

等离子体气相蒸发法制备超细球形钨粉

刘晓平, 王快社

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:采用等离子体蒸发法实现了钨粉的球化、细化和纯化,制备出超细球形钨粉,同时研究了载气量和送粉量等工艺参数对球化后钨粉形貌和粒度的影响.结果表明,等离子体处理后产品仍为纯金属钨粉,形状由不规则变为球形,颗粒平均粒径由原料的 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 减小至 $200\ \text{nm}$ 左右,振实密度由 $13.21\ \text{g}/\text{cm}^3$ 提高到 $15.78\ \text{g}/\text{cm}^3$.等离子体气相蒸发法是制备高振实密度高纯微细球形粉体的有效技术.

关键词:等离子体气相蒸发法;钨粉;球化;细化

中图分类号:TF 123.2

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2012)04-0593-05

近年来,难熔金属及其化合物的球形粉末有着越来越广泛的用途,球形钨粉就是其中之一.球形钨粉在制取低温熔融金属多孔过滤器、离子器及电子管阴极等方面,获得了广泛的应用^[1,2].在热喷涂领域,由于球形钨粉流动性很好,用它制得的涂层具有更好的耐磨性^[3].此外,用球形钨粉做成的压坯在烧结过程中收缩非常均匀,可实现精确的尺寸控制等优点^[4].

对难熔金属及其化合物球形粉末的制备研究,国外早在上世纪60年代就开始了^[5].美国的联合化学公司用气相沉积法从WF₆中制得了 $40\sim 650\ \mu\text{m}$ 的大粒度球状钨粉,但该工艺涉及到强烈腐蚀性的HF产物,劳动条件恶劣,对环保要求很高.Wahl等人则将难熔金属及其化合物粉末通过一个充有保护气氛的竖式碳管炉,让粉末在坠落的过程中受到碳管炉的加热而熔化,从而转变成球形粉末.这种方法的缺点是粉末容易粘到管壁上.在国内,株洲硬质合金厂从WF₆制取细颗粒($3\sim 5\ \mu\text{m}$)球形钨粉,该工艺同样也涉及到强烈腐蚀性气体HF,离规模化生产尚有一定的距离.自贡硬质合金厂^[6]利用造粒烧结法生产应用于热喷涂的球形粉末,制得了粒径为 $40\sim 750\ \mu\text{m}$ 的球形钨粉末,但用这种方法制得的粉难以达到很高的致密度.

等离子体作为制备超微粉体的气相法^[7-12]之一,感应等离子炬提供了一个能量集中(等离子体中心区温度高达 $10\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上)、温度较高的反应环境,具有产品呈球形、分散性好、反应气氛可控等特点.因此特别有利于晶粒的细化及球化,而且使整个制备过程速度快,可实现连续化生产^[13].实验利用自行设计的感应等离子体装置,自制水冷系统,将形状不规则的钨粉颗粒由携带气体氢气送入等离子体炬中,使之被迅速气化、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,并在极短的时间内迅速凝固,从而制得了高纯度、高球形度的钨粉体,同时探讨了工艺参数对最终粉体的影响规律^[14,15].本方法同样可以推广到其他难熔金属或陶瓷的球化和细化.

1 实验装置与方法

1.1 实验装置及原料

图1为实验装置示意图.其中等离子体发生器用于产生激励电磁场,频率为 $4\ \text{MHz}$,额定功率为 $100\ \text{kW}$,内部通有工作气体氩气;热交换室为双层结构,内部通水冷却;气固分离室,尾气回收系统.

所用原料粉末为某硬质合金厂生产的形状不规则的钨粉,过筛200目,纯度 $>99.9\%$.送粉气体和工

收稿日期:2012-01-09 修改稿日期:2012-09-04

基金项目:陕西省重大科技创新项目(S2011zk1087)

作者简介:刘晓平(1974-),女,山西河曲人,硕士,讲师,主要从事难熔金属相关研究.

作气体分别为高纯 H_2 气和高纯 Ar 气. 通过 JSM-6700F 高分辨率扫描电子显微镜对球化前后钨粉粒度和形貌进行观察分析, 统计出经球化处理的球形颗粒所占的百分比, 每个样品随机取样统计 3 次, 然后取算术平均值作为该样品的球化率, 并用 BT-300 粉体振实密度仪测定等离子体处理前后钨粉的振实密度. 用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 X 射线衍射仪(XRD)分析粉体物相, 铜靶 $K\alpha$ 辐射.

1.2 试验方法

超细球形钨粉制备流程如下: 将原料钨粉进行充分干燥, 然后装入供粉室, 排除空气后与大气隔绝. 罐体抽真空后, 通入工作气体 Ar 气, 起动机组, 建立稳定的氩等离子体炬, 原始钨粉通过 H_2 气送入等离子体炬, 进入等离子体炬的钨粉颗粒在很短的时间内吸收大量的热而迅速气化、裂解, 熔融的颗粒在表面张力的作用下形成球形液滴, 并以极快的速度离开高温区进入水冷收集罐迅速凝固, 形成细小的球形钨颗粒. 钨粉从旋风分离器底部和金属过滤器过滤网上分别收集. 实验参数见表 1.

2 实验结果及讨论

2.1 样品的 XRD 表征

图 2 为球化前后钨粉的 XRD 图谱. 可以看出, 球化后衍射峰的位置没有变化, 与原料钨粉完全相同, 没有出现氧化钨及其他物质的特征峰. 这是由于等离子体反应器中气氛可控, 笔者采用氢气作为送粉气可同时提供还原气氛, 保证了最终产品为高纯金属钨粉. 研究表明, 等离子体处理对钨粉中杂质元素有明显的去除作用, 篇幅所限本文不再详述.

2.2 球化前后样品的形貌变化及相应的振实密度

图 3 为球化前后钨粉的高分辨率 SEM 照片. 原料钨粉如图 3(a), 为不规则形状的团聚体. 图 3(b) 为载气量(H_2)为 $0.8 \text{ m}^3/\text{h}$, 送粉量为 $50 \text{ g}/\text{min}$ 时所得产品的高分辨率 SEM 照片, 处理后钨粉呈规则的球形, 且表面光滑. 另外, 球化后钨粉的粒径也远远小于原料钨粉, 原料钨粉团聚体的粒径为 $3\sim 5 \mu\text{m}$, 而产品钨粉大部分为 200 nm 左右的颗粒, 说明等离子体处理工艺除包含球化过程外, 还有对钨粉进行细化的过程. 细化原因可能有两个: 首先, 原料钨粉不是单个的实心颗粒, 可能是多孔状的致密度低的钨粒子或由许多小颗粒组成的团聚体. 这些团聚体或不致密的粒子在等离子弧中急剧受热会迅速离解而使钨粉细化. 另外, 钨粉在高温区气化和熔化过程共存, 较小的纳米颗粒可能是钨蒸气冷凝的产物. 钨粉经历了气化-冷凝过程, 这也是产品细化的原因之一.

用粉体振实密度仪测定图 3 中原料钨粉和产品球形钨粉的振实密度分别为 $13.21 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $15.78 \text{ g}/\text{cm}^3$, 球化处理后钨粉的振实密度大于原料钨粉. 本研究所得产品钨粉具有较大的振实密度与其球形度较好有关, 球形度越高振实密度越大.

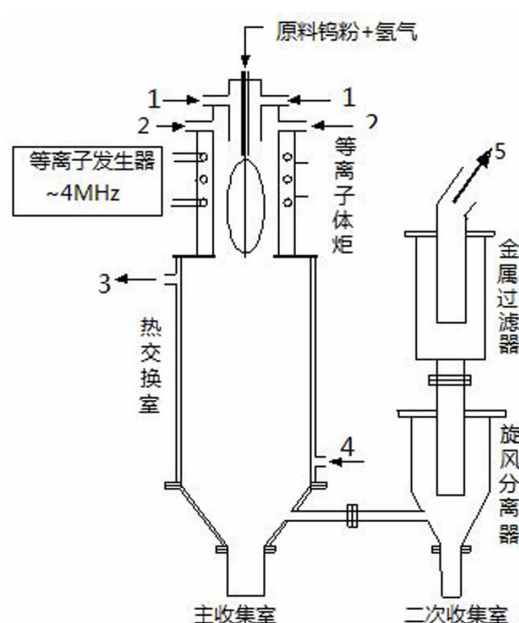


图1 等离子体实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of plasma

表1 等离子体制备超细球形钨粉的实验参数

Tab. 1 Experimental parameters for preparation of ultrafine W powder by plasma

试验参数	参数值
中心气(Ar)流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	0.8
边气(Ar)流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	1.2
携带气(H_2)流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	$0.5\sim 1.2$
钨粉送粉量/ $(\text{g} \cdot \text{min}^{-1})$	$45\sim 90$
原始钨粉 FSSS/ (μm)	$3\sim 5$
等离子体功率/(kW)	65

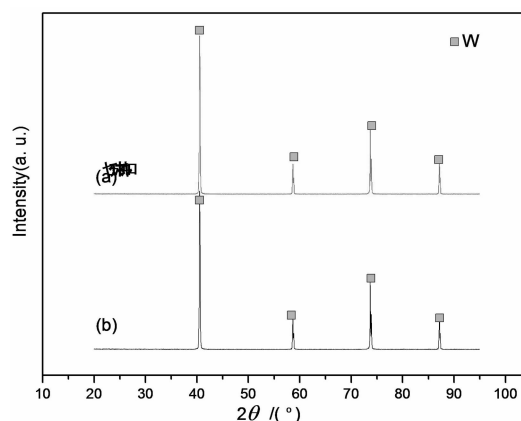


图2 原料钨粉(a)和等离子体处理后钨粉(b)的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of tungsten powders before(a) and after (b) plasma processing

2.3 送粉量对球化效果的影响

图4是其他工艺参数相同、不同送粉量情况下球化样品的高分辨率SEM照片。当送粉量增加时,产品钨粉中大小颗粒的比例会发生明显变化。研究发现,每批次球形钨粉产品中都会包含一些特别大的颗粒,粒径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右,与粒径为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的原料钨粉比较可知:等离子体制备超细球形钨粉不但包括细化过程,还有部分颗粒粗化的现象。可以看出:送粉量为 50 g/min 时,钨粉颗粒形貌如图4(a)所示,几乎被完全球化,

统计出的球化率为 97% ;送粉量为 75 g/min 时,球化样品颗粒的形貌如图4(b)所示,球化率为 90% ;当送粉量进一步增大到 100 g/min 时,如图4(c)所示,产品中较大颗粒的含量明显增多,球形颗粒的比例进一步减小,球化率降为 65% ;送粉量增大到 125 g/min 时,从图4(d)中可以看出只有少部分的钨粉颗粒被球化,球化率仅为 30% 。这说明送粉量对球化率有很大的影响,送粉量越大,钨粉球化率就越小。因此,控制送粉量对钨粉球化效果非常重要。笔者选择 50 g/min 为最佳送粉量。

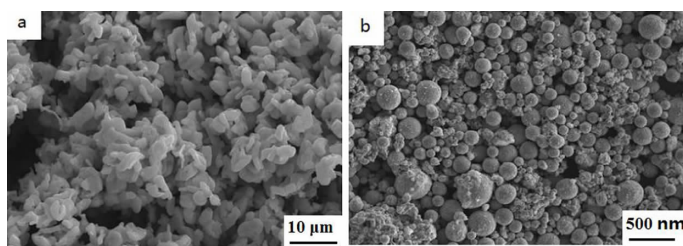


图3 原料钨粉(a)和等离子体处理后钨粉(b)的高分辨率SEM照片

Fig. 3 High resolution SEM images of tungsten powders before(a) and after(b) spheroidization

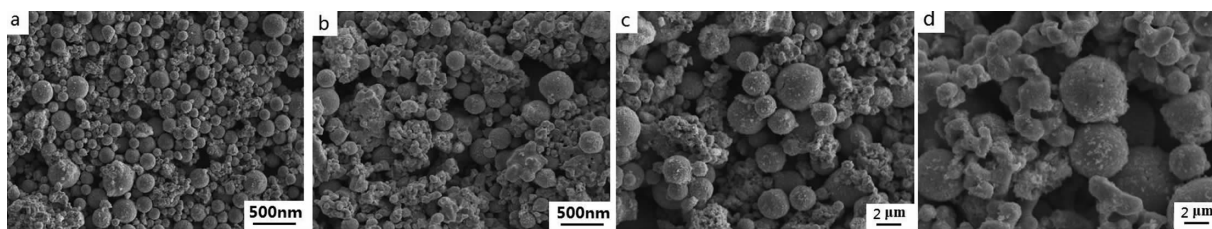


图4 不同送粉量条件下产品钨粉的高分辨率SEM照片

Fig. 5 High resolution SEM images of products obtained at different powder feeding rate

粗化的原因可能是熔融钨粉在凝固固化前的碰撞结合和气相沉积生长共同作用的结果。反应器中物料的浓度随着送粉量的增加而增大,碰撞自由程减小,碰撞几率增大,因此生成的大颗粒增多。另外,等离子弧的功率不变,单位时间所提供的热量一定,而固态钨粉蒸发所需热量较液化时多,因此气化部分所占比率会随送粉量增大而减小。因而,随着加料速度的增大球化产品中大颗粒的所占比例加大。

2.4 载气量的影响

实验中采用氢气作载气将原料钨粉喷入等离子弧,氢还原气氛使制得的钨粉纯度大大提高。氢气载气量的大小同时影响钨粉进入等离子体炬时的分散状态和钨粉在等离子体炬中的停留时间。载气量越大,钨粉通过等离子体炬时的分散性越好,等离子体炬的热利用率越高,所得钨粉的均匀性也越好。然而,随着载气量变大,钨粉在等离子弧中的停留时间缩短,而钨粉熔化或气化需要在等离子弧中吸收足够的热量,因此过大的载气量也会影响球化的质量。

另外氢气的引入使等离子体的性质发生非常大的改变,最主要的是使等离子体的焓值、热导率大大增加。这既保证了等离子体具有更高的可以赋予原料粉体的能量,也增强了等离子体与原料粉体之间的能量交互作用。因此,氢气含量必将对粉体的粒度及其形貌产生影响,本实验中氢气在等离子气中含量是由载气量决定的。图4是其他工艺参数相同,不同载气量下所得钨粉的高分辨率SEM图。图5(a)是载气量为 $0.50\text{ m}^3/\text{h}$ 时产品钨粉SEM照片,分散效果很好,球形度也相应较好,球化率几乎达到 100% 。与图3(b)(H_2 : $0.8\text{ m}^3/\text{h}$)相比,所得钨粉仍为球形颗粒,只是图5(a)产品钨粉分散性有所下降。在图5(b)中,因为采用更大的载气量 $1.2\text{ m}^3/\text{h}$,在下降过程中颗粒速度高,相互接触的机会增加,粘结频率高,大颗粒钨粉增多;此时在高温区停留时间短,部分钨粉颗粒没有熔融而直接逃逸等离子炬的高温区,球化率偏低。因此,在等离子体制备球形超细钨粉的过程中,控制合适的载气量是非常必要的。笔者选用 $0.8\text{ m}^3/\text{h}$ 流量的 H_2

作载气时效果较好。

3 结 论

1)采用等离子体气相蒸发法可以制备出高振实密度高纯微细球形钨粉。在最佳工艺参数下,产品钨粉球形度好,平均粒径为 200 nm;振实密度为 15.78 g/cm^3 ,与原料钨粉振实密度 13.21 g/cm^3 相比显著提高。

2)考察了载气量和送粉量对产品形貌和粒度的影响。得出最佳工艺参数为:等离子体功率 60 kW,载气量 $0.8 \text{ m}^3/\text{h}$,送粉量 50 g/min 。

3)等离子体气相蒸发法处理钨粉除球化功能外,还同时包含纯化、细化和个别粒子粗化过程。

4)等离子体反应器内气氛可控,有利于制备出高纯钨粉,此工艺简捷快速,具有良好的工业化前景。因此,等离子体气相蒸发法是制备高振实密度超细球形钨粉的有效方法。

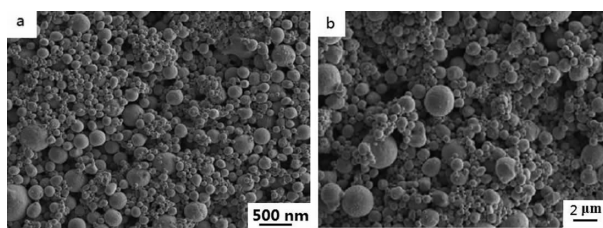


图5 不同载气量条件下产品钨粉的高分辨率 SEM 照片

Fig. 5 High resolution SEM images of products obtained at different carrier gas flowing rate

参考文献 References

- [1] SASANGI R K, MOCANDLISH L E, KEAR B H, et al. Grain growth inhibition in sintered nanophase WC/Co alloys[J]. Int J Powder Metallurgy, 1999, 35(1): 27-33.
- [2] 李金泉, 黄德武, 王敏杰. 不同装甲靶板价电子结构对钨合金穿甲弹变形特征的影响[J]. 材料工程, 2010, (7): 59-63.
LI Jin-quan, HUANG De-wu, WANG Ming-jie. Effect of valence electron structures of different targets on deformations of tungsten alloy penetrators[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (7): 59-63.
- [3] 侯玉柏, 曾克里, 于月光, 等. 等离子球化钨粉[J]. 有色金属, 2008, 60(1): 41-43.
HOU Yu-bai, ZENG Ke-li, YU Yue-guang, Plasma spheroidization of tungsten powder[J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(1): 41-43.
- [4] 郭双全, 葛昌纯, 冯云彪, 等. 低成本等离子体球化技术制备热喷涂用球形钨粉的工艺研究[J]. 粉末冶金工业, 2010, (3): 1-4.
GUO Shuang-quan, GE Chang-chun, FENG Yun-biao. Research on low-cost plasma spheroidization technology for spherical tungsten powder used in thermal spraying[J]. Powder Metallurgy Industry, 2010, (3): 1-4.
- [5] HEDGER H J, HALL A R. Preliminary observations on the use of the induction-coupled plasma torch for the preparation of spherical powder[J]. Powder Met, 1961, 8(1): 65-72.
- [6] 姜文伟, 普崇恩. 等离子喷雾法制取球形钨粉工艺探索[J]. 硬质合金, 2000, 17(2): 85-88.
JIANG Wen-wei, PU Chong-en. Investigation of process for spherical tungsten powder by plasma automation[J]. Cemented Carbide, 2000, 17(2): 85-88.
- [7] VALENTINIA L, ARMENTANO I, KENNYA J M, et al. Pulsed plasma-induced alignment of carbon nanotubes[J]. Materials Letters, 2003, 57(22): 3699-3704.
- [8] TENDERRO, TIXIER C, TRISTANT P, et al. Atmospheric pressure plasmas: A review[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(1): 2-30.
- [9] QIAN Li-juan, LIN Jian-zhong, XIONG Hong-bin. Numerical modeling in radio frequency suspension plasma spray of zirconia powders[J]. Plasma Chem Plasma Process, 2010, 30(8): 733-760.
- [10] KUMAR S, SELVARAJAN V. Plasma spheroidization of iron powders in a non-transferred DC thermal plasma jet[J]. Materials Characterization, 2008, 59(6): 781-785.
- [11] 田开文, 尚福军, 史洪刚, 等. 感应等离子体超细钨粉制备技术研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2010(1): 63-66.
TIAN Kai-wen, SHANG Fu-jun, SHI Hong-gang, et al. Research on the preparation technology of super-fine tungsten powder by induction plasma[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2010(1): 63-66.
- [12] 古忠涛, 叶高英, 刘川东, 等. 射频感应等离子体制备球形钨粉的工艺研究[J]. 强激光与粒子束, 2009, 21(7): 1079-1082.
GU Zhong-tao, YE Gao-ying, LIU Chuan-dong, et al. RF induction plasma spheroidization of tungsten powders[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2009, 21(7): 1079-1082.

(下转第 608 页)

- [6] 刘道华, 冯 岩, 原思聪, 等. 改进遗传算法的液压锚杆钻机冲击机构的优化设计[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2009, 41(1): 121-125
- LIU Dao-hua, FENG Yan, YUAN Si-cong, WANG Rui, Optimal design of impact machine for hydraulic roofbolter based on improved genetic algorithm. [J]. Xi'an Univ. of Arch. & Tech.: Natural Science Edition, 2009, 41(1): 121-125.

Optimization of temperature control of regenerative magnesium reducing furnace based on genetic algorithm

XIAO Qing-ling¹, YU Jun-qi², WANG Hai-feng¹

(1. Inst. of Arch. Desi., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;
2. Info. & Cont. Engi. school, Xi'an Univ. of Arch. & Tech. Xi'an 71005, China)

Abstract: Heat accumulation magnesium reducing furnace is a complex controlled object, with temperature as the main factor. In order to meet the requirements and improve control system performance, PID control based on genetic algorithms is used. Genetic algorithm is adopted to optimize the three parameters of PID controller to achieve the best performance value. The temperature control system performance of the regenerative magnesium reduction furnace is improved with algorithm through simulation. The smoothness and raw material utilization efficiency of this system are enhanced to save the conventional energy.

Key words: *regenerative magnesium reducing furnace; temperature; genetic algorithm*

Biography: XIAO Qing-ling, Master. Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-013289265556, E-mail: yuwei-2008@163.com

(上接第 596 页)

- [13] CELIK C, ADDONA T, et al. Method and transferred arc plasma system for production of fine and ultrafine powders[P]. US, 6379419B1, 2002-4-30.
- [14] LEPAROUX M, KIHN Y, PARIS S, et al. Microstructure analysis of RF plasma synthesized TiCN nanopowders [J]. Int J Refract Metals and Hard Mater, 2008, 26(4): 277-285.
- [15] SHINODA K, TAN Y, SAMPATH S. Powder loading Effects of yttria stabilized zirconia in atmospheric dc plasma spraying[J]. Plasma Chem Plasma P, 2010, 30(6): 761-778.

Preparation technology of spherical ultrafine tungsten powders with plasma evaporation method

LIU Xiao-ping, WANG Kuai-she

(School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055, China)

Abstract: With plasma evaporation method, spheroidization, refinement and purification, spherical ultrafine tungsten powders were prepared, and the effects of the carrier gas flowing rate and tungsten powder feeding rate on the shape and size of products were studied. The results showed that spherical pure tungsten powders can be obtained from irregular powder, and the tap density was much enhanced after plasma processing. The average size was reduced from 3~5 μm to 200 nm and the tap density was raised from 13.21 g/cm^3 to 15.78 g/cm^3 . So plasma was a promising method for preparation of spherical ultrafine powders with high tap density and high purity.

Key words: *plasma evaporation method; tungsten powder; spheroidization; refinement*

Biography: LIU Xiao-ping, lecturer, Master, Xi'an 710055, P. R. China. Tel: 0086-15802927068, E-Mail: pliu0158@126.com