-11-14

* 基金项目:广州市科技计划项目资助(2012J5100050)

作者简介:谢焕文(1979-),男,江西 赣州人,工程师,本科。

1 球形钛粉制备方法

目前球形钛粉的制备方法主要有球化法(射频等离子球化、激光球化)、雾化法(气体雾化、离心雾化、超声雾化)及气相法等。

1.1 球化法

球化法制备球形钛粉主要有射频等离子球化和激光球化,以及其它热源的球化。

1.1.1 射频等离子球化

由于等离子体具有高温、高焓、高的化学反应活性,并对反应气氛及反应温度具有可控性等特点,在粉体材料的合成制备和球化处理方面显示其独特的优点。等离子体来源主要有射频(RF)感应和直流电弧(DC)等。目前,一般采用射频等离子体球化法制备球形钛粉。首先将形状不规则的钛粉末颗粒混合着惰性气体通过加料枪送入有一定温度的等离子体炬中,粉末在通过等离子体炬时被迅速加热而熔化,在表面张力的作用下熔融的颗粒形成球形度很高的液滴,并在极短的时间内迅速凝固冷却,从而获得球形的钛粉。射频等离子体球化钛粉的特点是,原料可为破碎钛粉及氢化脱氢钛粉等不规则形状粉末,所制备粉末粒度主要由原料粉末的粒度决定,有较宽的粒度范围,可制备从微米级到纳米级的球形钛粉。图1为等离子体球化制粉装置示意图。

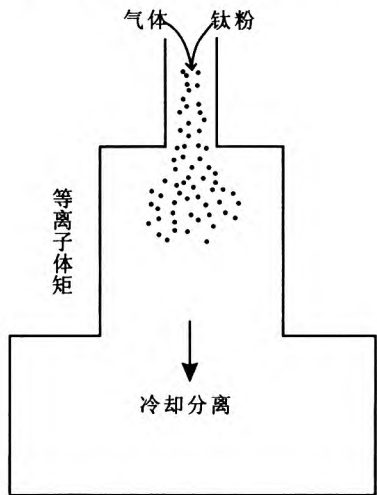


图1 等离子体球化制粉装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of plasma spheroidization

古忠涛等人^[11-12]采用射频(RF)等离子体球化颗粒形状不规则的钛粉,对加料速度及携带气量等

参数对钛粉球化率的影响进行了研究。通过电子扫描显微镜对制备出的球形钛粉进行表征,发现其表面光滑、球形度高。同时指出,该法能改善钛粉流动性、提高钛粉松装密度、消除钛粉颗粒内部的孔隙与裂缝、改变钛粉颗粒表面形貌及提高钛粉纯度。等离子球化钛粉用于注射成形、热喷涂及制作近终形零件等方面。等离子体反应器内气氛可控,有利于制备出高纯粉末。此工艺简捷、快速,具有良好的工业化前景。

1.1.2 激光球化法

球化效应是金属粉末选区激光烧结(SLS)技术发展初期存在的一个常见现象,即当激光束扫过粉末表面时,粉末将迅速升温熔化,之后在表面张力作用下收缩成球形颗粒的现象。利用激光球化法可将普通不规则钛粉制备成球形钛粉,可用于球形钛粉的制备及粉末的后处理等。

中南大学欧阳鸿武等人^[13]用DTM公司的Sinterstation-2500型选区激光烧结设备,钛粉为氢化脱氢方法制备的异形粉末,通过系统地改变激光功率、扫描速度,以及选取合适的激光扫描间距,探讨了形成球化效应的工艺条件。在激光功率为600 W,扫描速度为30 mm/s时,获得了较为理想的球形钛粉,粒度分布范围为10~250 μm,粉末平均粒度为125 μm。实验结果表明,异形钛粉采用SLS技术进行球化是获取球形钛粉的一种可行途径。

此外,利用其他热源进行球化或雾化制备钛粉的研究,也有相关报道。郭晓梅^[14]等人采用氢氧焰燃烧作为热源,将氢化脱氢钛粉成功球化,制备出球形钛粉,所用的原料的粒度为150 μm,但该法的球化效果比等离子体球化的差。采用等离子体射流作为热源和雾化动力,钛丝作为原料,也可制备出球形度较好粒度范围较宽的钛粉。

1.2 雾化法

雾化法是通过一定的手段直接将液体金属破碎,冷凝后得到金属粉末的一种方法。制备球形钛粉的雾化法主要有气体雾化法和离心雾化法,超声雾化制备球形钛粉亦有相关研究和探索。

1.2.1 气体雾化

气雾化法是目前工业化较成熟的一种制备钛粉的方法,是借助高速气流来击碎金属液流。由于该法只需克服液体金属原子间的键合力就能使之分散,因此具有良好的经济性。目前,一般采用气雾化法制

备多孔材料及注射成型用钛粉。气体雾化法是利用高速惰性气体对钛金属液进行雾化,破碎凝固后制得球形钛粉的一种方法。气雾化法具有成本低、生产效率高,钛粉球形度高、氧含量低,以及环境污染小等特点。该法所制备的粉末颗粒粒径呈从微米级至毫米级的正态分布。气雾化生产球形钛粉需采用惰性气体,以防止氧化和污染,但惰性气体的使用也导致制备的粉末较其他方法所得的粉末存在更多的空心球及卫星球^[15]。图2为气雾化制粉示意图。

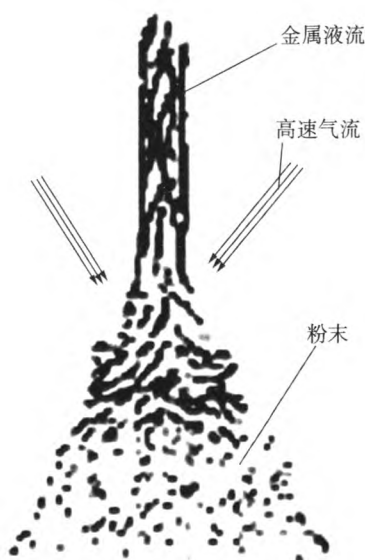


图2 气雾化制粉示意图
Fig.2 Schematic diagram of gas atomization

1985年美国Crucible Research Center发明了用水冷铜坩埚氩气雾化制取钛及钛合金粉末的第1项专利,并于1988年建立了年产11 t的氩气雾化装置。1990年德国Leybold AG发明了无坩埚熔化雾化钛及钛合金粉末的专利,称为EIGA(电极感应熔化气体雾化)工艺。接着日本住友采用相似的方法建立了年产60 t的气体雾化装置,并于1994年投入生产,气体雾化钛及钛合金粉末实现了小规模工业化生产。

刘学晖等人^[16]采用一种无坩锅感应加热Ar气,雾化制取钛及钛合金粉末,并对气雾化钛及钛合金粉末的物理、化学特性及粉末的粒度分布进行了研究。其结果表明:气雾化制取的钛及钛合金粉末的物理和化学特性与PREP工艺制取的粉末相同,但粉末粒度的分布特性优于PREP工艺的粉末;气雾化方法所得粉末粒径小于0.25 mm的收得率可达

82%以上,但制备成本比PREP工艺低得多。

1.2.2 离心雾化

目前,越来越多的气雾化球形钛粉被离心雾化的钛粉所代替,离心雾化法实质上是借助高速旋转所产生的离心力将熔融钛甩出,冷凝后得到球形钛粉。离心雾化法制得的粉末为球形、较致密、流动性好及粒度分布较窄,粉末粒度可通过旋转电极的转速来调整,细粉收得率可通过棒料转速或棒料直径来提高,但该法制备的粉末中微米级及纳米级粉极少。以离心雾化法生产的钛粉为原料,可以制得相对密度高、机械性能好的钛合金部件。由于离心雾化法生产的钛粉成本高,所以一般将其用于对钛粉品质要求极高的航空航天、生物医用等领域中^[17-18]。离心雾化法包括旋转电极法(REP)、等离子旋转电极法(PREP)和电子束旋转盘法(EBRD)等,其中PREP已成为国内外制备高性能球形钛粉最常用的一种方法,图3为其中一种常用的等离子旋转雾化制备钛粉装置的示意图。

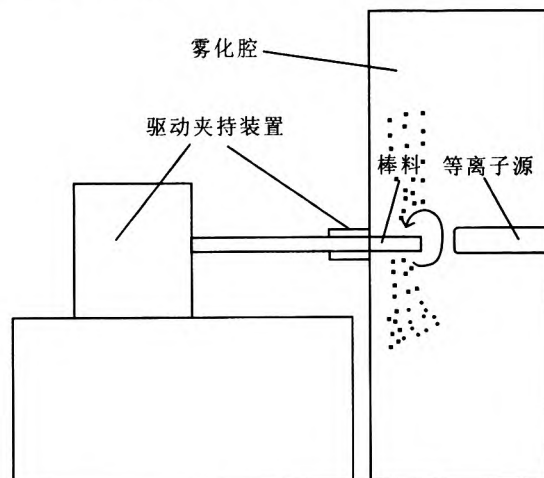


图3 等离子旋转雾化制粉装置示意图
Fig.3 Schematic diagram of plasma rotating atomization

俄罗斯于二十世纪90年代初研制出球形粉末离心雾化装置,该装置可在高纯惰性气氛中采用离心雾化法批量生产微米级球形粉末,并将其应用于球形钛粉的制备。

王琪等人^[19]对惰性气体雾化法和等离子旋转电极法两种雾化法制备工艺所得的TA15钛合金粉末的化学成分、粒度分布、颗粒形貌及微观组织进行了研究。结果表明:两种雾化法制备的粉末间隙元素增量低,而且颗粒球形度高,颗粒内部是细小的胞状显微组织;惰性气体雾化法制备的粉末细粉收得率

较高,有较多的吸附颗粒,颗粒内部有气孔;等离子旋转电极法制备的粉末粒度分布范围窄,颗粒呈规则的球形,表面光亮、圆滑。

1.2.3 超声雾化

超声雾化是利用超声能量,将金属液流在气相中形成细的液滴的过程。该法制备的粉末球形度高、粒度范围广,由于不需要气体作为破碎成粉的动力,所制备的粉末中空心球及卫星球比气雾化法的少。国内外关于金属超声雾化理论与应用的研究一直在持续,俄罗斯、英国、瑞士、印度等国家在金属超声雾化方面研究水平处于领先地位。超声雾化技术在国内的研究起步较晚,二十世纪90年代初,西北有色金属研究院与陕西师范大学声学研究所合作,研制出恒载超声雾化制取超细金属粉末装置,利用此装置制备出粒度为 $5\sim 450\ \mu\text{m}$ 的钛合金粉末^[20-21]。由于工艺装置的局限性,目前超声雾化多用于低熔点金属及合金,如锡及其合金的球形粉末的制备。

1.3 气相法

气相法是直接利用气体或者通过各种手段将物质变成气体,使之在气体状态下发生物理、化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成纳米微粒的方法。气相法分为化学气相法和物理气相法,其中采用电爆炸金属钛丝是物理气相法中制备纳米球形钛粉常用的一种方法。

电爆炸法是将金属钛丝固定在一个充满惰性气体的反应室中,丝两端的卡头为两个电极,它们与一个大电容相连接形成回路,金属丝在高压、大电流下进行加热,待其熔断后在电流中断的瞬间,卡头上的高压在熔断处放电,使熔融的金属在放电过程中进一步加热变成蒸汽,在惰性气体碰撞下形成纳米金属粒子。该法所制备的粒子是球形的,尺寸约 $10\sim 200\ \text{nm}$ 。

电爆炸金属丝的特点是所制备的金属粉末为纳米级,有大的表面活性、高的表面能等。虽然该工艺的产率较低,目前制备球形钛粉的产率大概是 $1\ \text{kg/h}$,但仍然是一种批量生产纳米球形钛粉的重要方法。纳米球形钛粉的应用非常广阔,但其偏高的价格却抑制了其应用。美国和俄罗斯都在致力于将这一加工工艺形成整体生产线并提高产能,国内已有部分科研机构和厂家对此工艺进行改进,预计质量和产量将一步提升至国际先进水平^[22-23]。

2 结 语

随着科学技术的发展,球形钛粉制备技术将进一步完善及产业化,其应用将不断得到扩展,制备球形钛粉的新技术与新工艺将越来越多,但目前许多新技术、新工艺还停留在实验室研究阶段,其工艺稳定性有待进一步提高,离实现工业化批量生产还有一段距离。目前,球形钛粉的制备技术改进仍以在上述常见的几种方法上改进工艺及设备为主,几种工艺有其各自的优缺点,制备的粉末有各自的特点及适用性。随着钛粉末冶金工艺在航空航天、生物医用等领域中的广泛应用,预计PREP制备球形钛粉会得到更进一步的发展。

参考文献:

- [1] 赵瑶,贺跃辉,江垚.粉末冶金 Ti6Al4V 合金的研制进展[J].粉末冶金材料科学与工程,2008(4):70-78.
- [2] 吴引江,梁永仁.钛粉末及其粉末冶金制品的发展现状[J].中国材料进展,2011(6):44-50.
- [3] 马廷灿,姜山,万勇,等.钛金属市场前景及其新兴生产技术[J].新材料产业,2009(6):49-54.
- [4] JYOTSNA D M, LI Lin. Development of titanium boride (TiB) dispersed titanium (Ti) matrix composite by direct laser cladding [J]. Materials Letters, 2010 (64): 1010-1012.
- [5] 张慧芳,张治民.钛合金成型新技术[J].山西科技,2008(3):156-157.
- [6] 黄卫东,吕晓卫,林鑫.激光成形制备生物医用材料研究现状与发展趋势[J].中国材料进展,2011,30(4):1-10.
- [7] 李德元,宋丹,张广伟,等.低温高速火焰喷涂制备钛涂层[J].材料研究与应用,2010(4):538-541.
- [8] 陈建强,刘敏,邓春明,等.可控气氛喷涂钛涂层及涂层电化学性能[J].沈阳工业大学学报,2010(1):36-39.
- [9] 张文毓,施浩兴.钛聚合物的应用进展[J].化学与黏合,2011,33(5):63-66.
- [10] 张春华,李克军,李安学,等.高温防腐涂料与热障防腐涂层技术的研究进展[J].化学与黏合,2011,33(6):60-63.
- [11] 古忠涛,叶高英,刘川东,等.射频等离子体球化钛粉的工艺研究[J].粉末冶金技术,2010(4):120-124.
- [12] 古忠涛,叶高英,金玉萍.射频感应等离子体制备球形钛粉的工艺研究[J].强激光与粒子束,2011(12):3353-3357.
- [13] 欧阳鸿武,余文焘,陈欣,等.利用球化效应激光扫描制

- 备球形 Ti 粉的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(9): 1608-1612.
- [14] 郭晓梅. 注射成形用球形粉末制备技术及其性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [15] 周洪强, 陈志强. 钛及钛合金粉末的制备现状[J]. 稀有金属快报, 2005(12): 11-16.
- [16] 刘学晖, 徐广. 惰性气体雾化法制取钛和钛合金粉末[J]. 粉末冶金工业, 2006, 10(3): 18-22.
- [17] 王智平, 张振宇, 苏义祥, 等. 金属合金粉末的研究与发展[J]. 铸造, 2004, 53(6): 415-418.
- [18] 喻岚, 李益民, 邓忠勇. 粉末冶金钛合金的制备[J]. 轻金属, 2003(9): 43-47.
- [19] 王琪, 李圣刚, 吕宏军, 等. 雾化法制备高品质钛合金粉末技术研究[J]. 钛工业进展, 2010, 27(5): 16-18.
- [20] 杨福宝, 徐验, 石力开. 球形微细金属粉末超声雾化技术的最新研究进展[J]. 稀有金属, 2005, 29(5): 789-790.
- [21] 任金莲, 刘纯荣, 吴胜举, 等. 恒载超声雾化制取金属粉末的改进方法[J]. 应用声学, 1997, 16(6): 34-37.
- [22] 牟世娟, 韩伟, 牟世霞. 浅谈电爆炸金属丝制备纳米金属粉末[J]. 中国高新技术企业, 2012(3): 75-76.
- [23] KOTOV Y A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003(5): 539-550.

The situation of preparation technology of spherical titanium powders

XIE Huanwen, ZOU Liming, LIU Xin, LE Chen, CAI Yixiang

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals) Department of Powder Metallurgy, Guangzhou 510650, China

Abstract: This article briefly describes several common preparation methods of spherical titanium powders, including spheroidization (plasma spheroidization, laser spheroidization), atomization (gas atomization, centrifugal atomization, ultrasonic atomization) and gas phase method. The characteristics of these preparation methods are also analyzed, and finally the development trend of preparation technology of spherical titanium powders is presented.

Key words: titanium powders; atomization; spheroidization; gas phase method