

# 3D 打印用球形钛粉制备技术研究现状

邹宇<sup>1,2</sup>, 廖先杰<sup>2</sup>, 赖奇<sup>2</sup>, 刘翘楚<sup>2</sup>

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

(2. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:** 目前, 我国3D打印材料市场规模已达到30亿元, 其中钛合金占比最大, 达到了20%。3D打印钛合金零件被广泛应用于航空航天、核工业、医疗器械及运动器材等领域。钛合金粉末作为3D打印钛合金零件的重要金属材料, 其性能(包括氧含量、纯净度、球形度、粉末粒径、粉体密度等)直接影响到3D打印钛合金零件的成型性能, 3D打印钛粉的制备技术及工艺已成为国内外开发和研究的热点。首先详细介绍了制备球形钛粉的主要方法, 包括雾化法(气雾化、离心雾化、等离子雾化)、球化法(激光球化、等离子球化)、造粒烧结脱氧法, 同时综述了国内外研究现状; 接着对球形钛粉制备技术进行了比较, 认为造粒烧结法因制粉成本低廉而具有很大的发展前景; 最后对球形钛粉制备技术的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 球形钛粉; 3D打印; 气雾化; 等离子球化; 造粒烧结脱氧

**中图分类号:** TF823 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)11-1093-09

## Research Status of Preparation Technology of Spherical Titanium Powder for 3D Printing

ZOU Yu<sup>1,2</sup>, LIAO Xianjie<sup>2</sup>, LAI Qi<sup>2</sup>, LIU Qiaochu<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(2. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** At present, the market scale of 3D printing materials in China has reached 3 billion RMB, of which titanium alloy accounts for the largest proportion, reaching 20%. 3D printed titanium alloy parts are widely used in aerospace, nuclear industry, medical devices, sports equipment and other fields. Titanium alloy powder is an important metal material for 3D printing titanium alloy parts. Its properties (including oxygen content, purity, spheroidization, powder particle size, powder density, etc.) directly affect the molding performance of 3D printed titanium alloy parts. The preparation technology and process of titanium powder have become a hot spot of development and research at home and abroad. Firstly, the main methods of preparing spherical titanium powder were introduced in detail, including atomization (gas atomization, centrifugal atomization, plasma atomization), spheroidization (laser spheroidization, plasma spheroidization), granulation-sintering-deoxygenation, and the current research status at home and abroad was summarized. Then the preparation technologies were compared, and it is considered that the granulation-sintering-deoxygenation method has a great prospect because of the low cost of powder production. Finally, the preparation technology of spherical titanium powder is prospected.

**Key words:** spherical titanium powder; 3D printing; gas atomization; plasma spheroidization; granulation sintering deoxygenation

## 1 前言

3D打印(3D printing, 3DP)也被称作增材制造或近净成型, 是一种以数字三维模型文件为基础, 通过“分层制

造, 逐层叠加”的方式将可粘合性材料构造造成三维实体的技术<sup>[1,2]</sup>。与传统制造技术相比, 3D打印技术在制造灵活性、复杂零件成型以及节省原材料等方面具有独特的优势<sup>[3]</sup>。目前, 3D打印技术在航空航天、汽车制造、生物医疗、数字艺术、建筑设计等领域得到了广泛应用, 并随着技术的发展, 其应用领域将不断拓展<sup>[4]</sup>。钛合金具有比强度高、耐腐蚀性好、热膨胀系数小、生物相容性好、低温下无脆性等优良性能, 3D打印制备高性能钛合金零件及其应用成为研究热点和重点之一<sup>[5,6]</sup>。适用于制备高性能3D打印件的钛粉要求具有纯净度高、氧含

收稿日期: 2018-08-20 修回日期: 2018-09-09

基金项目: 攀枝花市科技计划项目(2015CY-G-17)

第一作者: 邹宇, 男, 1993年生, 硕士研究生

通讯作者: 赖奇, 男, 1975年生, 教授, 硕士生导师,

Email: pzhilaiqi@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201808033

量低、球形度好、粒度小且分布均匀等特征。3D 打印金属粉末一般要求球形度在 98% 以上, 利于打印时送粉和铺粉。根据金属打印技术的不同, 所使用的粉末粒径分布范围为 0~150  $\mu\text{m}$  不等, 其中微细粉末( $\leq 45 \mu\text{m}$ )对于打印高性能零件尤为重要<sup>[7, 8]</sup>。为了保证打印件的质量, 粉末中杂质元素的含量必需控制在一定范围内, 尤其是氧元素含量一般应控制在 0.15% (质量分数) 以下, 氧含量过高会严重损害打印件的延展性和断裂韧性<sup>[9]</sup>。当前, 制备高品质、低成本的钛合金粉末是发展钛合金 3D 打印技术所面临的一个主要挑战, 也是 3D 打印材料领域的重要内容和研究热点<sup>[9, 10]</sup>。本文对适用于金属 3D 打印钛粉的制备技术原理和特点进行了讨论, 并对近年来相关研究进展进行了总结, 最后分析了球形钛粉制备技术的发展趋势。

## 2 球形钛粉制备技术

### 2.1 雾化法

雾化法是制备高性能球形金属及合金粉末成熟且应用广泛的方法, 雾化法制备的粉末已占到当今世界粉末总产量的约 80%<sup>[11, 12]</sup>。目前球形钛粉的雾化生产技术主要有真空感应熔炼气雾化、电极感应熔炼气雾化、等离子旋转电极法和等离子雾化法。

#### 2.1.1 气雾化(GA)

气雾化(gas atomization, GA)制粉的基本原理是利用高速惰性气体将液态金属流粉碎成小液滴, 在表面张力的作用下球化并冷凝成球形粉末<sup>[13, 14]</sup>。气雾化粉末粒径分布范围较宽(0~500  $\mu\text{m}$ ), 可划分为 0~45  $\mu\text{m}$ 、46~106  $\mu\text{m}$  和 107~500  $\mu\text{m}$  3 个范围, 其中 0~45  $\mu\text{m}$  微细粉末的产量最少, 一般在 35% 以下<sup>[15]</sup>。气雾化粉末粒径分布和典型应用如表 1 所示。

表 1 气雾化粉末粒径分布及典型应用<sup>[15]</sup>

Table 1 Typical size distributions and applications for gas atomized powders<sup>[15]</sup>

Size range/ $\mu\text{m}$	Yield proportion	Nick name	Typical uses
0~45	Small	Fine	Laser-bed printing; Metal injection moulding
46~106	Medium	Mid-cut	Electron beam printing Spraying;
107~500	Medium	Coarse	Hot isostatic pressing

目前, 真空感应熔炼气雾化(vacuum induction gas atomization, VIGA)和电极感应熔炼气雾化(electrode induction gas atomization, EIGA)是两种应用广泛的气雾化钛粉制备技术。

VIGA 是一种冷坩埚熔炼雾化技术, 最早由美国坩埚公司(Crucible Materials Corp.)的 Charles 等<sup>[16]</sup>发明, 其

特点在于钛料是放置于真空感应水冷铜坩埚内熔炼, 由于水冷作用, 铜坩埚内壁形成一层钛膜, 从而隔绝了熔融钛与坩埚内壁的直接接触, 在一定程度上避免了钛熔体被污染, 有利于制备出高纯钛粉<sup>[17, 18]</sup>, 其基本原理如图 1a 所示<sup>[19]</sup>。VIGA 制粉的优点是对原料形状没有特殊要求, 可以是锭材或棒材等<sup>[20]</sup>。其缺点是不能完全保证熔体不被坩埚污染, 且采用冷坩埚炉熔炼金属存在着电能转化率低、耗能高等问题, 即使通过技术优化, 电能转化率也只能达到 25%~30%<sup>[21]</sup>。VIGA 技术还存在一个问题是, 高温下熔融钛流经导流管(材质通常为石墨)内部时, 容易发生碳化反应, 导致钛粉碳含量大幅度增加(约 6 倍), 从而影响粉末的综合性能。为此, 赵少阳等<sup>[22]</sup>采用在石墨导流管内壁涂抹  $\text{Y}_2\text{O}_3$  涂料的方法, 有效阻止了熔融钛与石墨导流管的碳化反应, 进而有效控制了钛粉中的碳含量, 使得雾化粉末中的碳含量与原料相比仅增加了 1 倍左右。

为了彻底避免钛液在熔炼和导流过程中杂质元素的污染问题, 无坩埚且无导流管的 EIGA 技术随之产生。其基本原理(如图 1b 所示)是采用合金棒料为电极, 通过感应线圈将缓慢旋转的电极材料熔化形成细小液流, 熔液直接滴落至雾化区被惰性气体雾化<sup>[23]</sup>。熔体流量可由感应功率控制, 也可由电极的下移速度控制。EIGA 技术有效减少了钛合金粉末中的夹杂物, 而且该技术耗电较少(因为熔体体积很小), 即使高速旋转时也无需平衡电极棒, 因此安全性较高<sup>[24]</sup>。EIGA 技术的缺点在于液流稳定性不易控制, 同时电极在熔化过程中受热不均可能发生成分偏析, 从而导致粉体成分不均匀。

近年来, 关于气雾化技术的研究主要集中于喷嘴结构及气流特性和雾化工艺参数对粉末性能的影响这两个方面。喷嘴是气雾化技术的关键, 工业上广泛应用的两种喷嘴(图 2<sup>[25]</sup>)是自由落体(free-fall)喷嘴和紧耦合(close-coupled)喷嘴, 后者比前者具有更高的雾化效率和细粉产量, 因此紧耦合雾化(CC-GA)技术的研究得到了更广泛的关注<sup>[26-29]</sup>。除了优化喷嘴结构, 控制雾化工艺参数对提高粉末性能也至关重要。相关研究表明, 在一定范围内增大熔炼功率和雾化气压有利于制备出高性能的球形钛粉<sup>[30-32]</sup>。经典雾化理论认为, 普通气体雾化过程中熔体破碎机理可分为 5 个阶段<sup>[33]</sup>: ① 波形形成阶段; ② 波形破碎与成带阶段; ③ 条带破碎与波形破碎阶段(一次雾化); ④ 二次雾化阶段; ⑤ 碰撞聚合阶段。雾化是一个十分复杂的过程, 到目前为止雾化作用机理仍不是很清楚, 因此人们对熔滴的破碎过程也进行了大量的研究。Wei 等<sup>[34]</sup>研究了气体压力对熔滴破碎过程的影响。研究表明, 增大气体压力对大尺寸椭圆形金属片

与常规熔融棒在一次破碎过程中的转化起到了积极作用。在二次破碎过程中, 熔融棒遵循 3 种破碎方式(正常颈缩破碎模式、干扰破碎模式和冲击破碎模式)转变为异形粉

末。随着压力的增加, 流场的回流体积和气流速度先增大后减小, 不利于正常颈缩破碎模式, 阻碍了细粉的制备。

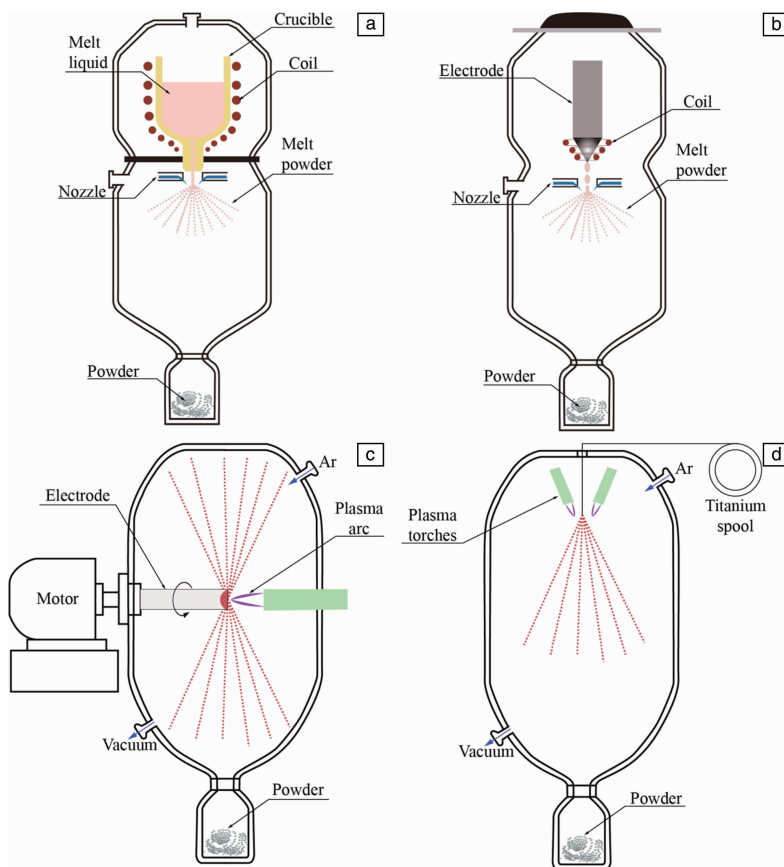


图 1 雾化法制备球形钛粉原理示意图<sup>[19]</sup>: (a)真空感应熔炼气雾化, (b)电极感应熔炼气雾化, (c)等离子旋转电极离心雾化, (d)等离子雾化  
Fig. 1 Schematic diagrams of the principle of preparing spherical titanium powder by atomization<sup>[19]</sup>: (a) VIGA, (b) EIGA, (c) PREP, (d) PA

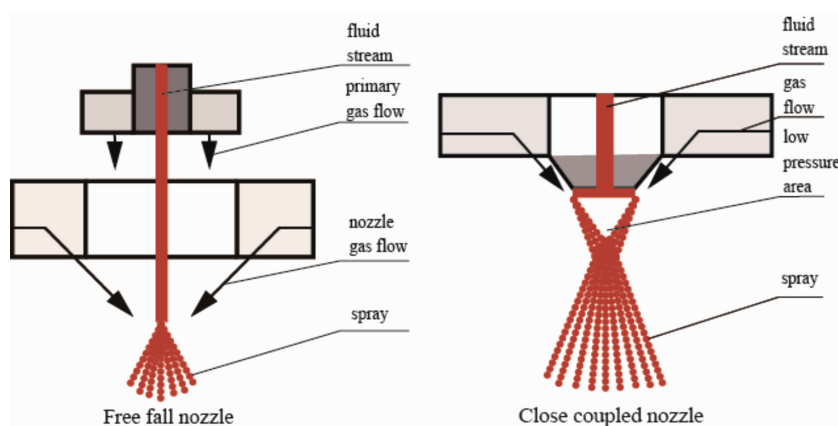


图 2 两种典型的气雾化喷嘴结构示意图<sup>[25]</sup>

Fig. 2 Schematic diagrams of two typical gas atomizing nozzles<sup>[25]</sup>

### 2.1.2 离心雾化(CA)

离心雾化(centrifugal atomization, CA)是一种利用离心力将熔体破碎, 熔液以液滴的形式抛出并在飞行中凝固成球形粉末的技术<sup>[35]</sup>。等离子旋转电极法(plasma

rotating electrode process, PREP)是生产高纯球形钛粉最常用的离心雾化技术<sup>[36]</sup>。其基本原理(如图 1c 所示)是自耗电极端面被等离子体电弧熔化为液膜, 并在旋转离心力作用下高速甩出形成液滴, 然后液滴在表面张力的作

用下球化并冷凝成球形粉末<sup>[37, 38]</sup>。PREP 因采用自耗电电极, 制备出的粉末纯净度较高, 且该技术不使用高速惰性气体雾化金属液流, 避免了“伞效应”引起的空心粉和卫星粉颗粒的形成。因此, 相对于气雾化而言, PREP 制

备的粉末中空粉和卫星粉更少<sup>[39]</sup>。EIGA 和 PREP 法制备的钛粉(TC4)形貌分别如图 3a 和 3b 所示。PREP 制备的钛粉球形度可达 99.5% 以上, 但是存在着粉末尺寸偏大的问题, 由图 3f 中粉末粒径范围对比可以直观看出。

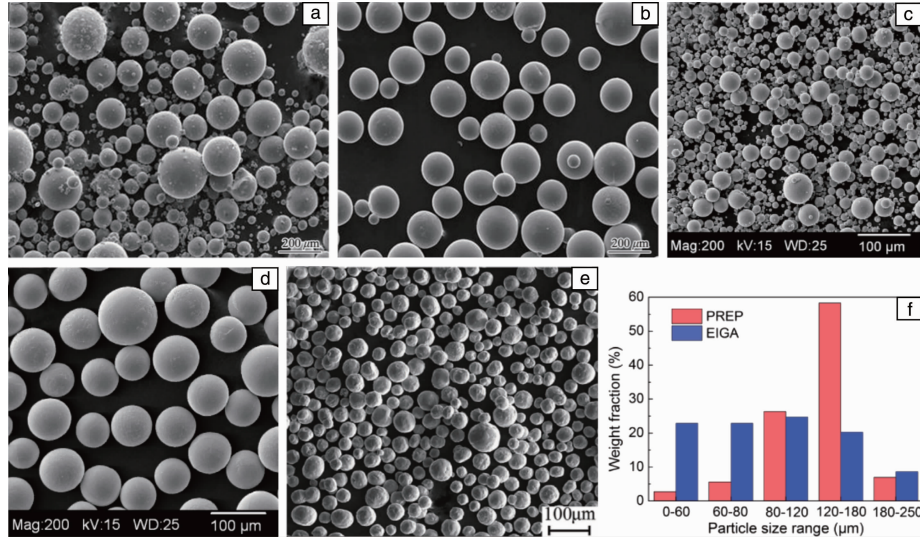


图 3 不同方法制备的钛粉(Ti-6Al-4V)微观形貌<sup>[36, 40]</sup>: (a)电极感应熔炼气雾化, (b)等离子旋转电极离心雾化, (c)等离子雾化, (d)等离子球化, (e)造粒烧结脱氧; 各种粉末的粒径分布图(f)

Fig. 3 micro-morphology of titanium powder (Ti-6Al-4V) prepared by different methods<sup>[36, 40]</sup>: (a) EIGA, (b) PREP, (c) PA, (d) PS, (e) GSD; particle size distribution of the powders (f)

PREP 制备的粉末粒径分布较窄, 主要介于 50 ~ 150 μm, 但细粉收得率很低, 目前俄罗斯最先进的 PREP 技术也只能收得约 15% 的细粉(~45 μm)<sup>[20, 41, 42]</sup>。PREP 粉末的粒径分布与坯料直径、电极转速和熔化速度等工艺参数相关, 虽然通过提高电极转速和增大电极直径能够显著提高细粉收得率, 但是也会带来高速动密封、震动等技术难题<sup>[43, 44]</sup>。经过技术突破, 目前新一代等离子旋转雾化(N-PREP)制粉系统已能够实现在较大电极棒直径(100 mm)和较高极限转速(30 000 r/min)条件下细粉(~45 μm)收得率达 16%, 同时还集成了棒料连续进给技术<sup>[42]</sup>。

PREP 制备的粉末颗粒大小依赖于熔池边缘液膜分裂的雾化机制, 而发生何种雾化机制则同熔池内部的流场结构(液膜厚度、液流速度等)密切相关<sup>[45]</sup>。研究人员在圆盘离心模型<sup>[35]</sup>的基础上提出了 3 种基本的 PREP 雾化模型<sup>[37, 46, 47]</sup>: 直接液滴成形(DDF)、液线破碎(LD)和液膜破碎(FD), 如图 4 所示。由式(1)统计方程可近似确定液态金属实际雾化模型<sup>[48, 49]</sup>:

$$H_i = \frac{\mu^{0.177} Q \rho^{0.71} \omega^{0.6}}{\gamma^{0.88} D^{0.68}} \quad (1)$$

式中:  $H_i$  是无量纲参数;  $\mu$  (Pa·s) 是液态金属的粘度;  $Q$  (m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>) 是熔化速率;  $\rho$  (kg·m<sup>-3</sup>) 为密度;  $\omega$  (rad·s<sup>-1</sup>) 是转速;  $\gamma$  (N·m<sup>-1</sup>) 是液态金属的表面张力;  $D$  (m) 是电

极棒直径。如果  $H_i < 0.07$ , 主要雾化模型是 DDF; 如果  $H_i < 1.33$ , 主要雾化模型是 LD; 如果  $H_i > 1.33$ , 主要雾化模型是 FD。

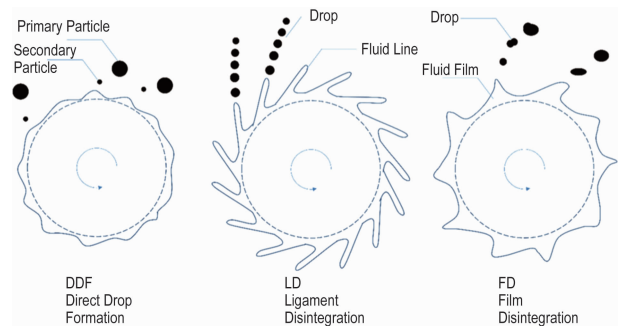


图 4 典型离心雾化模型: 直接液滴成形、液线破碎和液膜破碎<sup>[46]</sup>

Fig. 4 Typical centrifugal spray models of DDF, LD and FD<sup>[46]</sup>

### 2.1.3 等离子雾化(PA)

等离子雾化(plasma atomization, PA)是以钛或钛合金丝为原料, 以等离子枪为加热源, 原料丝材被等离子体瞬间熔化的同时被高温气体雾化, 形成的微小液滴在表面张力的作用下球化并在下落过程中冷却固化为球形颗粒的一种工艺<sup>[50, 51]</sup>, 其原理如图 1d 所示。PA 工艺的特点在于<sup>[51-54]</sup>: ① 金属熔化与雾化过程同时进行, 雾化效率高; ② 体系在整个过程中均处于惰性气氛保护, 有利



于得到高纯粉体; ③ 雾化气体具有较高的温度, 能延缓颗粒的凝固, 使得球化充分进行; ④ 细粉收得率高 (50%~60%), 几乎没有卫星球; ⑤ 粒径分布范围窄, 平均粒径约为 40  $\mu\text{m}$ 。PA 工艺制备的钛粉微观形貌如图 3c 所示。

PA 技术的关键工艺参数包括送丝速度、火炬功率、反应腔室尺寸等<sup>[55]</sup>。研究各个工艺参数及其合理配合对粉体性能的影响是 PA 技术的一个重要研究内容。近年来, 国外关于 PA 技术的研究取得了不少进展, 现有技术已能够在单位时间内所消耗气体与原料的质量比小于 20 的条件下, 制备大量 (至少 80%) 粒径分布为 0 ~ 106  $\mu\text{m}$  的金属粉末<sup>[56]</sup>; 据报道, 加拿大 Pyrogenesis 公司已经开发出了新的 PA 工艺, 能够大量生产超细 (5 ~ 20  $\mu\text{m}$ ) 金属粉末<sup>[57]</sup>。加拿大 AP&C 公司是 PA 技术的专利持有者, 但该公司不对外出售等离子雾化设备, 由于专利保护及技术封锁, 国内关于 PA 技术的研究进展缓慢<sup>[58]</sup>。

## 2.2 球化法

球化法是指以激光束、等离子体或其它热源形式将异形金属粉末熔化并在表面张力作用下球化, 最后冷却凝固成球形颗粒的方法。目前, 球化法制备球形钛粉主要包括激光球化和射频等离子球化, 其中射频等离子球化法是应用广泛且相对成熟的技术。

### 2.2.1 激光球化 (LS)

激光球化 (laser spheroidization, LS) 制粉是利用“球化效应”将不规则金属粉末转变成球形粉末的技术。“球化效应”是金属粉末选区激光烧结 (selective laser sintering, SLS) 和选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 过程中存在的一个现象, 即当激光束扫过金属粉末表面时, 粉末迅速升温熔化, 为了使熔融金属液表面与其接触的介质表面形成的体系具有最小自由能, 在重力以及界面张力共同作用下, 熔融金属液表面收缩成球形的现象<sup>[59-63]</sup>。

欧阳鸿武等<sup>[64]</sup>利用“球化效应”在 SLS 设备上探索将异形 Ti 粉转化为球形粉末的可行途径, 探明了形成“球化效应”的工艺条件, 并在激光功率为 600 W, 扫描速度为 30 mm/s 时, 获得了较为理想的球形 Ti 粉。黄卫东等<sup>[65]</sup>发明了一种激光球化稀有难熔金属及硬质合金非球形粉末的方法。具体制备过程为: ① 金属粉末在 -0.1 MPa 真空条件下烘干处理; ② 根据金属熔点设定激光球化参数: 激光器功率 5 ~ 8 kW, 光斑直径 4 ~ 8 mm, 送粉率 10 ~ 30 g/min, 载粉气流量 150 ~ 400 L/h; ③ 在氩气纯度  $\geq 99.999\%$  的氛围中球化金属粉末, 可一次获得球化率大于 70% 的球形金属粉末。

激光球化法的优点在于激光是一种高能束流, 其能量和方向精确可控, 能避免球化过程中粉末元素发生烧损, 同时激光加工不会引入外来杂质。目前采用激光球化法制备的粉末球形度不高, 原因在于金属粉末的球化能力除了与激光扫描速度、激光功率等工艺参数有关外, 还与金属粉末自身性能 (如粒径、导热性、熔点和激光吸收率等) 相关, 因此很大程度上限制了激光球化法的应用和发展<sup>[66, 67]</sup>。

### 2.2.2 等离子球化 (PS)

等离子球化法 (plasma spheroidization, PS) 是将不规则金属粉末利用携带气体通过加料枪喷入等离子炬中, 颗粒迅速吸热后整体 (或表面) 熔融, 并在表面张力作用下缩聚成球形液滴, 然后在极高的温度梯度下迅速冷却固化, 从而获得球形粉末的方法<sup>[68, 69]</sup>, 其原理如图 5 所示。

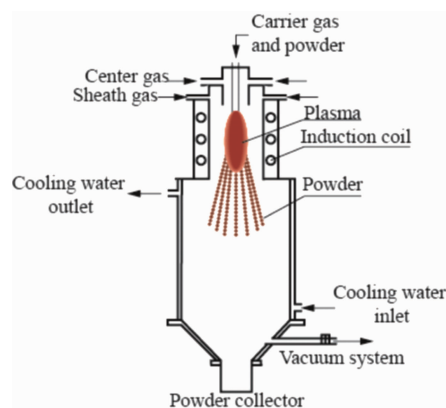


图 5 等离子球化制粉原理示意图

图 5 Principle diagram of powder preparation by plasma spheroidization

热等离子体具有温度高 (3000 ~ 10 000 K)、体积大、冷却速率快 ( $10^4 \sim 10^5$  K/s) 等特征, 非常适合于高熔点金属及合金粉末的球化<sup>[70, 71]</sup>。热等离子体可以通过直流等离子弧火炬和射频感应耦合放电等方式产生, 其中射频等离子体因电极腐蚀造成污染的可能性低 (无内电极) 且停留或反应时间更长 (等离子体速度相对较低), 因而是球化和致密化金属粉末的首选方法<sup>[72-74]</sup>。采用热等离子体处理金属粉末可显著提高粉末球形度, 改善流动性, 消除内部孔隙, 提高体积密度, 降低杂质含量, 获得了越来越广泛的关注<sup>[75-77]</sup>。PS 工艺制备的钛粉形貌参见图 3d。

研究表明, 在 PS 工艺中合理控制工艺参数 (如进料速率、等离子体功率、气体流量等) 对于提高粉末球化率具有重要意义, 通常在较低的进料速率下可获得较好的球化效果, 甚至球化率可达到 100%<sup>[78-81]</sup>。除了工艺参数, 原料粒径对球化率也有重要影响, Bissett 等<sup>[82]</sup>用 PS

法分别处理了不同粒径范围 ( $< 75 \mu\text{m}$ 、 $75 \sim 125 \mu\text{m}$ 、 $125 \sim 250 \mu\text{m}$ 、 $250 \sim 425 \mu\text{m}$ ) 的不规则钛粉, 结果表明, 粒径小于  $125 \mu\text{m}$  的粉末能够被很好地球化, 而粒径在  $125 \mu\text{m}$  以上的颗粒则无法球化或球化效果不理想。一直以来, 关于粉末球化率问题都是基于实验研究, 没有一个理论模型能够预测实际的球化效率。鉴于不同粉末的热物理性质不同以及等离子体与粒子相互作用时传热机制的复杂性, 要提出一个统一的模型难度极大。Dignard 等<sup>[83]</sup>在已知传热机理和等离子体性质的基础上提出了一个半经验模型来预测射频等离子体模型的球化率, 该模型适用于各种金属粉末。盛艳伟等<sup>[84]</sup>以粒径为  $100 \sim 150 \mu\text{m}$  的不规则  $\text{TiH}_2$  粉为原料, 采用 PS 法制备出了粒径为  $20 \sim 50 \mu\text{m}$  的球形钛粉, 球化率达到 100%, 但是钛粉中含有残余  $\text{TiH}$  相, 需要后续脱氢处理才能得到单相钛粉。王建军等<sup>[85]</sup>利用计算流体力学软件 Fluent 建立了球化制粉过程的数值模型, 计算了流场、温度场和颗粒运行轨迹, 研究表明: 小颗粒粉末运动轨迹主要受流场影响, 颗粒运动轨迹杂乱; 大颗粒粉末运动轨迹主要受重力场影响, 颗粒沿轴向快速穿过等离子区。由此可知, 合理的粉末粒度搭配合理的送粉速率是获得最佳球化效果的关键。

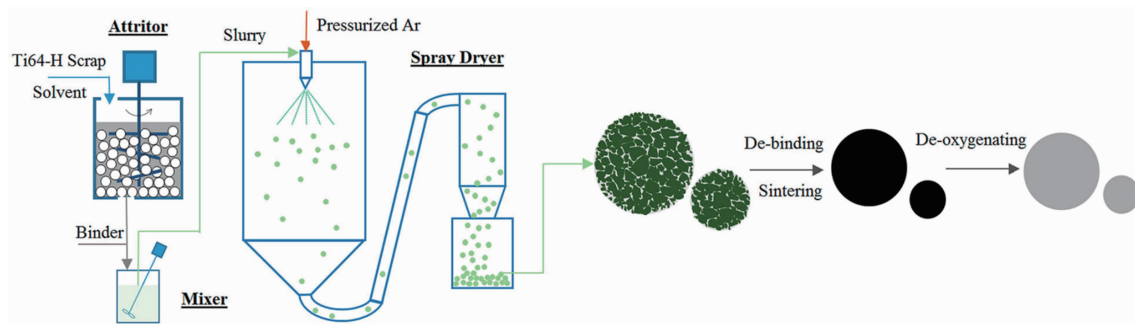


图 6 GSD 工艺制备钛/钛合金球粉工艺流程<sup>[40]</sup>

Fig. 6 Flow chart of the GSD process for preparing spherical Ti or Ti-alloy powder<sup>[40]</sup>

GSD 工艺的特点在于: 集成了低成本的造粒、烧结和脱氧工艺, 而不依赖于昂贵的熔炼和雾化工艺; 可以使用低成本的粉末(如钛粉废料等)作为原料; 几乎没有原料浪费, 不合格的粉末还可以再循环生产。GSD 工艺的一个关键问题在于, 虽然原始粉末粒度越细, 其烧结性能和成型颗粒的光洁度越好, 但是粉末粒度细小必然会导致含氧量和间隙元素增加, 因此 GSD 工艺的一个关键创新是可以通过除氧步骤将粉末中的氧含量降到较低水平( $0.08\% \sim 0.20\%$ )<sup>[87, 88]</sup>。GSD 工艺制备的粉末还存在一个问题就是其内部可能存在孔隙, 但是在增材制造过程中, 由于没有惰性气体被困在气孔中, 气孔在熔化过程中会发生坍塌, 因而不会对成型零件性能产生较大危害<sup>[87]</sup>。

PS 工艺与传统球形粉末制备技术相比, 在制备难熔金属高性能球形粉末方面更有优势, 但也存在产率相对较低的问题, 比如采用  $60 \text{ kW}$  的等离子设备生产钛粉, 在保证球化率大于  $80\%$  的情况下, 每小时产量  $4.5 \sim 6.6 \text{ kg}$  左右<sup>[86]</sup>。目前提高粉末产量的唯一方法就是增大等离子设备功率, 如 Tekna 公司  $400 \text{ kW}$  的工业粉末球化装置根据所需球化程度每小时产量可达  $20 \sim 40 \text{ kg}$  或更高<sup>[66]</sup>。为了实现等离子球化率和生产率的进一步提高, 研究粒子在热场中的运动行为尤为必要, 但是目前除了数值模拟外还没有有效的手段能够在上万摄氏度的高温下实现粒子运行轨迹和温度变化的精确测量。

### 2.3 造粒烧结脱氧法(GSD)

造粒烧结脱氧 (granulation sintering deoxygenation, GSD) 工艺是一种无熔炼制备球形钛粉的新方法, 该方法主要包括 3 道工序<sup>[40, 41]</sup>: ① 造粒: 将钛合金氢化物或具有母合金的钛氢化物(由海绵钛或钛合金废料氢化而成)研磨成细颗粒, 然后用喷雾干燥法将颗粒制成所需粒度范围的球形小颗粒; ② 烧结: 将球形小颗粒烧结成致密的球形钛颗粒; ③ 脱氧: 采用新型的  $\text{Mg}$  或  $\text{Ca}$  低温脱氧工艺对球形  $\text{Ti}$  颗粒进行脱氧。GSD 工艺制备钛粉的微观形貌和工艺流程分别如图 3e 和图 6 所示。

采用传统熔炼技术制备熔点和密度相差较大的多元合金时, 容易发生成分偏析, 而具有无熔炼制备特征的 GSD 工艺就克服了这一难题。例如 Xia 等<sup>[89]</sup>采用 GSD 工艺制备了球形  $\text{Ti-30Ta}$  合金粉末, 成功解决了由于  $\text{Ti-Ta}$  合金熔点相差大而导致的成分偏析问题, 而且通过对粒径  $< 75 \mu\text{m}$  的粉末进行脱氧处理可使其氧含量控制在  $0.035\%$  以下。

## 3 球形钛粉制备方法比较

综上所述, 当前主要的球形钛粉制备技术都存在着各自的优缺点, 各自特点总结于表 2。EIGA 工艺和 VIGA 工艺是两种常用的气雾化钛粉制备方法, EIGA 工艺相比于 VIGA 工艺的一大进步是采用了无坩埚熔炼技术,

更容易制备出高纯粉体。EIGA 技术制备的钛粉球形度较好, 细粉收得率较高, 但粉末存在连体卫星球、气体夹杂等不足; PREP 技术制备的钛粉球形度好、内部致密、粒度分布窄, 但粒度偏大且生产效率低。PA 和 PS 工艺是目前获得高质量球形钛粉的两种重要方法, 但其成本依然居高不下。GSD 工艺是一种无熔炼低成本制备球形钛粉的新技术, 具有很大的发展前景。

表 2 球形钛粉制备方法特点总结

Table 2 Characteristics summary of spherical titanium powders preparation methods

Methods	Feed material	Size range	Fine powder ( $<45\ \mu\text{m}$ ) yield
VIGA	Rod; Ingot; Bar	$<500\ \mu\text{m}$	$<20\%$
EIGA	Bar	$<200\ \mu\text{m}$	$<35\%$
PREP	Bar	$50\sim350\ \mu\text{m}$	$<16\%$
PA	Wire	$25\sim250\ \mu\text{m}$	$50\%\sim60\%$
PS	Powder	Depends on the raw material	Depends on the raw material
GSD	Scrap; Elemental	$10\sim100\ \mu\text{m}$	$50\%\sim60\%$

## 4 结 语

目前, 金属 3D 打印技术已经开始从研发阶段逐步向产业化发展, 但是 3D 打印用金属粉末的成本及其性能已成为制约该产业快速发展的瓶颈之一。虽然球形金属粉末的制备方法很多, 但从目前来看, 各种技术仍需要不断改善。随着球形钛粉应用领域不断拓宽, 市场对高品质球形钛粉的需求也越来越强烈。未来, 获得高质量、低成本、粒度可控的钛粉仍然是球形钛粉制备技术的主要发展方向。要获得综合性能优良的球形钛粉, 一方面可以继续改进现有制粉设备, 优化制粉工艺, 重视粉体制备技术的理论基础研究; 另一方面需要研发新技术和新设备达到先进制粉水平, 这也是今后重点发展的方向。总而言之, 解决好球形钛粉的性能和成本问题, 是推动钛粉 3D 打印技术的快速发展并实现 3D 打印高性能钛合金零件的广泛应用的关键。

## 参考文献 References

[1] ATTARAN M. Business Horizons[J], 2017, 60(5): 677-688.  
 [2] DUDA T, RAGHAVAN L V. IFAC-PapersOnLine[J], 2016, 49(29): 103-110.  
 [3] BERMAN B. Business Horizons[J], 2012, 55(2): 155-162.  
 [4] GUO N, MING C L. Frontiers of Mechanical Engineering[J], 2013, 8(3): 215-243.  
 [5] 王沛, 黄正华, 戚文军, 等. 材料科学[J], 2017, 7(3): 275-282.  
 WANG P, HUANG Z H, QI W J, *et al.* Material Sciences[J], 2017,

7(3): 275-282.  
 [6] 郑增, 王联凤, 严彪. 上海有色金属[J], 2016, 37(1): 57-60.  
 ZHENG Z, WANG L F, YAN B. Shanghai Nonferrous Metals[J], 2016, 37(1): 57-60.  
 [7] 赵霄昊, 左振博, 韩志宇, 等. 材料导报[J], 2016, 30(12): 120-126.  
 ZHAO X H, ZUO Z B, HAN Z Y, *et al.* Materials Review[J], 2016, 30(12): 120-126.  
 [8] 乐国敏, 李强, 董鲜峰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2017, 46(4): 1162-1168.  
 LE G M, LI Q, DONG X F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(4): 1162-1168.  
 [9] SUN P, FANG Z Z, ZHANG Y, *et al.* JOM[J], 2017, 69(10): 1853-1860.  
 [10] 曾光, 白保良, 张鹏, 等. 钛工业进展[J], 2015(1): 7-11.  
 ZENG G, BAI B L, ZHANG P, *et al.* Titanium Industry Progress[J], 2015(1): 7-11.  
 [11] 欧阳鸿武, 陈欣, 余文焘, 等. 粉末冶金技术[J], 2007, 25(1): 53-58.  
 OUYANG H W, CHEN X, YU W T, *et al.* Powder Metallurgy Technology[J], 2007, 25(1): 53-58.  
 [12] LIU Y, NIU S, LI F, *et al.* Powder Technology[J], 2011, 213(1-3): 36-40.  
 [13] DOWSON A G. Journal of Library and Information Science[J], 1999, 54(1): 15-17.  
 [14] 陈仕奇, 黄伯云. 粉末冶金技术[J], 2004, 22(5): 297-302.  
 CHEN S Q, HUANG B Y. Powder Metallurgy Technology[J], 2004, 22(5): 297-302.  
 [15] CAPUS J. Metal Powder Report[J], 2017, 72(6): 384-388.  
 [16] CHARLES F Y, JOHN H M. Method for Atomizing Titanium: US 4544404[P]. 1985-10-01.  
 [17] 李保强, 金化成, 张延昌, 等. 过程工程学报[J], 2017, 17(5): 911-917.  
 LI B Q, JIN H C, ZHANG Y C, *et al.* The Chinese Journal of Process Engineering[J], 2017, 17(5): 911-917.  
 [18] MELLOR I, DOUGHTY G. Key Engineering Materials[J], 2016, 704: 271-281.  
 [19] Chen G, Zhao S Y, Tana P, *et al.* Powder Technology[J], 2018, 333: 38-46.  
 [20] YOLTON C F, FROES F H. Titanium Powder Metallurgy[J], 2015: 21-32.  
 [21] NEMKOV V, GOLDSTEIN R, KRETER K, *et al.* Modeling and Optimization of Cold Crucible Furnaces for Melting Metals[C]//Proceedings of the International Symposium of "Heating by Electromagnetic Sources". Padua, Italy: [s. n.], 2013: 21-24.  
 [22] 赵少阳, 陈刚, 谈萍, 等. 中国有色金属学报[J], 2016, 26(5): 980-987.  
 ZHAO S Y, CHEN G, TAN P, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2016, 26(5): 980-987.

- [23] HOHMANN M, JONSSON S. Vacuum[J], 1990, 41(7-9): 2173-2176.
- [24] GERLING R, CLEMENS H, SCHIMANSKY F. Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(1-2): 23-38.
- [25] Zepón G, Ellendt N, Uhlenwinkel V, *et al.* Processing Aspects in Spray Forming[M]//Henein H, Uhlenwinkel V, Fritsching U. Metal Sprays and Spray Deposition. Springer Cham, 2017: 297-348.
- [26] ANDERSON I E, BYRD D, MEYER J. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik[J], 2010, 41(7): 504-512.
- [27] HEIDLOFF A, RIEKEN J, ANDERSON I, *et al.* Advancements in Ti Alloy Powder Production by Close-Coupled Gas Atomization[R]. United States: Ames Laboratory, 2011.
- [28] MILLER S. Metal Powder Report[J], 1987, 42(10): 702-703.
- [29] ZEOLI N, TABBARA H, GU S. Chemical Engineering Science[J], 2011, 66(24): 6498-6504.
- [30] 陈岁元, 董欢欢, 刘常升, 等. 东北大学学报[J], 2017, 38(4): 497-501.  
CHEN S Y, DONG H H, LIU C S, *et al.* Journal of Northeastern University[J], 2017, 38(4): 497-501.
- [31] 郭快快, 刘常升, 陈岁元, 等. 材料科学与工艺[J], 2017, 25(1): 16-22.  
GUO K K, LIU C S, CHEN S Y, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2017, 25(1): 16-22.
- [32] 魏明炜, 陈岁元, 郭快快, 等. 材料导报[J], 2017, 31(12): 64-67.  
WEI M W, CHEN S Y, GUO K K, *et al.* Materials Review[J], 2017, 31(12): 64-67.
- [33] DANG X A, WANG L L, YANG L J. Advanced Materials Research[J], 2011, 291-294: 741-744.
- [34] WEI M, CHEN S, LIANG J, *et al.* Vacuum[J], 2017, 143: 185-194.
- [35] LI H P, TSAKIROPOULOS P, JOHNSON T. Key Engineering Materials[J], 2001, 189-191(38): 245-251.
- [36] GUO R P, XU L, PINGZONG B Y, *et al.* Acta Metallurgica Sinica (English Letters)[J], 2017, 30(8): 735-744.
- [37] BASAK C B, KRISHNAN M, KUMAR R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 597(11): 15-20.
- [38] 赵少阳, 殷京函, 沈垒, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2017, 46(6): 1679-1683.  
ZHAO S Y, YIN J O, SHEN L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(6): 1679-1683.
- [39] 沈垒, 陈刚, 赵少阳, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2017, 22(4): 539-545.  
SHEN L, CHEN G, ZHAO S Y, *et al.* Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy[J], 2017, 22(4): 539-545.
- [40] Sun P, Fang Z Z, Xia Y, *et al.* Powder Technology[J], 2016, 301: 331-335.
- [41] SUN P, FANG Z Z, ZHANG Y, *et al.* JOM[J], 2017, 69(10): 1853-1860.
- [42] 戴煜, 李礼. 新材料产业[J], 2016(8): 57-63.
- DAI Y, LI L. Advanced Materials Industry[J], 2016(8): 57-63.
- [43] ZOU L, LIU X, XIE H, *et al.* High-Quality Ti-6Al-4V Alloy Powder Prepared by Plasma Rotating Electrode Process and Its Processability in Hot Isostatic Pressing[C]// Proceedings of Chinese Materials Conference 2017. Singapore: Springer, 2017: 61-67.
- [44] 陈小林, 梁书锦, 韩志宇, 等. 等离子旋转电极制粉进料设备: CN104325146A[P]. 2015-02-04.  
CHEN X L, LIANG S J, HAN Z Y, *et al.* Plasma Rotation Electrode Powder Production Feeding Device: CN104325146A[P]. 2015-02-04.
- [45] 何承群, 胡本芙, 国为民, 等. 金属学报[J], 2000, 36(2): 187-190.  
HE C Q, HU B F, GUO W M, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2000, 36(2): 187-190.
- [46] LIU Y, LIANG S, HAN Z, *et al.* Powder Technology[J], 2018, 336: 406-414.
- [47] TOKIZANE M, ISONISHI K. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy[J], 2009, 39(12): 1137-1144.
- [48] ZDUJIC M, USKOKOVIC D. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics[J], 1990, 29(9): 673-683.
- [49] CHAMPAGNE B, ANGERS R. International Journal of Powder Metallurgy[J], 1984, 16(3): 125-128.
- [50] TSANTRIZOS P G, ALLAIRE F C O, Entezarian M. Method of Production of Metal and Ceramic Powders by Plasma Atomization: US5707419[P]. 1998-01-13.
- [51] ENTEZARIAN M, ALLAIRE F, TSANTRIZOS P, *et al.* JOM[J], 1996, 48(6): 53-55.
- [52] 梁永仁, 吴引江. 世界有色金属[J], 2016(12): 150-151.  
LIANG Y R, WU Y J. World Nonferrous Metals[J], 2016(12): 150-151.
- [53] ALAGHEBAND A, BROWN C. Metal Powder Report[J], 1998, 53(11): 26-28.
- [54] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 117: 371-392.
- [55] 戴煜, 李礼. 新材料产业[J], 2016(6): 23-29.  
DAI Y, LI L. Advanced Materials Industry[J], 2016(6): 23-29.
- [56] LAROCHE F, BALMAYER M, TRUDEAU-LALONDE F. Plasma Atomization Metal Powder Manufacturing Processes and Systems: WO 2017011900 A1[P]. 2017-01-26.
- [57] 孙世杰. 粉末冶金工业[J], 2017(6): 75.  
SUN S J. Powder Metallurgy Industry[J], 2017(6): 75.
- [58] BEAUCHAMP B, RAYMOR A P C. Powder Injection Moulding International[J], 2011, 5: 55-57.
- [59] GU D, SHEN Y. Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 432(1/2): 163-166.
- [60] OYAR P. Photomedicine and Laser Surgery[J], 2017, 36(2): 72-77.
- [61] ZHOU X, LIU X, ZHANG D, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2015, 222: 33-42.
- [62] 吴伟辉, 杨永强, 王迪. 华南理工大学学报[J], 2010, 38(5): 110-115.



- WU W H, YANG Y Q, WANG D. Journal of South China University of Technology[J], 2010, 38(5): 110-115.
- [63] 张格, 王建宏, 张浩. 铸造技术[J], 2017(2): 262-265.  
ZHANG G, WANG J H, ZHANG H. Foundry Technology[J], 2017(2): 262-265.
- [64] 欧阳鸿武, 余文焘, 陈欣, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2007, 36(9): 1608-1612.  
OUYANG H W, YU W T, CHEN X, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2007, 36(9): 1608-1612.
- [65] 黄卫东, 薛蕾, 陈静, 等. 一种激光球化稀有难熔金属及硬质合金非球形粉末的方法: CN101602107[P]. 2009-12-16.  
HUANG W D, XUE L, CHEN J, *et al.* A Method of Laser Spheroidizing Rare Refractory Metals and Cemented Carbide Non-Spherical Powder: CN101602107[P]. 2009-12-16.
- [66] 欧阳鸿武, 刘卓民, 黄誓成, 等. 激光技术[J], 2008, 32(6): 572-575.  
OUYANG H W, LIU Z M, HUANG S C, *et al.* Laser Technology[J], 2008, 32(6): 572-575.
- [67] 欧阳鸿武, 余文焘, 何世文, 等. 中国有色金属学报[J], 2007, 17(5): 716-721.  
OUYANG H W, YU W T, HE S W, *et al.* Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2007, 17(5): 716-721.
- [68] KANG J G, KIM H S, AHN S W, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2003, 171(1-3): 144-148.
- [69] BOULOS M. Metal Powder Report[J], 2004, 59(5): 16-21.
- [70] ZHU H, TONG H, CHENG C, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2017, 66: 76-82.
- [71] Shanmugavelayutham G, Selvarajan V. Bulletin of Materials Science[J], 2004, 27(5): 453-457.
- [72] PUNJABI S B, JOSHI N K, MANGALVEDEKAR H A, *et al.* Physics of Plasmas[J], 2012, 19(1): 821-835.
- [73] YASUNORI T. Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2004, 37(8): 1190-1205.
- [74] ISHIGAKI T. Plasma Chemistry and Plasma Processing[J], 2017, 37(3): 783-804.
- [75] LI Q, ZHANG L, WEI D, *et al.* Results in Physics[J], 2017, 7: 1289-1298.
- [76] WEI W H, WANG L Z, CHEN T, *et al.* Advanced Powder Technology[J], 2017, 28(9): 2431-2437.
- [77] YU C F, ZHOU X, WANG D Z, *et al.* Plasma Science and Technology[J], 2018, 20(1): 131-138.
- [78] 古忠涛, 叶高英, 金玉萍. 强激光与粒子束[J], 2012, 24(6): 1409-1413.  
GU Z T, YE G Y, JIN Y P. High Power Laser and Particle Beams[J], 2012, 24(6): 1409-1413.
- [79] 古忠涛, 叶高英, 刘川东, 等. 核动力工程[J], 2010, 31(1): 13-17.  
GU Z T, YE G Y, LIU C D, *et al.* Nuclear Power Engineering[J], 2010, 31(1): 13-17.
- [80] 古忠涛, 叶高英, 刘川东, 等. 粉末冶金技术[J], 2010, 28(2): 120-124.  
GU Z T, YE G Y, LIU C D, *et al.* Powder Metallurgy Technology[J], 2010, 28(2): 120-124.
- [81] WANG J J, HAO J J, GUO Z M, *et al.* Rare Metals[J], 2015, 34(6): 431-435.
- [82] BISSETT H, VAN DER WALT I J, HAVENGA J L, *et al.* Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy[J], 2015, 115(10): 937-942.
- [83] DIGNARD N M, BOULOS M I. Powder Spheroidization Using Induction Plasma Technology[C]// Proceedings of ITSC 2000: 1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference. Montreal, Quebec, Canada: [s. n.], 2000: 887-893.
- [84] 盛艳伟, 郭志猛, 郝俊杰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2013, 42(6): 1291-1294.  
SHENG Y W, GUO Z M, HAO Y J, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2013, 42(6): 1291-1294.
- [85] 王建军, 郝俊杰, 郭志猛, 等. 中国科技论文[J], 2015(22): 2642-2647.  
WANG J J, HAO J J, GUO Z M, *et al.* China Science Paper[J], 2015(22): 2642-2647.
- [86] LIANG Y, WU Y. Methods to Prepare Spherical Titanium Powders and Investigation on Spheroidization of HDH Titanium Powders[M]// Proceedings of the 13<sup>th</sup> World Conference on Titanium. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2016: 139-143.
- [87] SUN P, FANG Z Z, ZHANG Y, *et al.* JOM[J], 2017, 69(12): 2731-2737.
- [88] FANG Z Z, PARAMORE J D, Sun P, *et al.* International Materials Reviews[J], 2017(2): 1-53.
- [89] XIA Y, FANG Z Z, SUN P, *et al.* JOM[J], 2018, 70(3): 364-369.

(编辑 惠 琼)