

制取快速凝固微细金属粉末的 装置和原理^①

陈振华 黄培云 蒋向阳 王 云 周多三

(中南工业大学粉末冶金研究所,长沙 410083)

摘 要

在研究和分析了多种快速凝固制粉装置的工作原理后,提出了金属熔体的多级快速凝固过程的成粉理论,并以此理论为基础研制出一系列制取微细金属粉末的新型快速凝固装置。这类装置能够生产多种非晶、准晶、微晶和微细金属粉末,制粉装置的凝固速度为 $10^5 \sim 10^6$ K/s,粉末平均粒度最细可达 $5 \sim 15 \mu\text{m}$,生产量为 $2 \sim 5 \text{ kg/min}$,可连续生产,生产成本和普通气体雾化方法相当。对装置的工作特性进行了详细介绍,其结果表明,由著者发明的多级快速凝固装置既是制取非晶、准晶、和微晶粉末的理想装置,又是制取微细金属粉末的高效装置。

关键词: 多种快速凝固制粉装置 成粉理论 微细金属粉末

目前在国内采用快速凝固制取非晶、准晶、和微晶粉末的方法有很多种,比较典型的方法有超声雾化法^[1]、离心雾化法^[2]和机械雾化法^[3]等。其中离心雾化法主要包括旋转盘雾化法、旋转水雾化法和旋转电极雾化法等,而机械雾化法则主要指双辊雾化法和三辊雾化法等。

诸多方法有各自特点,但是作为一种工业性生产方法,上述方法都不够完善,其主要矛盾表现在粉末生产量和冷却速度以及粉末生产成本上。

著者详细地研究了各种快速凝固制粉装置的工作原理后,根据液态金属凝固的一些基本规律,提出了金属熔体的多级快速凝固过程的成粉理论,并根据该理论研制出一系列新型的快速凝固制取微细粉末装置,这类装置能够生产多种非晶、准晶和微晶粉末,装置的冷速度

为 $10^5 \sim 10^6$ K/s,粉末平均粒度最细可达 $5 \sim 15 \mu\text{m}$,粉末生产量为 $2 \sim 5 \text{ kg/min}$,生产成本与普通气体雾化法相当。

1 问题的引入

著者研究和分析了气体雾化、旋转盘雾化、超声雾化和双辊及三辊雾化法等多种制取粉末装置后,得到如下启示:

(1) 普通气体雾化通过高速摄影装置观察到如下阶段:

熔融金属液流 → 破碎成液粒 → 熔融液粒 → 急冷成固体颗粒

J. Tallmadge^[4]提出,在普通气体雾化下部喷射区内,金属液粒的速度 $u(\text{m/s})$ 为距离顶角高度 z 的函数。在距离顶角 $0.1 \sim 0.4 \text{ m}$ 内,金属液粒速度的衰减可用 $u = Ae^{-Bz}$ ($A = 18.5$, B

① 本文于1993年6月10日收到初稿

=0.8)来描述。根据这个公式,假设气体雾化粗颗粒的冷凝速度为 $10^2 \sim 10^3$ K/s,则在0.1~0.4 m区域内,金属液粒的喷射速度为18~14 m/s,由于金属液粒跨越该区域的时间极短,金属液体的温度降低得比较少,因此只要把熔体稍微过热或熔体具有一定过冷度,则大多数粗颗粒在此区域呈现融熔状态。

(2) 对于旋转盘雾化、超声雾化、双辊雾化等诸多的快速凝固制粉装置来说,仍然不能通过破碎成液粒的瞬间将熔体直接冷至固态。在旋转盘雾化法中,被双辊雾化的液粒则是靠淬冷池或第三辊冷凝(又称三辊雾化法),即使在超声雾化中,离喷嘴1 m左右区域仍有颗粒尚未凝固^[5],若在其间设置隔板仍存在碎化颗粒效果。特别是粉末制备量较大时,绝大多数快冷制粉装置均不能在熔体雾化成液粒时使得熔粒瞬间速凝。

(3) 根据以上分析得知,在熔融金属液流雾化成液粒到急冷成固体颗粒前均存在一个熔融金属过冷状态(由于金属液分散而造成)或“中间待凝状态”(由于金属液过热而造成),另外,熔体的冷凝效果不仅取决于熔体接触面积,而且取决于熔体的热沉接触时间(即熔体和热沉的接触方式),因此,往往可借助于提高金属熔液的加热温度,缩短和热沉接触时间,人为地制造一个“中间待凝区域”。问题的关键是熔融金属过冷区域或中间待凝区域在制备快速凝固粉末中有何作用,是否能在这个区域将金属熔体进一步雾化粉碎,然后急冷凝固,即把一个单纯的快冷过程变成一个雾化→粉碎→急冷的多级过程,这就是本文的研究目的。

2 问题的深入

通常,人们所指的快凝固技术(Rapidly solidification Technology)实际上包括急冷凝固技术(Rapidly Quenching Technology)和大过冷技术(Large Undercooling Technology)。所谓急冷凝固技术是指提高熔体凝固时的传热速度,从而

提高凝固时冷速的快速凝固技术。在这个过程中,熔体形核时间极短,来不及在平衡熔点附近凝固,而只能在远离平衡熔点的较低温度凝固,因而具有很大的凝固过冷度和凝固速度。而大过冷技术则是指抑制熔体的非均匀形核,提供近似均匀形核条件,在这个过程中虽然熔体冷速不高但也能达到很大的凝固过冷度,从而提高凝固速度的快速凝固技术。显而易见,急冷凝固技术和大过冷技术都能使金属熔体具有很大的凝固过冷度和凝固速度,但是为了便于区分两种快凝机理在本文中把急冷凝固技术产生的金属熔体快凝效果称之为急冷效果,而把大过冷技术产生的金属熔体快凝效果称之为大过冷效果。

著者在详细研究了急冷技术和大过冷技术的原理和装置后,提出如下问题:

(1) 在采用各种装置制取急冷粉末的快速凝固过程中,人们往往只注意到装置的急冷效果,而经常忽视了装置的大过冷效果。

各种制取快速凝固粉末装置通过喷雾或离心将熔体分散成微细液粒时,同时产生了两个效果。其一,液粒变小和分散,减少了同一时刻凝固的熔体体积,增加了其散热面积,提高了熔体与散热介质(热沉)的导热速率,产生了急冷效果。其二,液粒变小和分散,将熔体某些夹杂物、杂质等异质核心孤立地分开,即在绝大部分金属液粒中抑制或消除了非均匀形核,增加了颗粒的过冷度,产生了大过冷效果。

(2) 如上所述,金属熔体变小和分散同时产生了急冷效果和大过冷效果。若在技术上实现反复实现分散和碎化金属液粒过程(我们称这一过程为多级过程),就能使金属熔体的液粒愈来愈细,其急冷速度愈来愈高,其过冷度愈来愈大,其近似均匀形核条件愈来愈有利,使得急冷效果和大过冷效果有机地结合,达到理想的快速凝固过程。

(3) 一种快速凝固制粉装置假若既具有急冷效果又具有大过冷效果,那么这种装置既能作为一种制取非晶、准晶和微晶粉末的理想

装置,又能作为一种性能优异的制取微细粉末装置。

3 多级快速凝固制粉装置的工作原理及其过程分析

根据金属液粒急冷效果和大过冷效果有机结合的原理,研制出一系列新型的快速凝固制粉装置^[6-8]。快速凝固制粉装置如图1所示,其工作原理为,首先将金属熔体过热到一个比较高的温度,然后采用常规的气体雾化装置(也可采用超声雾化装置)将熔体雾化成很小的液粒,被雾化液体喷在高速旋转装置上,离心破碎成微小液粒。与此同时,向高速旋转装置喷入冷却剂,冷却剂被高速旋转装置离心雾化成雾珠,雾珠和金属液粒机械混合在一起并且起着隔离金属液粒的作用,冷却剂雾珠和金属液粒再经高速旋转盘,辊单次或多次粉碎变得愈来愈细。在粉碎过程中,控制金属液粒和热沉

接触时间,尽量避免金属液粒在充分破碎前凝固,被充分粉碎的金属液粒最终被冷却剂冷却和带出,整个过程可连续不断地进行,冷却剂可用水、油、液氮或其他液体惰性介质。

有关多级快速凝固制粉装置的过程分析如下:

(1) 装置的急冷效果

金属熔体在多级快速凝固制粉装置内经过充分破碎,液粒变得极细,具有明显的急冷效果,根据粉末冷却速度计算公式^[9] $\dot{T} \propto \frac{k(T_0 - T)}{\rho \cdot c \cdot r}$, 式中 $\dot{T}$ 为冷却速度, T_0 为金属液体温度, T 为环境温度, ρ 为材质密度, c 为凝固过程中合金的平均比热, k 为热交换系数, r 为金属液粒的半径。从该公式得出液粒半径愈小,粉末冷却速度愈大。

(2) 装置的大过冷效果

采用大过冷速凝固技术的具体方法大致可以分为两类,一类是金属液粒弥散法,另一类是在较大体积熔体中获得大的凝固过冷度的方

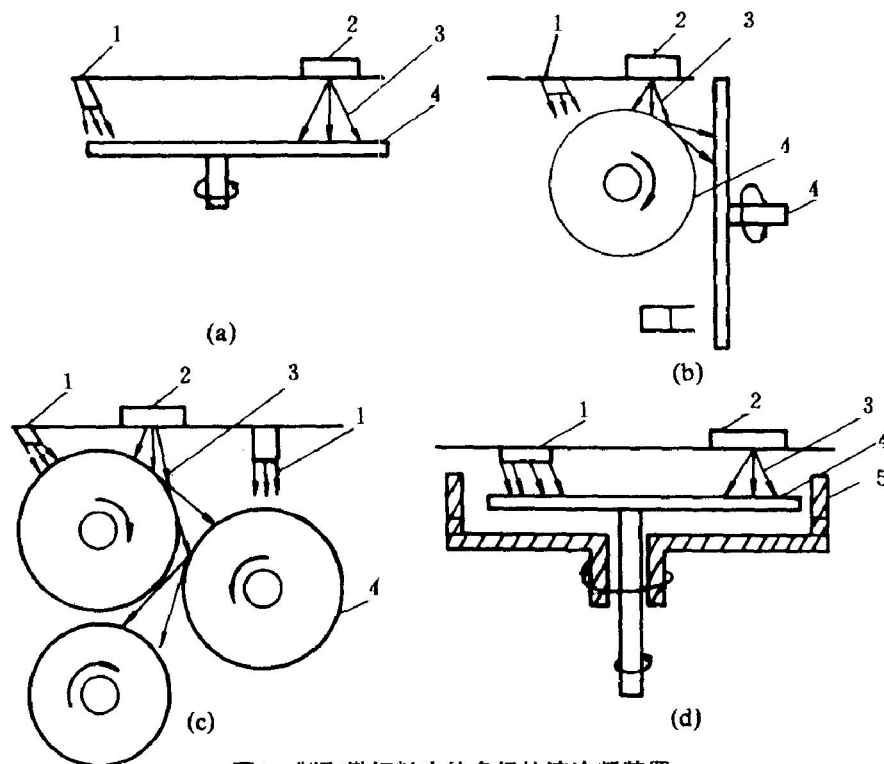


图1 制取微细粉末的多级快速冷凝固装置

1—冷却剂; 2—雾化喷嘴; 3—金属液粒; 4—旋转圆盘; 5—反向旋转罩;

法。金属液粒弥散法中最著名的方法是 David Turmbull 发明的乳化法^[10]。最常用的乳化液为聚苯醚和氯化物的共晶成分盐等。在多级快速凝固制粉装置的工作过程中,采用水、油、液氮和其他惰性液体介质注入高速旋转装置,产生非常微细的雾珠,能够非常有效地隔离被高速旋转装置离心雾化的金属液粒,将熔体某些夹杂物、杂质、异质核心孤立分开,并且阻碍已经分散的金属液粒再度熔合,给金属熔体提供近似均匀形核条件,达到过冷效果。金属熔体经过多级破碎,粒度愈细其大过冷效果愈明显。特别令人注意的是,采用雾状水珠作为载体来分散金属液粒,大过冷效果同样明显,虽然对某些金属存在一个表面氧化问题。但由于整个过程时间极短,氧化极为轻微,即使有轻度的表面氧化,对于造成大过冷影响甚小^[11]。

(3) 装置的多级过程

所谓装置的多级过程是指在快速冷凝制粉装置内实现反复实施分散和碎化金属液粒过程。在技术上保证金属熔体经过多级装置被充分破碎而不至于在中途凝固。有利于金属熔体不至于中途凝固是基于如下一些理由:①在制粉过程中,金属熔体过热到一个比较高的温度,保证金属熔体的充分破碎。②金属熔体变得很细,具有较高的过冷度,在远离金属熔点以下温度仍具有被破碎效果。③根据著者计算,冷却剂虽然包围和隔离金属液粒,但整个过程时间极短,假若金属液粒的粒径没有达到足够小,则不至于被冷却剂冷凝。

根据以上分析表明,多级快速冷凝装置具

有急冷和大过冷双重效果,能够使金属熔体达到理想的快速凝固状态。

4 多级快速凝固制粉装置的工作特性

4.1 多级装置制取微细金属粉末的效果

(1) 如图1(a)所示,若仅采用上部气体雾化装置,雾化气体的压力为0.6~1.0 MPa,制得 Al 粉末的平均粒度为100~150 μm ,粉末冷速为 10^2 ~ 10^3 K/s,启动全部装置制得的铝粉末平均粒度为15~20 μm ,粉末冷速为 10^5 ~ 10^6 K/s。

(2) 若采用图1(b)所示装置,关闭最后一级旋转装置,制得 Al 粉末平均粒度为30~35 μm ,启动全部旋转装置,制得粉末的平均粒度为10~15 μm 。

(3) 若采用图1(c)所示装置关闭最后一级旋转装置,制得 Al 粉末的平均粒度为15~20 μm ,启动全部旋转装置,制得粉末的平均粒度为10~13 μm 。

(4) 若采用图1(d)所示装置,关闭最后一级旋转装置,装置和图(1)(a)相同,启动反向旋转罩,制得 Al 粉平均粒度为7~11 μm 。

4.2 粉末的粒度和粒形

表1为目前世界各国采用快速冷凝制粉装置性能的比较。表2所示结果为采用多级快速冷凝装置制得的多种金属粉末的平均粒度和粒度分布。表中结果表明采用多级快速冷凝制粉装置能够制得平均粒度极细粉末。图2为多级

表1 多级快冷制粉装置与国内外快冷制粉装置性能比较

企业和单位	采用方法	冷却速度 /K·s ⁻¹	粉末平均粒度 / μm	雾化压力 /MPa	粉末形状
美国麻省理工学院	超声雾化	10^4 ~ 10^5	22	8.3	球形
瑞典金属研究所	超声雾化	10^4 ~ 10^5	45	5.2~5.9	球形
英国伦敦帝国大学	上喷法	10^3 ~ 10^4	25	2.15	类球形
美国普拉特惠特尼飞机制造公司	旋转圆盘	10^5 ~ 10^6	25~80	-	球形加类球形
日本东北大学	旋转罩法	10^4 ~ 10^5	20~30	0.6~0.8	不规则
中国东北101厂	水平气体雾化	10^2 ~ 10^3	-200目占50%	0.5~0.8	不规则
中南工业大学	多级快冷	10^5 ~ 10^6	5~15	0.6~0.8	球形加类球形

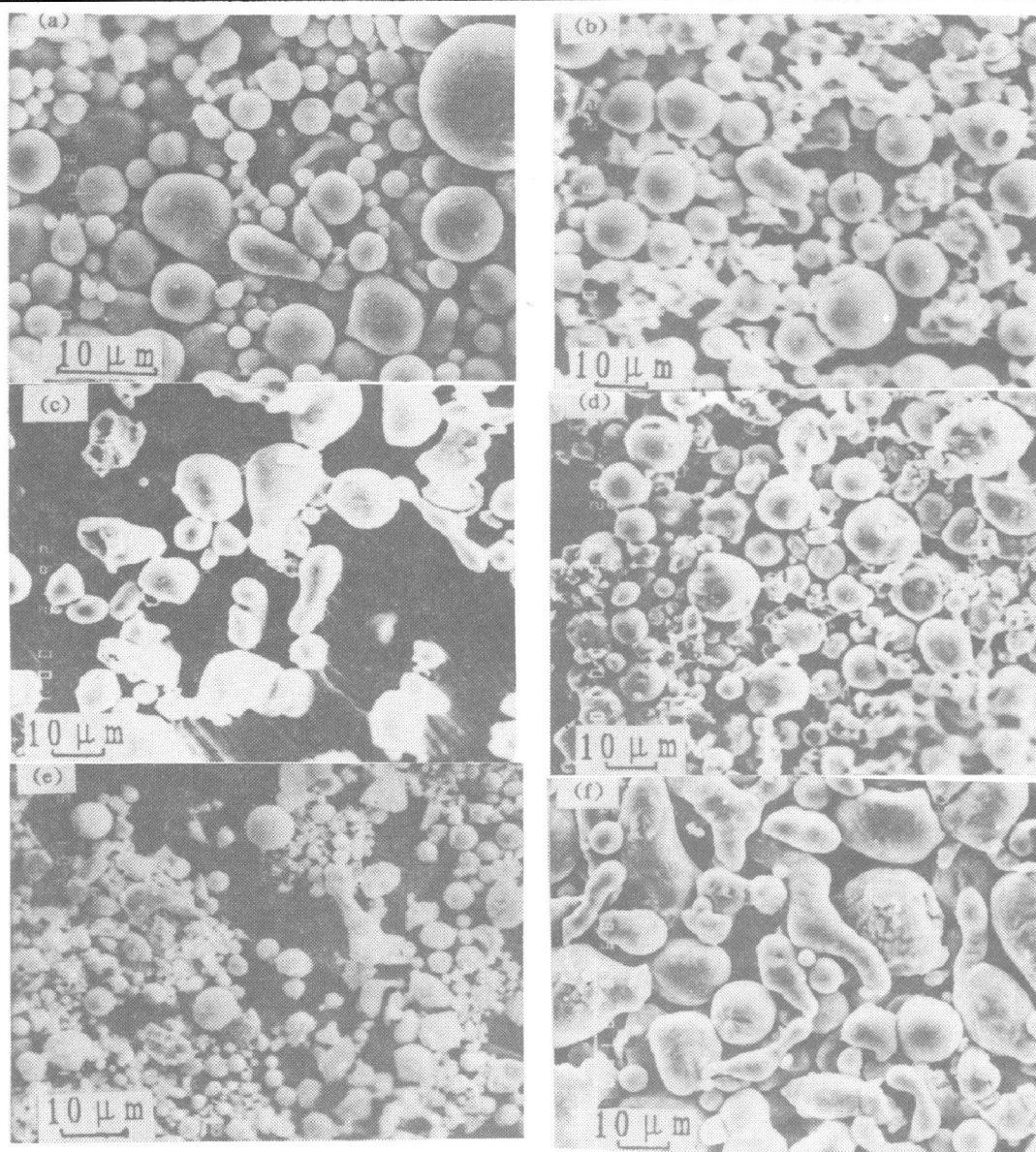


图2 由多级快速凝固装置制备的粉末形貌照片

(a)—Al粉;(b)—Cu-Sn粉;(c)—Sn粉;(d)—Cu粉;(e)—Bi粉;(f)—Fe-P-C粉

表2 多级快冷装置的粉末平均粒度和粒度分布

样品	平均粒度 / μm	粒度分布范围/ μm						
		0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30	>30
Al	12.0	11.1	24.4	36.0	17.2	2.41	2.91	余
Al	10.6	15.3	36.2	30.3	10.2	1.82	1.75	余
AlSi ₁₂	9.4	18.4	39.7	25.5	9.8	1.05	1.01	余
Cu	12.3	14.4	25.5	21.2	20.0	8.92	3.02	余
Sn	14.5	8.57	16.7	26.9	23.4	14.0	4.22	余
Zn	14.0	9.05	18.3	29.8	25.0	11.2	4.35	余
Sn ₅₅ Bi ₄₅	11.7	12.4	30.4	19.8	13.6	9.3	4.99	余
Pb ₅₅ Bi ₄₅	13.5	13.5	24.9	16.0	13.9	9.78	6.89	余
Sb	4.93	50.1	39.3	7.01	余			
Bi	3.68	60.6	20.8	10.1	余			

快冷装置所制备粉末的形貌照片,这种形状和类球形状说明了粉末液粒主要是在飞行过程被冷却剂所冷却。在图片中一些颗粒为葫芦状、哑铃状和碎块状,说明了在快速凝固过程中金属液粒被破碎的一些过程。

4.3 粉末的冷却速度

采用多级快速凝固装置现已制备出近百种非晶、准晶和微晶粉末。表3列举该类装置制得的部分非晶、准晶、微晶粉末。根据X射线和透射电镜的测试结果,所制得的非晶和准晶粉末的非晶度和准晶度都比较高。另外在制得的微晶粉末中,观察其微结构发现其二次枝晶间距为 $0.4\sim 1\mu\text{m}$,而在某些合金的粉末中出现很多光学无特征区颗粒(如Al-Si, Al-Fe-V-Si, Al-Mn系等合金),根据H. Matyja等人^[12]提出的金属熔体的快速凝固组织的二次枝晶间距与粉

末冷却速度关系式,可以判断装置具有 $10^5\sim 10^6\text{ K/s}$ 的冷却速度,但是根据前面所述,多级快速凝固装置具有大过冷和急冷双重效果,因而正确的提法为,装置具有或相当 $10^5\sim 10^6\text{ K/s}$ 的冷却速度。

图4为快速凝固装置制得的微晶粉末的显微组织,其中图4(a)为快冷粉末的二次枝晶组织照片,图4(b)为快速凝固粉末中的“光学无特征区”颗粒照片。

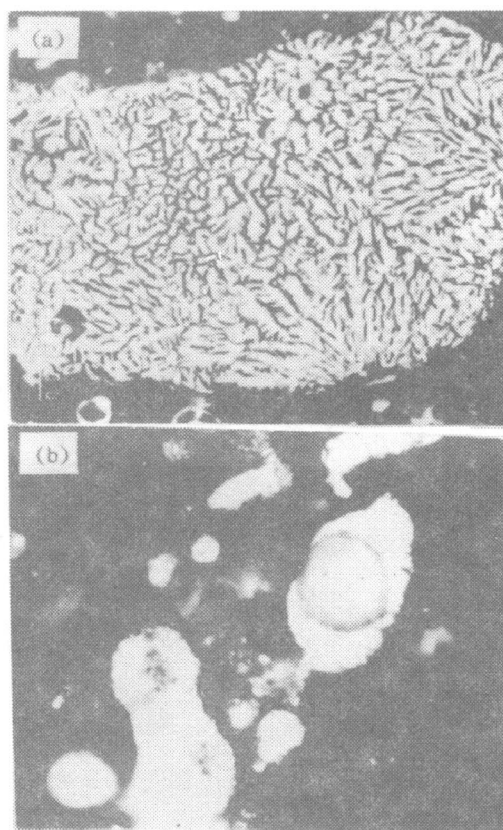


图4 多级快速凝固装置制得的微晶粉末的显微结构

(a)为Al-Cu-Mg-Zn合金的二次枝晶组织, $\times 2000$
(b)为Al-Fe-V-Si合金的“光学无特征区”, $\times 1000$

表3 采用多级快速凝固装置制得的部分非晶、准晶和微晶粉末

非晶	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{B}_7$, $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{15}\text{Y}_{10}$, $\text{Fe}_{87}\text{P}_{13}$
准晶	$\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$, $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$, $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{18}\text{Cr}_4$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$
微晶	$\text{Al}_{55}\text{Si}_{45}$, $\text{Al}_{70}\text{Si}_{30}$, $\text{Al}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{V}_2\text{Si}_2$, $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{10}\text{V}_2\text{Si}_2$, $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$, $\text{Cu}_{90}\text{Al}_{10}$, $\text{Cu}_{65}\text{Zn}_{35}$, Ni_3Al , $\text{Al}_{88}\text{Fe}_8\text{Ce}_4$, $\text{Al}_{87}\text{Cu}_2\text{Mg}_1\text{Zn}_{10}$, $\text{Al}_{88}\text{Fe}_8\text{Mo}_4$

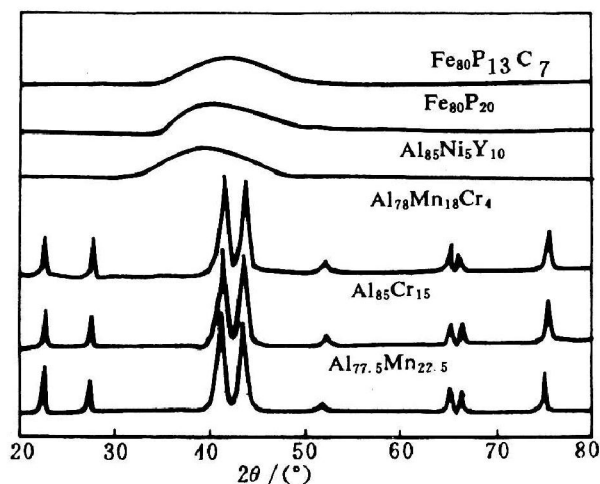


图3 非晶粉末和准晶粉末的X射线衍射图

4.5 多级快速凝固制粉装置工艺参数和特点

多级快速凝固装置的冷却速度、粉末粒度和粒形取决于金属液体的过热温度、雾化喷嘴的工作参数,雾化喷嘴距离辊高度,盘辊之间相互距离及组合方式,冷却液体的压力和流量,旋转盘辊的转速及材质,被雾化金属和合金的种类等。多级快凝制粉装置的主要工艺参

数为:金属熔体过热温200~300 K,金属熔体液流直径2~10 mm,气体雾化压力0.6~1.5 MPa,旋转盘辊的线速度100~200 m/s,粉末生产量2~5 kg/min,并可连续生产。

多级快速凝固制粉装置与国内外其他制粉装置相比有如下特点:

(1) 装置可连续生产,班生产量超过吨级,装置制造成本和粉末生产成本较低,工艺简单,操作方便,系统能耗低,无粉尘污染,安全可靠,是一种适合工业规模生产的快速凝固制取微细粉末装置,目前在湖南、广西已建立中型粉末生产厂,效果很好。

(2) 装置制取微细粉末不需要采用气体分级装置、只需要调整装置的工艺参数可以得到所需平均粒度粉末,粒度和粒度分布重现性好,并且可以制备各种平均粒度中等或较粗粉末,生产量比普通气体雾化法产量大得多。

(3) 粉末含氧量低,在抽滤、真空低温干燥后,含氧量为0.05%~0.15%,干燥后粉末流动性好,不结团,并且在空气中长期保存不易进一步氧化。

4 结论

采用多级快速凝固过程成粉理论所研制的多级快速凝固制粉装置,具有或相当 $10^5 \sim 10^6$

K/s的冷却速度,粉末生产量为2~5 kg/min,粉末平均粒度最细可达 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,可连续生产,能够生产近百种非晶、准晶和微晶粉末。这类装置既是制取非晶、准晶和微晶的理想装置,又是制取微细粉末的高效装置。

参考文献

- 1 Grant N J. RSP Principles and Technologies, 1978, 230—245.
- 2 Gileksieln *et al.* RSP Principles and Technologies, 1978, 46—43.
- 3 Singer A *et al.* Proceeding of 5th International Powder Metallurgy Conference, 1977, 127—140.
- 4 库恩编(著),任崇信(译). Powder Metallurgy Processing New Techniques and Analyses, 北京:冶金工业出版社, 1982, 12—14.
- 5 Liu J *et al.* PMI. 1988, 20(2): 17—22.
- 6 陈振华,王云等:中国专利,制造微细粉末的快速凝固装置, 88212137. 5, 1988, 2, 6
- 7 陈振华、周多三等:中国专利,制造微细金属粉末的方法和装置, 90. 106130. 1, 1990, 12, 5.
- 8 陈振华、蒋向阳等:中国专利,制造微细金属粉末的方法与装置, 91106862. 7, 1991, 11, 30.
- 9 Puhl RC. Mat Sci Eng, 1967, 313.
- 10 Turnbull D. Phase changes in solid state physics, Academic Press Inc, New York, 1956, 3, 225.
- 11 Mueller B A, Perepezko J H. The Undercooling of Aluminum, Metallurgical Transacation A, 1987, 18A(7).
- 12 Matyja H, Giessen B C, Grant N J. J of the Inst Metals, 1968, 1, 30.

(上接39页)

$$D_{\text{Bi}} = 0.4032e^{(-0.2578 + 1449/T)} \cdot RCON^{0.8255}$$

$$D_{\text{Sb}} = 0.07408e^{(-1.632 + 1345/T)} \cdot RCON^{0.5179}$$

据此,在计算机上进行了萃除铋、锑的工艺条件优化计算,确定了适用范围广泛的多组工艺条件,并对其中一组最优参数组合用逆流串级萃取进行了验证,实验结果与计算结果基本一致。

参考文献

- 1 Royston D. 有色冶炼, 1985, 10: 35—38.
- 2 崔秉懿,张良平. 全国第一届稀土学术年会文集, 1980.
- 3 Chui B Y. Proceedings of ISEC' 83, 1983, 15.
- 4 Cotton FA. Advanced Inorganic Chemistry, 4th Ed, 1980, 470—471.
- 5 李德谦. 应用化学, 1987, 4: 36—41.
- 6 曾宪舜. 化工常用最优化方法(上册), 1984, 122—123.