

快速凝固制备微细金属粉末的理论和装置*

陈 振 华

(中南工业大学非平衡材料科学与工程研究所 长沙 410083)

摘 要 在世界上首次提出将急冷凝固和大过冷技术有机地结合在一起,创立了采用多级快速凝固的方法制取微细金属粉末的理论和装置,并发明了一系列多级快速凝固制粉装置.该技术能够大规模地生产上百种非晶、准晶、微晶微细金属粉末.

关键词 快速凝固,多级雾化,金属粉末,微细粉末

THE PRINCIPLE AND TECHNOLOGY OF THE PREPARATION OF RAPIDLY SOLIDIFIED FINE METAL POWDERS

Chen Zhenhua

(Nonequilibrium Materials Science & Engineering Research Institute,
Central South University of Technology, Changsha 410083)

Abstract The theory and technology of multistage rapid solidification powder - making developed through the combination of rapid solidification with large undercooling are presented. Based on this theory a series of novel rapid solidification powder - making devices have been developed, which can be used to continuously produce more than a hundred types of amorphous crystalline, quasicrystalline and microcrystalline powders.

Key words rapid solidification, multistage atomization, metal powders, microfine powders

1 引言

所谓快速凝固技术是指将金属或合金的熔液快速冷凝,形成非晶、准晶和微晶的技术.快速凝固技术是金属材料领域内最具革命性的新技术,它的出现无论是对合金成分的设计,还是对合金的微观组织结构以及宏观特性都产生了深刻的影响,已成为发展新型材料的重要手段之一,快速凝固技术在全世界范围内都获得了广泛的发展^[1].采用快速凝固技术可以制取粉末状、丝状或带状的非晶态、准晶态或微晶材料.大规模制取非晶、准晶和微晶微细粉末是一

项难度非常大的高技术课题,国内外虽然在采用快速凝固技术制备微细金属粉末方面取得了一些进展,但还存在不少问题.国外采用的典型方法有美国麻省理工学院(MIT)的超声雾化法^[2],英国伦敦帝国理工大学的上喷雾化法^[3],德国曼内斯曼公司和美国普拉特惠尼公司的离心雾化法^[4]等,但这些方法存在能源消耗大、制造成本高、冷速偏低和粉末平均粒度稍微偏大(一般大于 $20\mu\text{m}$)等缺点.国内虽然引进了上述一些技术,但粉末的平均粒度一般大于 $40\mu\text{m}$.近20多年来,航空、航天、舰船、汽车、

* 1998 - 07 - 30 收到初稿,1998 - 09 - 25 修回

冶金、化工等领域对快速凝固微细金属粉末的需求日益增加,特别是在一些材料制备的新领域如粉末注射成型、自蔓延高温合金、金属基复合材料等也是以微细金属粉末为前提.因此,研究一种具有高冷速、低粒度的快速凝固微细粉末制备技术,具有重要的实用价值和学术意义.

本文将介绍一种制备微细金属粉末的多级快速凝固理论与装置.

2 微细金属粉末制备过程的理论分析

我们系统深入地研究了传统的气体雾化^[5]、旋转盘雾化、超声雾化和双辊及三辊雾化^[6]等多种制粉装置,得到如下启示:

在采用高速摄影装置观察普通气体雾化过程时,发现粉末的形成经过如下阶段:熔融金属液流 破碎成液粒 熔融液粒 快速凝固成固体颗粒.研究表明,在雾化初期,金属液粒在较短的距离内飞行时温度降低得不多,因此只要把金属熔体稍微过热或熔体具有一定的过冷度,则大多数粗颗粒在雾化初期较长的阶段内仍呈现熔融液粒状态.对于旋转盘雾化、超声雾化、双辊及三辊雾化等多种快速凝固制粉装置来说,仍然不能在熔体破碎成液粒的瞬间将熔体凝固.在旋转盘雾化中,被高速旋转盘离心雾化的液粒主要靠高速喷入的惰性气体冷凝,难以瞬间凝固;在双辊雾化和三辊雾化中的液粒则是靠淬冷池或第三辊冷却;在超声雾化中,离喷嘴 1m 左右的区域仍然有部分颗粒尚未凝固^[7],若在其间设置隔板,仍有破碎液粒的效果.特别是粉末制备量较大时,绝大多数快凝制粉装置均不能在熔体雾化成液粒的瞬间使之凝固.

通常人们所指的快速凝固技术包括急冷凝固技术和大过冷技术,这两者都能使金属熔体具有很大的凝固过冷度和凝固速度,但为了便于区分两种快冷机理,在本技术中把急冷凝固技术产生的金属熔体快冷效果称之为急冷效果,而把大过冷技术产生的金属熔体快冷效果称之为大过冷效果.我们深入研究了急冷凝固

技术和大过冷技术的原理后,得出如下结论:

在采用各种装置制备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,而忽略了装置的大过冷效果.在金属熔体被雾化成金属液粒的过程中,同时产生了两个效果,一是液粒变小和分散,减小了同一时刻凝固熔体的体积,增加了散热面积,提高了熔体与散热介质的导热速率,产生了急冷效果;二是液粒变小和分散,将熔体中的某些杂质、夹杂物等异质核心孤立地分开,即在绝大部分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.

根据以上分析,从熔融金属液流雾化成液粒,到液粒急冷凝固成固体颗粒之前,存在一个熔融金属过冷状态或“中间待凝状态”(由熔体过热所致).另外,熔体的冷凝效果取决于熔体与冷却介质的接触面积和接触时间,因此,往往可借助于提高金属熔体的过热度,缩短液粒和冷却介质接触的时间,人为地制造一个“中间待凝区域”.问题的关键是要设计出具有特殊结构的制粉装置,使得金属液粒在熔融金属过冷区域或中间待凝区域内能够被多次破碎,然后快速凝固,即把一个单纯的快冷过程变成一个雾化 破碎 急冷的多级过程.

若能在技术上反复分散和碎化金属液粒(我们称这一过程为多级过程),就能使金属熔体的液粒越来越细,其急冷效果就越来越好,其过冷度也就越来越大,其近似均匀形核的条件越来越有利,使得急冷效果和大过冷效果有机地结合在一起.

一种快速凝固制粉装置若既具有急冷效果,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、微晶微细粉末的理想装置,又能作为一种性能优异的制取微细金属粉末的装置.

3 多级快速凝固的成粉理论

我们在研究金属熔体的快速凝固原理和成粉理论时,提出了如下观点:

(1) 快速凝固技术的关键是减少同一时刻凝固熔体的体积, 增加其散热表面积, 提高与熔体接触的散热介质的导热速率. 根据粉末冷却速度计算公式^[8]:

$$\dot{T} = \frac{k(T_0 - T)}{\rho \cdot c \cdot r}$$

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 为液粒半径. 由上式可知, 液粒的半径愈小, 则粉末的冷却速度愈大; 环境温度升高, 粉末的冷速也要变小.

(2) 根据 Tamman 关于过冷液体的结晶形核、晶核生长速度与温度的关系公式^[9]可知, 金属玻璃的形成是由于晶核形成最大速率对应的温度要比晶体生长最大速率对应的温度低, 只要冷却速度足够快, 就可抑制晶体的形核与长大. 我们对这一结论作了进一步推广: 如图 1 所示, 在过冷液体中, 晶体生长初始温度 T_a 至熔体凝固温度 T_g 之间的温度区间, 是金属熔体温度 T_0 至熔体凝固温度 T_g 的一个中间区域, 只要在 $T_a - T_g$ 区域保持高的冷速, 就能达到 $T_0 - T_g$ 区域保持高的冷却速度的同样冷凝效果. 进一步推广, 只要在晶体生长速度最大时的温度 T_{s1} 至晶核形成速度最大时的 T_{s2} 之间保持高的冷速, 也能基本达到 $T_0 - T_g$ 区域保持高冷却速度的冷凝效果.

由于结晶过程取决于成核和晶核生长两个

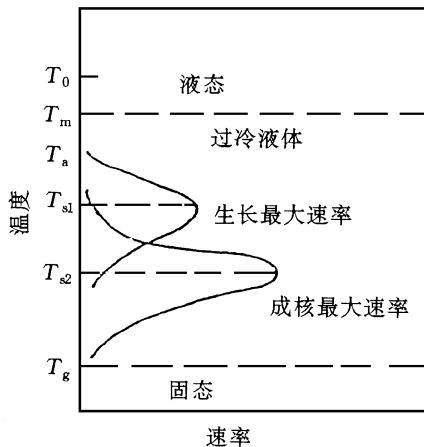


图 1 过冷液体中晶体形核、生长速度和温度关系示意图

方面, 因而抑制形核或抑制晶核生长均可以达到抑制结晶过程的目的, 也就是说, 在晶核形成速率最大的温度区域或在晶体生长速率最大的温度区域保持高的冷速, 均能达到在 $T_0 - T_g$ 区域保持高的冷速而达到的冷凝效果.

(3) 根据 Turnbull^[10]等人的研究结果, 将液体金属分散成微细液粒, 可以大大地提高液粒的过冷度, 如直径为 $50\mu\text{m}$ 的 Cu 液粒的最大过冷度比大体积熔体的最大过冷度高 230 K, 过冷度的提高实际上拓宽了 $T_0 - T_g$ 和 $T_0 - T_{s1}$ 区域的范围.

(4) 根据以上观点, 我们考虑到在制备快速凝固粉末过程中, 应该让一个单纯的快冷过程变成一个雾化—粉碎—快冷的多级快速冷凝过程. 在这个过程中, 首先通过气体雾化将熔体分散成液粒, 提高过冷度, 然后充分利用过冷区域进一步粉碎液粒, 即在 $T_0 - T_a$, $T_0 - T_{s1}$ 等区域, 通过进一步粉碎, 使得金属液粒变得更小, 最后进行快速凝固. 因此, 在制备粉末工艺上, 只靠气体雾化、离心雾化等单次破碎液粒往往达不到理想效果, 应该再增加破碎液粒的机构, 以便使金属液粒在冷凝前被充分破碎到最小粒度, 从而保证高的冷却速度, 又能制取微细粉末.

(5) 金属熔体的冷凝效果不仅取决于熔体的散热面积和熔体接触的散热介质的导热速率, 而且取决于熔体和散热介质的接触时间. 在工艺上缩短熔体和散热介质的接触时间, 可以避免金属液体在充分粉碎前凝固. 另外, 提高金属液体的过热度, 也能有效地避免金属液体在充分粉碎前凝固.

4 多级快速凝固制粉装置

4.1 多级快速凝固制粉装置的工作原理

我们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^[11-13]. 装置的原理如图 2 所示. 这些装置的工作原理是: 首先将金属熔体过热到一个较高的温度, 然后采用常规的气体雾化装

置将熔体雾化成很小的液粒,被雾化介质喷在高速旋转盘上离心破碎成微小的液粒.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液珠,液珠与金属液粒机械地混合在一起,并且起着隔离金属液粒的作用.冷却剂雾珠和金属液粒在经过高速旋转盘、辊单次或多次粉碎,变得越来越细.在粉碎过程中,控制金属液粒和冷却介质的接触时间,尽量避免金属液粒在充分破碎前凝固,被充分破碎的金属液粒最终被冷却剂带出,整个过程可连续进行.冷却剂可以用水、油、液氮或其他液态惰性介质.

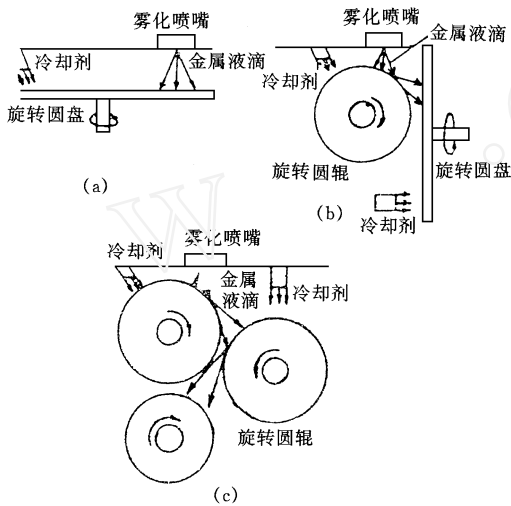


图2 多级快速冷凝装置原理图

4.2 多级雾化装置的性能和特点

经实验测算,这些多级雾化装置的冷却速度可以达到 $10^5 - 10^6$ K/s,各种雾化金属的过

冷度在 50 - 250 不等,制备粉末的最小平均粒度可达 5 - 10 μ m,粉末形状为球形加类球形,粉末产率为 3 - 5kg/min,雾化过程可连续进行.

5 结束语

我们将急冷凝固和大过冷技术有机地结合在一起,创立了多级快速凝固制取微细金属粉末的理论,并发明了一系列多级快速凝固制粉装置.该装置能够大规模地生产出上百种非晶、准晶、微晶微细金属粉末.

参考文献

- [1] Swartzan T S, Sudarshan T S. Rapid Solidification Technology. Pennsylvania, U. S. A.: Technomic Publishing Company Inc., 1993, 3—709
- [2] Nilsson E. US Patent 2997245, 1961
- [3] Unal A, Nayalor M J, Mcshane H. Powder Metallurgy, 1990, 3:260—268
- [4] Lawly A. Ann. Rev. Mater. Sci., 1978, 8:49—71
- [5] 黄培云. 粉末冶金原理. 北京:冶金工业出版社, 1982. 95—109
- [6] Durant J *et al.* Mater. Sci. Eng., 1976, 23:247—250
- [7] Liu J *et al.* PMI, 1988, 20(2):17—22
- [8] Puhl R C. Mater. Sci. Eng., 1967, 14:313—317
- [9] 郭贻诚,王震西. 非晶态物理学. 北京:科学出版社, 1984. 85—86
- [10] 胡汉起. 金属凝固. 北京:冶金工业出版社, 1985. 71
- [11] 陈振华等. 中国专利 ZL88212137.5, 1988
- [12] 陈振华等. 中国专利 ZL90106130.1, 1990
- [13] 陈振华等. 中国专利 ZL91106862.7, 1991