

球形粉体制备技术研究进展

彭琳¹, 谭琦^{2,3}, 刘磊^{2,3}, 钱晨光¹, 李春全¹, 孙志明¹, 袁方¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院 郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
3. 国家非金属矿产资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006)

摘要:【目的】球形粉体由于具有更好的流动性和均匀性被广泛应用于增强材料、涂料、陶瓷、3D打印等领域。为了满足不同行业对粉体材料的表面特性和物理性能要求,提升产品性能,降低工艺损失,促进绿色制造,对球形粉体制备技术的研究现状进行总结和思考。【研究现状】综述球形粉体常见制备技术,包括传统物理法(机械整形法和喷雾干燥法)、化学法(气相化学反应法、沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法及微乳液法)和高温熔融法(等离子体球化法、雾化法和气体燃烧火焰成球法),总结上述方法的优势及目前的局限性,重点阐述不同球形粉体材料制备技术的基本原理与应用领域的研究进展。【展望】对球形粉体制备技术的发展趋势进行分析与展望,认为高温熔融法是最具实现大规模工业化生产潜力的球形粉体制备技术,提出高纯超细、窄分布、粒径可控、高球化率、高效率工业智能化绿色生产是我国未来球形粉体制备技术的发展趋势。

关键词: 球形粉体; 球形化; 高温熔融; 等离子体

中图分类号: TB44;

文献标志码: A

引用格式:

彭琳, 谭琦, 刘磊, 等. 球形粉体制备技术研究进展[J]. 中国粉体技术, 2024, 30(3): 12-27.

PENG L, TAN Q, LIU L, et al. Research progress on preparation technology of spherical powder[J]. China Powder Science and Technology, 2024, 30(3): 12-27.

随着现代工业与科技水平的迅速发展,不同行业对粉体材料的性能要求越来越高,粉体材料除了要具备极低的杂质含量、较细的粒径,较窄的粒度分布,还需具有一定的颗粒形貌。球形粉体较普通粉体具有明显优势,主要体现在以下几个方面:1)球形粉体表面形貌规则,缺陷少,在生产加工至成品时可减小对模具的损耗;2)球形粉体的颗粒粒径分布范围窄,且粒度分布较为均匀;3)球形粉体具有良好的流动性,能够提高粉体的填充量,在粉末冶金领域可以显著提升成型件的致密度;4)球形粉体在烧结时收缩更均匀,对晶粒尺寸的有效调控更易实现。球形粉体由于在表面形貌、粒径分布和流动性等方面表现出优异的性能,因此在高端产业中得到了广泛应用。例如:球形硅微粉因具有优异的绝缘性和耐热性而被广泛应用于高端产业,如用作超大规模集成电路的封装材料和电子信息领域^[1];球形钛粉及其合金粉体因具有球形度高、流动性好、松装密度大、氧含量低(质量分数 $<0.15\%$)和粒度细小等特点,在先进粉末冶金、激光增材制造、热喷涂等领域大放异彩^[2];球形钨粉具有流动性好、松装密度和振实密度高,且氧含量低等诸多优势,在阴极发射、多孔材料以及微晶硬质合金等领域具有十分广阔的应用前景^[3]。目前我国制备高性能球形粉体的关键装备仍主要依赖于国外进口,在高新技术与新材料需求迫切的背景下,我国仍需要加强对球形粉体制备技术的研究。

本文中基于常见球形粉体制备技术的研究进展,总结了球形粉体制备技术的研究现状,并根据制备原理的不同将其分为传统物理法、化学法、高温熔融法3类,且对现有技术的发展前景进行了分析,

收稿日期: 2023-10-16, 修回日期: 2024-03-12, 上线日期: 2024-04-26。

基金项目: 国家自然科学基金项目,编号:52304310;中国地质调查局地质调查项目,编号:DD20221698。

第一作者简介: 彭琳(1999—),女,硕士生,研究方向为非金属矿物材料。E-mail: penglin202210@163.com。

通信作者简介: 袁方(1994—),男,讲师,博士,研究方向为非金属矿物材料、资源深加工与综合利用。E-mail: fangyuan@cumt.edu.cn。
孙志明(1986—),男,教授,博士,中科协托举工程人才,研究方向为非金属矿物材料、资源深加工与综合利用。E-mail: zhimingsun@cumt.edu.cn。

可为未来球形粉体制备新技术的开发及理论研究提供参考。

1 传统物理法

1.1 机械整形法

机械整形法主要是通过机械作用产生的碰撞、摩擦和剪切等一系列作用力对颗粒进行塑性变形以及颗粒吸附,持续加工后,颗粒变得更加密实,颗粒上尖锐的棱角在冲击力的作用下受到不断研磨逐渐变得光滑圆整。机械整形法通过高速冲击式磨机、介质搅拌磨等粉碎设备制备相应的微细粉体材料,再结合干法和湿法研磨,制备出粒度较细、粒度分布较窄、具有一定球化率的粉体材料。表1概括了近年来以机械整形法制备球形粉体的研究进展。

表1 机械整形法制备球形粉体的研究

Tab. 1 Preparation of spherical powders by mechanical shaping method

球形粉体类型	原料	整形设备	产品性能	参考文献
球形钨粉	商用钨粉	高速气体冲击磨	平均粒径从7.49 μm 明显减小到6.50 μm ,颗粒表面光滑度得到改善,球形度更好	[4]
球形石墨	天然石墨	LNP-18A整形机	振实密度从0.463 g/cm^3 增大至0.913 g/cm^3 ,成品率为67%	[5]
球形石墨	隐晶质石墨浮选精矿	QWJ型气流涡旋粉碎机	振实密度从0.83 g/cm^3 提升至0.93 g/cm^3 ,固定碳含量从85.92%升至99.82%	[6]
球形石墨	石墨浮选精矿	ACM系列微粉气流磨	振实密度为1.06 g/cm^3 ,产率为52.73%	[7]
球形水泥	普通水泥粉	球磨机/气流磨机	水泥颗粒圆形系数由0.65提高至0.73,水泥胶砂流动度最大可提高25%,强度较一般水泥可提高6~10 MPa	[8]
球形硅微粉	挪威高纯石英粉	高能介质搅拌磨	平均粒径为50 nm,无定形态	[9]
球形硅微粉	市售微米级单晶硅	SC10湿式珠磨机	粒径小于100 nm,与碳杂化后,可用于高容量和长循环寿命锂离子电池	[10]

机械整形法在天然石墨、人造石墨和水泥颗粒等球化整形处理领域应用较为广泛,也适合脆性金属或合金粉体的破碎制粉。Wang等^[4]采用颗粒复合体系,通过高速气体冲击的干法机械化方式对不规则形状的商用钨粉进行处理,在高速冲击场中的高速冲击、颗粒之间的压缩和摩擦力的作用下制备得到球形钨粉,该方法简化了球形钨粉的生产工艺,具有工艺流程简单、参数控制方便、成本低等优点。滕德亮等^[5]采用LNP-18A整形机对天然石墨粉碎样进行球化实验,通过优化球化工艺参数,得到的球形石墨振实密度得到了一定的提升,但成品率不是很高。

综上,机械整形法的原料来源广泛且低廉,可以充分利用现有资源,具有工艺简单、环保和可工业化生产等优势,但该方法对物料的选择性不强,且加工之后的颗粒粉体球形率、振实密度、加工产率等指标不能得到很好的保证,仅适用于较低质量要求的球形粉体制备。

1.2 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将液态物质雾化为液滴,随后在热气流中水分迅速蒸发,从而凝固为固态颗粒,喷雾干燥法装置如图1所示。喷雾干燥法的优点在于工艺简单,产物性能易于控制,该方法主要应用于军工炸药与电池领域^[11]。张鑫等^[12]通过此法制备了奥克托今(HMX),分析了溶剂体系温度对HMX的影响,制得的HMX在入口温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 时具有更优的热稳定性(表面活化能低至369.98 kJ/mol)和安全性能(特性落高 H_{50} =63.23 cm)。孙兴新等^[13]研究了不同喷雾浓度对球状 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 正极材料综合性能的影响,结果表明,喷雾浓度为0.296 mol/L 时,材料具有均匀的球形形貌、优异的电导率(扩散系数为 $9.38\times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$)与循环性能。喷雾干燥法的缺点在于可能会产生废气、废液等工业废弃物。

2 化学法

化学法制备球形粉体主要是通过引入特定的化学物质,在一定的反应条件下发生物相转变或化学

变化,由离子、原子和分子重新形成晶核并形成完整的晶体结构,从而得到球形粉体。化学法可分为气相化学反应法、水热法、沉淀法、溶胶凝胶法及微乳液法这5类^[14-16]。

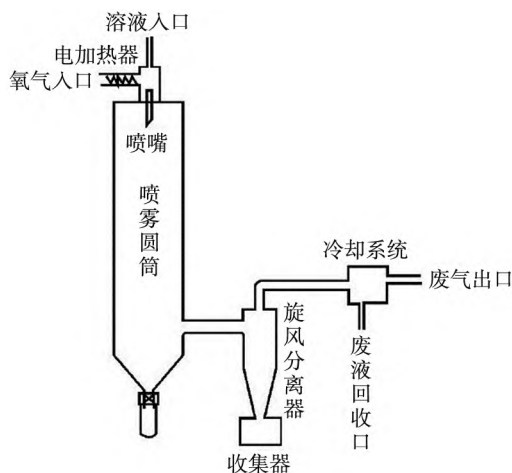


图1 喷雾干燥法装置^[11]

Fig. 1 Spray drying method device

2.1 气相化学反应法

气相化学反应法是利用气态原料(或将固体原料蒸发为气态),通过化学反应生成所需要的化合物,再经过快速冷凝,制得各类物质的超细球形粉体材料^[17]。此法制备球形粉体材料的反应温度范围较宽,适用于高温、低温和常温下的制备;且生成的产品通常具有良好的晶体结构和均匀的微观结构,可以制备出超细(纳米级别)的球形粉体。Park等^[18]通过气相合成法制备粒径为250~300 nm近似单分散的球形硅微粉。第1阶段,四氯化硅蒸气部分水解,形成以 $\text{SiO}_x\text{Cl}_y(\text{OH})_z$ 为代表的氧氯化物中间产物。第2阶段,这些氧氯化物中间产物在1 000 °C的管式反应器中进一步水解转化为球形硅微粉。战可涛等^[19]以硅烷和乙烯为原料气体,采用激光诱导化学气相沉积法制备出了高纯度、低团聚、平均粒径为20 nm的近球形 β -SiC纳米粉体,但该方法对于实验条件和设备要求较高,设备成本较昂贵;反应器内的气体流动状态对产物性能影响较大,需要精密调控;对催化剂、反应物及其浓度、温度、压力等参数的控制相对复杂,影响产物的纯度和稳定性。

2.2 水热法

水热法是利用反应釜,在高温高压条件下,将水或有机溶剂作为反应介质进行化学反应,通过调节水热温度、水热时间、pH、溶液浓度等参数有效控制颗粒尺寸。其优点是适应于各种反应体系,可控制微粉的粒径、形态、结晶度。汪效祖等^[20]以无机硅酸钠水溶液为原料,在pH=5的条件下,将样品置于密闭的反应釜内,于150 °C下水热反应16 h,离心洗涤干净后通过冷冻干燥制得单分散性好且平均粒径约为40 nm的非晶态二氧化硅粉体。申晓毅等^[21]以正硅酸乙酯为原料,使用超声水热法,系统研究了超声波功率、水与正硅酸乙酯的物质的量比、温度、搅拌速度等工艺参数对二氧化硅颗粒制备的影响。在优化条件下,成功制备了形状规则、粒度均匀的分散球形二氧化硅颗粒,其平均粒径为72 nm。水热法的缺点是反应条件苛刻,必须是高温高压,对生产设备的依赖性较强,多用于制备氧化物。

2.3 沉淀法

沉淀法是在溶液中通过化学反应使金属离子与特定的沉淀剂相结合,生成微小的、半固态的胶体颗粒,并形成稳定的悬浮体系。随后,通过进一步调节沉淀反应条件,如静置陈化、缓慢搅拌或者改变溶液环境,促使这些胶体颗粒逐渐凝聚长大并趋于球形化,从而形成初级的球形沉淀物,再将形成的沉淀物进行干燥或煅烧,最终得到球形粉体材料^[15]。沉淀法可以在液相中控制晶体的生长速度,从而控制粉体的粒径和形状,适用于金属氧化物等多种材料的制备。沉淀法需要严格控制反应条件,包括温度、压力、pH等因素。文彬^[15]采用化学沉淀法以廉价易得的硅酸钠为硅源,以聚乙醇和十二烷基苯磺酸钠所组成的复配型表面活性剂为形貌控制剂,以无水乙醇为分散剂,以乙酸乙酯为沉淀剂在最佳工

艺条件下成功制备了粒径为400 nm左右的超细球形二氧化硅粉体,且成品产率可达到93.8%,产品的分散性较好,无明显的硬团聚现象。沉淀法在制备过程中,可能会产生一些含有重金属离子等有害物质的废水,需要进行处理后排放。

2.4 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法通常包括溶胶制备、凝胶形成和球形粉体形成3个阶段,可进一步通过热处理改善球形粉体的结构和性能,实现对球形粉体的粒径和形貌的精确控制。申晓毅等^[22]以正硅酸乙酯为原料,氨水作催化剂,采用溶胶凝胶法在醇-水-氨体系中制备了单分散球形硅微粉,所得的硅微粉为规则的球形,其粒度均匀、表面光滑、粒径范围窄;Kou等^[23]以市售商业铝粉为原料,将铝粉与硫酸混合,然后向悬浊液中滴加氨水,在反应完全后分离出沉淀物,沉淀物经过离心、洗涤、干燥和焙烧后获得最终产物。Hwang等^[24]提出了一种从硅酸钠溶液中制备球形介孔二氧化硅纳米颗粒的简便合成方法。以乙酸和聚乙二醇分别作为pH调节剂和形貌导向剂,通过简单的溶胶-凝胶过程得到了纳米尺寸的球形介孔二氧化硅。王昭^[25]以正硅酸乙酯为主要原料,采用溶胶-凝胶法结合碳热还原法制得粒度形貌可控、球形度高的碳化硅粉体。

综上,该方法制备得到的粉体纯度高,单分散好,是目前实验室制备超细粉体最常用的方法^[26]。溶胶凝胶法不太适用于大规模量产,因此在工业上还未得到广泛应用^[14]。

2.5 微乳液法

微乳液法是一种液-液两相系的制备方法。该方法将溶解了前驱物的有机溶剂加入到水相中,形成一种含有微小液滴的乳液,通过成核、聚结、团聚、热处理后形成球形颗粒。微乳液法在制备纳米颗粒和有机-无机复合材料等方面应用广泛。Xu等^[27]以酸性铝溶胶为铝源,通过微乳液法制备了 Al_2O_3 -C复合前驱体微球,再对前驱体微球进行碳热反应,在流动的氮气气氛下热处理2 h后,成功制得具有完美分散性的球形氮化铝粉体。Ma等^[28]分别以Span-80、环己烷和四水合硝酸钙溶液作为表面活性剂、油相和水相,研究了不同反应条件下微乳液体系中制得的羟基磷灰石颗粒的粒径和形貌变化,并提出了羟基磷灰石可能的生长机制。结果表明,在反应时间为5 h、反应温度为25℃时,有利于形成尺寸为70 nm的球形羟基磷灰石颗粒,且均匀性和规律性良好。

表2为化学法制备球形粉体的研究进展。综合上述4种化学方法的优缺点,化学法制备球形粉体

表2 化学法制备球形粉体的研究

Tab. 2 Progress in preparation of spherical powders by chemical method

球形粉体类型	原料	制备方法	产品性能	文献
球形硅微粉	四氯化硅	气相法	粒径为250~300 nm,含氯量(质量分数)从33.8%降低至0.54%,为近似单分散的球形硅微粉	[18]
球形氧化铝	高纯硫酸铝铵	气相法	粒径为200~300 nm,分散性良好,有利于后续陶瓷材料形成均匀的晶体结构	[29]
球形碳化硅	SiH_4 、乙烯	气相法	高纯度、低团聚、平均粒径为20 nm的近球形 β -SiC纳米粉体	[19]
球形硅微粉	甲基三氯硅烷	气相法	比表面积为100~400 m^2/g ,纯度大于99.8%,且介电极低的球形 SiO_2	[30]
球形氧化铝	异丙醇铝	水热法	球状粒子的表面光滑,有相互粘连现象	[31]
球形硅微粉	硅酸钠	水热法	平均粒径约为40 nm,非晶体结构,单分散性好	[20]
球形硅微粉	正硅酸乙酯	水热法	平均粒径为72 nm,单分散性好	[21]
球形 Y_2O_3 颗粒	氧化钇	沉淀法	球形度好,单分散,掺杂稀土元素后作为荧光粉具有很高的发光强度	[16]
球形氧化铝	硫酸铝	沉淀法	粒径为23~57 nm,无定形结构,分散性良好	[32]
球形硅微粉	硅酸钠	沉淀法	粒径为400 nm左右,产率可达到93.8%,产品的分散性较好	[15]
球形硅微粉	正硅酸乙酯	溶胶凝胶法	平均粒径为150 nm,表面光滑,球形度好	[22]
球形氧化铝	市售商业铝粉	溶胶凝胶法	直径约2 μm 、壁厚约200 nm的微球	[23]
球形硅微粉	硅酸钠	溶胶凝胶法	粒径为3~40 nm,为介孔结构	[24]
球形硅微粉	正硅酸乙酯	溶胶凝胶法	平均粒径为200 nm,球形度高	[25]
球形硅微粉	硅酸钠	微乳液法	粒径为15~30 nm,比表面积高达600 m^2/g	[33]
球形氮化铝	酸性铝溶胶	微乳液法	粒径为1~10 μm ,分散性良好	[27]

材料的优点如下:1)粒径和形状可调控,通过调节反应条件和添加剂等手段,可以有效地控制粉体的大小和形状;2)适用于多种材料制备,包括金属氧化物、非金属氧化物等;3)可实现纳米级别的超细球形粉体制备。化学方法制备球形粉体材料也存在着一定的局限性:1)成本较高,化学方法所需的原材料、仪器设备和加工过程都需要投入较高的成本;2)可能会产生有害产物,某些化学方法在制备过程中可能会产生有毒有害的化合物,需妥善处理,避免污染环境;3)对生产工艺条件要求严苛,由于涉及到复杂的反应机制,因此产品质量可能受到许多参数和变量的影响。

3 高温熔融法

球形粉体的制备方法除机械整形法和化学法外,还有高温熔融法。高温熔融法是将粉体原料高温熔融后骤冷收缩成球形。该方法依赖于高温热源,是目前最有希望实现大规模工业生产高性能球形粉体材料的制备技术。高温熔融法广泛适用于具有高熔点的粉体材料,如石英粉、氧化铝粉体以及大多数金属粉体材料(钨粉、钼粉、钽粉、铁粉、钛粉及其合金等)。高温熔融法的关键技术包括确保粉体输送系统的稳定性和连续性、温度可控且温度场稳定的加热装置,避免二次污染粉体的清洁热源环境以及能够实现高效冷却和回收粉体熔融雾滴的系统装置。通过高温熔融法得到的球形粉体的振实密度、球化率和流动性能得到显著提升,可应用于电子材料(封装材料、半导体制备)、先进陶瓷(陶瓷电子元件、高温超导体)、能源材料(电池技术、光伏材料)和航空航天材料等高端、高性能产品领域。

高温熔融法的能量主要来源于等离子体和高温火焰,根据熔融方式和分散收集方法的不同,可归纳为等离子体球化法、雾化法和气体燃烧火焰成球法这3类方法。

3.1 等离子体球化法

随着高新技术的蓬勃发展和对纳米新材料、制备新工艺的迫切需求,等离子态化学的研究和运用越来越受到重视。等离子体球化法具有高温、高焓、高化学反应活性、反应气氛和反应温度可控等特点,非常适合制备纯度高、粒度小的球形粉体,尤其适用于高熔点金属球形粉体的制备^[34]。加拿大的泰克纳公司开发的等离子体粉体处理系统在世界范围内处于领先地位,已实现钨、钼、镍、铜等金属粉体和二氧化硅、氧化铝等氧化物陶瓷粉体的球化处理^[35]。

等离子体球化法通过不同的工作气体对反应过程中产生的副产物进行循环利用,其过程分为等离子体生成阶段、化学反应阶段和骤冷反应阶段。根据等离子体的产生方式,可分为直流电弧热等离子体球化法和射频感应等离子体球化法。表3为等离子体球化法制备球形粉体的研究进展。

3.1.1 直流电弧热等离子体球化法

直流电弧热等离子体球化法主要用于制备钨粉、钼粉、钽粉、钨粉等多种难熔金属粉体,主要原理

表3 等离子体球化法的研究
Tab. 3 Progress of plasma spheroidization method

球形粉体类型	原料	制备方法	产品性能	文献
球形钨粉	商用W棒	直流电弧热等离子体球化法	平均粒径为68 nm	[36]
球形钨粉	不规则形状钨粉	直流电弧热等离子体球化法	球化率达到95%	[37]
球形氧化铝	不规则形状铝粉	直流电弧热等离子体球化法	粒径均匀的球形颗粒	[38]
球形铁粉	50~60 μm纯铁粉	直流电弧热等离子体球化法	粒径分布为50~60 μm	[39]
球形钨粉	不规则商用钨粉	射频感应等离子体球化法	平均粒径为13 μm	[40]
球形钨粉	不规则商用钨粉	射频感应等离子体球化法	球形度可达100%,表观密度从6.3 g/cm ³ 上升到11.8 g/cm ³ ,流动性从0.32 s/g上升到0.16 s/g	[41]
球形钨粉	商用钨粉	射频感应等离子体球化法	平均粒径从62.6 μm变成51.9 μm,球化率达到99%	[42]
球形TC4粉	不规则TC4粉体	射频感应等离子体球化法	松装密度由1.25 g/cm ³ 提高到2.52 g/cm ³ ,振实密度由2.05 g/cm ³ 增加到2.68 g/cm ³	[43]
石英玻璃微球	市售二氧化硅粉	射频感应等离子体球化法	球化率达到99%,球形度均接近1	[44]
不锈钢合金粉	羰基铁粉、钨粉、氮化锰粉	射频感应等离子体球化法	粒径分布为45~71 μm,球形度良好	[45]

是通过位于阴极尖端和阳极之间的电弧放电产生高温,使反应室中的气体变为等离子体态,并在气流的吹动下在喷口处形成射流,而原材料蒸发分解成气态原子,过饱和的蒸气流动到反应室中温度较低的部位,重新成核生长成所需球形颗粒^[46]。直流电弧热等离子体球化法装置如图2所示^[47]。这种方法设备简单,电弧区的热力学温度可以达到 10^4 K,合成速度快,成本低,能合成的纳米颗粒种类多,是金属、金属氧化物、精密陶瓷纳米颗粒合成中应用最广的一种方法,可通过改变实验进料速度、气氛条件、输入功率、气流流速等实验参数对最终生成的颗粒的尺寸和形貌进行控制。Zhang等^[37]设计了一种带有大直径阳极喷嘴的多阴极电弧等离子发生器,不仅可以产生大量的低速电弧等离子体,还能增加等离子体与加工材料之间的相互作用时间,实现轴向送粉。当进料速度降至5 g/min时,钨粉的球化率达到95%,且制备的球形钨粉流动性好,表观密度高,粒径分布均匀。Song等^[38]以不规则铝粉颗粒为原料,使用不同的氮组分和等离子体功率进行实验。结果表明,以氩气和氮气的混合物作为等离子体气体可获得形状更为规则的球形氧化铝粉体。Kumar等^[39]采用直流热等离子体技术对球形铁粉的制备进行了研究,以粒径为50~60 μm 纯铁粉为原料,探究了输入功率与气体流速对铁粉球化率的影响。研究结果表明,铁粉球化率的提高与输入功率增加呈正相关,与气流流速降低呈负相关。

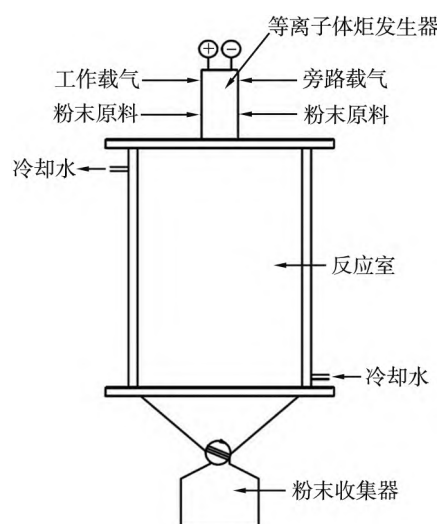


图2 直流电弧热等离子体球化装置^[47]

Fig. 2 DC arc thermal plasma spheroidization device

3.1.2 射频感应等离子体球化法

射频感应等离子体球化法是利用射频(1~500 MHz)磁场激励产生电感耦合等离子体,主要原理是粉体原料在射频电场的作用下经历瞬时的熔融和收缩过程,形成球形结构,随后通过冷却固化得到球形粉体,最后落入收集装置。射频感应等离子体球化装置如图3所示^[48]。射频等离子体具有热源稳定、能量密度大、加热温度高、冷却速度快、无电极污染等诸多优点,对难熔金属也能达到良好的球化效果,可以改变不规则粉体材料的形貌,增大粉体颗粒的球形度,同时还能减少缺陷粉体。该技术已经广泛应用于难熔金属和陶瓷材料的球形粉体制备,如钨粉、铬粉、钛粉及其合金、高纯石英和氧化铝等^[49]。

众多研究者对射频等离子体制备球形钨粉工作开展相应研究,通过优化工艺参数可以使钨粉的球化率和球形度均接近100%。研究结果表明,所得钨粉的球化率和球形度与送粉速率、载气量、原始粒度、粒度分布等工艺参数密切相关,钨粉的球化率会随送粉速率的增加明显下降,粒度分布均匀的原料球化效果更好^[50]。邱振涛^[42]采用感应等离子体球化工艺对铬粉进行球形化改善,相较于原始铬粉,其粉体流动性与松装密度都得到了显著提高。邱振涛^[42]还将球化后的铬粉应用于多孔铬基体材料的制备,制得的成品孔隙结构规整,开孔率高。盛艳伟等^[43]以不规则Ti-6Al-4V (TC4) 粉体为原料,经过射频等离子体处理后得到球形钛合金粉体,制备的球形TC4材料表面光滑,球形度好,最佳的球化率可达100%,且球化处理后TC4粉体的松装密度和振实密度得到了明显的提升。王广雷等^[44]采用射频等离子

体法制备石英玻璃微球,通过优化工艺参数(原料粒径、进料速率、分散气体流量)后,在分散气体体积流量为1 L/min时,原料的分散程度较好,石英玻璃微球的球化率能达到99%。

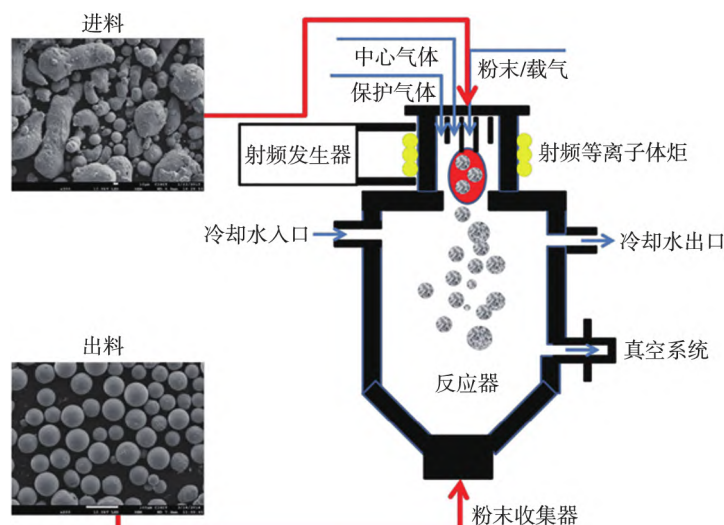


图3 射频感应等离子体球化装置^[48]

Fig. 3 RF plasma spheroidization device

3.2 雾化法

雾化法是在粉体原料熔融后,通过特定的方式(如高压气体雾化、离心雾化、超声雾化等)对熔融态液体进行雾化处理,即将熔融态液体冲击剪切成尺寸小于150 μm 的颗粒,随后对液滴进行快速冷却固化,从而获得球形粉体的工艺过程。雾化法制备的粉体粒度小、球形度高、粒度可控,是目前制备球形钛粉最主流的方法^[2]。雾化法广泛应用于低熔点的金属和合金球形粉体的制备,如Cu粉、Al粉和不锈钢粉等,对于具有高熔点的金属、合金和陶瓷则无能为力。雾化法的能量来源可以是高速气体射流、离心力和超声波等,根据能量来源不同,雾化法分为气雾化法、离心雾化法和超声雾化法等。

3.2.1 气雾化法

气雾化法是将粉体原料加热至熔体后,利用高速气流冲击熔融液流,气体的高速冲击会将熔融液流的动能瞬间转化为表面能,从而引发液流剧烈破碎,形成大量微小的液滴。这些液滴在与周围环境接触后迅速冷却凝固,最终形成粒径均匀的球形粉体。气雾化法最开始使用的气体包括空气、蒸气等,随着气雾化法的进一步发展,惰性气体雾化法的出现解决了活泼金属球形粉体制备的难题,惰性气体雾化法制得的粉体杂质含量低,表面光滑,流动性好且球化率高^[51]。目前普遍采用的气雾化法包括电极感应熔化气体雾化法和真空熔炼惰性气体雾化法。

1) 电极感应熔化气体雾化法

电极感应溶化气体雾化法的技术特点是采用无坩埚熔化技术,原料被加工成棒状,直接放置于感应线圈中加热熔化,自由下落的熔融液体在高压惰性气体的冲击下,雾化成小液滴,随后,小液滴在雾化室中冷却凝固成球状粉体^[52]。电极感应熔化气体雾化法球化装置如图4所示。该方法避免了熔化过程中原料与坩埚和导流管的直接接触,能避免污染,保持粉体的纯净度。电极感应熔化气体雾化法通常使用氩气雾化,更适用于活泼金属(如钛合金)或纯度要求高的合金(如医用CoCrMo合金、镍基高温合金等)粉体制备,此外相比传统的自由落体式雾化方法,棒料锥角熔化形成的金属液流较细,雾化后更容易得到粒径细小的金属粉体^[53]。

2) 真空熔炼惰性气体雾化法

真空熔炼惰性气体雾化法的技术特点是在水冷铜坩埚中熔化粉体原料,水冷铜坩埚的底部连接有感应加热漏嘴,该漏嘴系统将熔融液流引入气体雾化喷嘴进行雾化^[53]。真空熔炼惰性气体雾化法装置如图5所示。

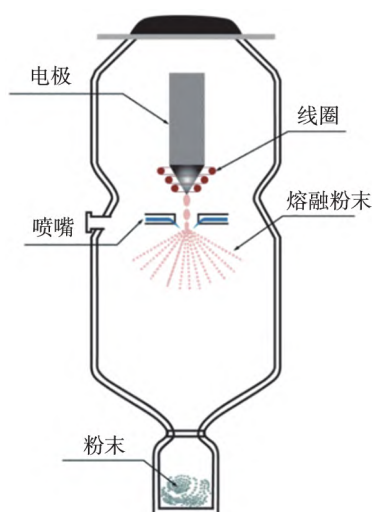
图4 电极感应熔化气体雾化法球形化装置^[52]

Fig. 4 Electrode induction melting gas atomization spheroidization device

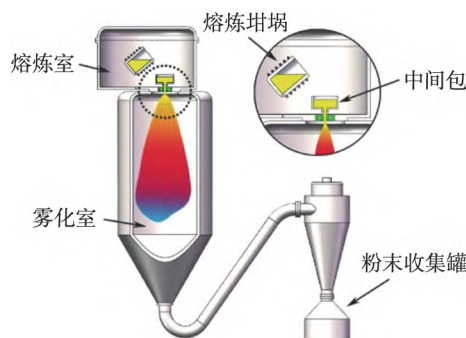
图5 真空熔炼惰性气体雾化法球形化装置^[54]

Fig. 5 Vacuum melting inert gas atomization spheroidization device

刘娜等^[55]采用氩气雾化技术成功制备出钛铝金属间化合物球形粉体,获得的球形粉体具有良好的球形度,粒度分布较为均匀,呈现正态分布状,但是该方法在制粉过程中存在氧化问题,且产品的氧含量随着粉体粒度的减小而增大。陆亮亮^[2]采用一种高频感应熔化金属丝气雾化技术,通过对雾化压力、金属熔体温度及其送料速度工艺参数的优化,制备得到球形度较高,粉体表面基本不存在卫星球的颗粒,能满足增材制造所需的粉体原料要求。Zheng等^[56]采用气体雾化技术生产了一种增材制造用球形钛粉,研究了气体压力、金属温度和送丝速度对钛粉粒径的影响。结果表明,随着气体雾化压力、熔化温度的增加和送丝速度的降低,所形成的钛粉粒径(以中值直径 D_{50} 衡量)呈现减小的趋势,更易于生成粒径更小、数量更多的细粒度粉体。结果表明,在主气体压力为4.0 MPa、金属熔体过热度为350℃、送丝速度为50 mm/s的最佳参数条件下,钛粉的 D_{50} 为40.2 μm ,粉体形态为球形,且粉体表面基本不存在“卫星球”颗粒。

3.2.2 离心雾化法

离心雾化法是利用离心力将熔融金属液膜甩成液滴,同时受到保护气体的强制对流冷却,快速凝固成粉体的雾化工艺。离心雾化法包括旋转圆盘雾化法和等离子旋转电极雾化法。其中,等离子体旋转电极雾化法在离心雾化法中应用最为广泛^[2]。

等离子旋转电极雾化法的基本原理是将阳极金属棒放置于高速旋转的旋转轴上,在等离子热弧的作用下熔化,熔融金属液滴在离心力的作用下沿切线方向上发散成细小液滴,最终凝固球化成粉,整个过程在真空或者惰性气体保护气氛下进行。等离子旋转电极雾化法装置如图6所示。

Han等^[57]用等离子旋转电极雾化法成功制备了粒径小于150 μm 的Ni-Mo-Al-Ta-Cr-Re合金球形

粉体。Chen等^[58]从球形粉体的微观结构、孔隙率、氩含量和孔隙特征等方面综合比较了气体雾化法、等离子体旋转电极雾化法和等离子体雾化法制备的6种Ti-6Al-4V粉体。研究发现,粉体的孔隙率、孔径和氩气含量与粒径有关,在粒径小于150 μm 时,通过等离子体旋转电极雾化法制备的球形粉体的孔隙率和氩气含量最低。李晓辉等^[59]采用等离子旋转电极雾化法制备的球形钨粉粒度集中分布在45~150 μm ,钨粉的氧增量(质量分数,下同)均小于0.001 5%,且表面光洁,几乎无空心颗粒。刘军等^[60]用等离子旋转电极雾化法制备Ti-6Al-4V(TC4)合金粉体,并研究了物料棒转速对球形粉体理化性质的影响。结果表明,TC4球形粉体平均粒度随物料棒转速的增大而呈现减小的趋势,粉体的氧含量随着原料粒径的减少而增大。

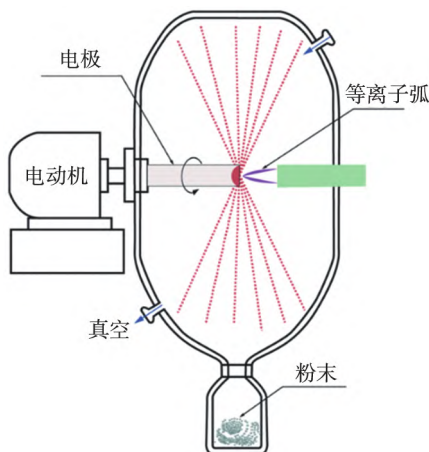


图6 等离子旋转电极雾化法示意图^[52]

Fig. 6 Schematic diagram of plasma rotating electrode atomization method

综上所述,利用该工艺得到的粉体粒度分布围窄,球形度好,杂质含量低,与气雾化法相比,等离子旋转电极雾化法不需要高速气体流,因此无空心颗粒及卫星颗粒产生。等离子旋转电极雾化法是利用电极棒高速旋转将熔融的液滴甩出得到粉体,因此粉体粒度与电极棒直径、旋转速度、液体表面张力等因素有关,虽然通过提高转速可以减小粉体粒度,但受限于电极参数等工艺条件的影响,粉体粒度普遍偏大,大部分粉体粒径在45 μm 以上^[61]。

3.2.3 超声雾化法

超声雾化技术利用超声波振动能分散熔融的液态金属,在气相中形成细小的金属液滴,之后再冷却凝固得到球形金属粉体。超声雾化技术得到的粉体具有球形度高、粒径分布窄等优势。与惰性气体雾化技术相比,超声雾化技术不需使用大量惰性气体对液流进行破碎雾化,所得粉体具有较少的空心颗粒及卫星球,但受到理论发展不成熟的制约,多用于低熔点金属或合金粉体的制备。

超声雾化法得到的球形粉体粒径及形貌受前驱体和过程参数的影响,最终的粉体除了与前驱体溶液的理化性质(包括表面张力、密度和黏度等)密切相关之外,前驱体的来源、浓度和pH对粉体的粒径、形貌和性能也有显著影响。在球形粉体的形成过程中,过程参数的影响尤为关键,其中,热解温度是最重要的影响因素,其次是超声波的振动频率和振幅的影响,此外,载气速率的影响也不容忽视。Arita等^[62]利用超声振荡器使硝酸铝水溶液产生的雾状物在射频等离子体中持续热解获得球形氧化铝粉体。研究发现,热解温度越高,球形氧化铝粉体粒径越小,结晶度越高,比表面积越大。在温度为3 000 $^{\circ}\text{C}$ 时,获得的球形氧化铝粉体粒径为80 nm,比表面积高达100 m^2/g 。粉体的成核和结晶2个阶段都高度依赖于温度和时间,而前驱体的理化性质以及载气速率等决定了蒸发和扩散速率^[63]。陈杨等^[64]以硝酸和碳酸氢作为原料,通过超声双雾化工艺制得的球形纳米 CeO_2 粒子粒径为3~5 nm,粒度分布均匀,单分散性好,无团聚现象。

3.3 气体燃烧火焰成球法

气体燃烧火焰成球法是以乙炔气、氢气、天然气等工业燃料气体作为产生洁净无污染火焰的热

源,通过高温火焰喷枪喷出 $1\,600\sim 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温火焰,将预处理后合格的粉体通过送粉器送入球化炉中,采用氧气-燃料气体射流对粉体进行加热驱动和高温熔融、而后冷却成球,最终形成高纯度球形粉体^[65]。气体燃烧火焰成球法示意图如图7所示,此方法多用于球形硅微粉体以及球形氧化铝粉体的制备。

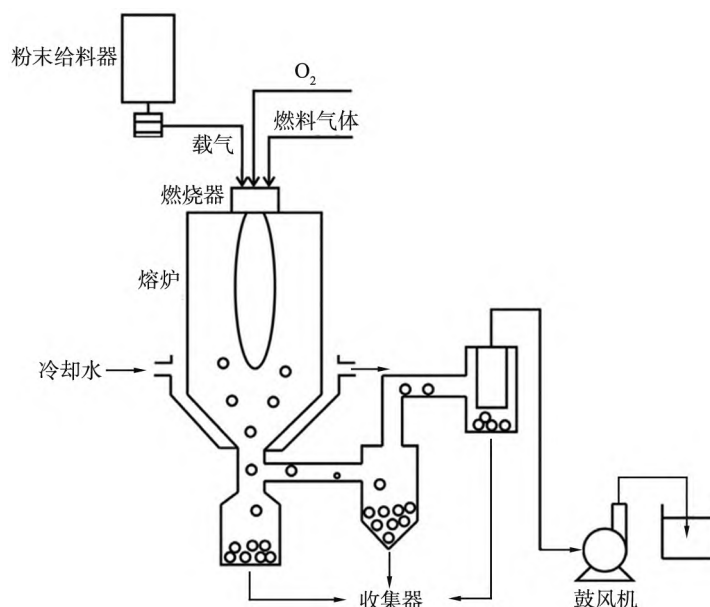


图7 气体燃烧火焰成球法示意图^[65]

Fig. 7 Schematic diagram of gas combustion flame balling method

Hou等^[65]采用氧-乙炔火焰射流对粉体进行加热和驱动,在载气体积流量为 40 L/min 时,粒径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的粉体球化率能达到90%以上,熔化时间仅为 0.093 s 。Jin等^[66]以尺寸为 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 的不规则角形二氧化硅粉体为原料,通过氧-乙炔火焰处理后,几乎所有粉体都是球形或球状粉体,粒径为 $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$,球化效率接近100%。谢强等^[67]通过火焰熔融法制备得到了球形硅微粉,球化率达到97%,比表面积、密度、白度、电导率、pH等物理特性指标均能满足电子集成电路的封装填料相关标准要求。

由此可见,与其他等离子体技术相比,气体燃烧火焰成球法工艺相对简单,更易于实现大规模生产,发展前景较好,不涉及电磁学理论及离子在电磁场中流动和运动问题,使研究和生产控制更趋于简化,更容易实现。该技术对我国半导体集成电路行业的发展具有重要意义,具有良好的市场应用前景及经济和社会效益。

表4从环保性、产品纯度、生产成本以及工艺复杂性4个方面对比分析了不同的球形粉体制备技术。总体而言,不同的球形粉体的方法具有各自的优缺点。选择合适的方法通常取决于具体的应用需求、能源消耗、材料性质以及成本等多个因素。适当的工艺控制和设备优化对于确保产品的环保性、纯度和经济性至关重要。

4 总结与展望

粉体球形化技术作为现代工业和科技领域不可或缺的一部分,可以改善粉体的表面特性和物理性能,提高制造工艺的精度和效率,优化材料性能,满足多功能化要求,降低能耗和促进绿色制造。目前,粉体球形化技术已渗透到制药、食品、化工、环保、材料、冶金、3D打印等诸多领域,取得了一定的研究进展,但其大规模应用和理论研究依然面临诸多挑战。

1)传统物理法制备的球形粉体虽然原材料广泛且价格低廉,具有工业化潜力,但对生产设备要求较高,且生产后的颗粒指标难以保证,仅适用于对产品质量要求较低的情况。未来的发展应考虑引入自动化和智能制造技术,可能包括采用先进的控制系统、机器学习和人工智能技术。除此之外,还需制

表4 球形粉体技术对比分析

Tab. 4 Comparative analysis of spherical powder technologies

球形粉体制备方法		环保性		产品纯度	成本	工艺复杂性
物理法	机械整形法	高	低		低	简单
	喷雾法	一般	受原料和溶剂质量的影响		较高	较复杂
化学法	气相化学反应法	一般	受反应条件和原料质量的影响		较高	较复杂
	沉淀法	一般	受反应条件和原料质量的影响		较低	简单
	溶胶凝胶法	较高	受反应条件和原料质量的影响		较低	简单
	微乳液法	一般	高		较低	简单
	水热法	较高	高		较低	简单
高温熔融法	等离子体球化法	较高	高		较高	较复杂
	雾化法	较高	高		较低	简单
	气体燃烧火焰成球法	较高	受原料、气体混合比例、温度等影响		较高	较复杂

定行业标准和规范,以确保球形粉体的制备过程和产品性能的可重复性和可比性。

2)化学法制备的球形粉体在保证粒径均匀性和高纯度的同时,往往对化学药剂(表面活性剂、沉淀剂等)的需求较大,且存在有机杂质清除困难、易出现团聚现象等问题,很难实现工业化生产。高温熔融法虽然适用于高熔点粉体,但仍需要对温度场进行调控,而且在熔融过程中可能会产生一些有害物质,对环境造成一定损害。未来应发展更环保、可持续的技术,包括减少废弃物产生、采用更环保的原材料等,这将更加符合全球对于绿色生产的要求。

3)当前的球形粉体制备技术尽管已取得显著进步,但在实现粉体尺寸的高度精确调控方面仍然面临着显著的技术挑战,特别是在生物医学、电子器件等高端产业领域,对于粉体原料的形态和尺寸有着极为精密的要求。未来的发展需要更先进的颗粒形状和尺寸控制方法,以满足各个领域对于特定性能的需求,可能涉及到更精密的工艺参数控制、新型催化剂和催化反应的研究等。

4)球形粉体制备技术涉及多个学科领域,包括化学、材料科学、工程学等多个领域的专业知识,促进跨学科的研究与合作将有助于推动技术的发展。

利益冲突声明(Conflict of Interests)

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献(Author's Contributions)

彭琳、谭琦、刘磊、钱晨光参与了论文的设计和写作,李春全、孙志明、袁方参与了审查和修改。所有作者均阅读并同意了最终稿件的提交。

The review was designed and drafted by PENG Lin, TAN Qi, LIU Lei and QIAN Chenguang. The manuscript was revised by LI Chunquan, SUN Zhiming and YUAN Fang. All authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献(References)

[1]李俊,蒋述兴.球形硅微粉的制备现状[J].有机硅材料,2012,26(6):427-431.

LI J, JIANG S X. Current status of preparation of spherical silicon micro-powders[J]. Silicone Material, 2012, 26(6): 427-431.

[2]陆亮亮.3D打印用球形钛粉雾化制备技术及机理研究[D].北京:北京科技大学,2019.

LU L L. Study on the technology and mechanism of spherical titanium powder atomization for 3D printing[D]. Beijing: Beijing

University of Science and Technology, 2019.

[3]周武平,张莹莹,王学兵,等.球形钨粉的制备及应用[J].稀有金属材料与工程,2019,48(8):2594-2601.

- ZHOU W P, ZHANG Y Y, WANG X B, et al. Preparation and application of spherical tungsten powder[J]. Journal of Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(8): 2594-2601.
- [4] WANG C C, JIA C C, GAO P, et al. Spherical modification of tungsten powder by particle composite system[J]. Rare Metals, 2022, 41(6): 1972-1976.
- [5] 滕德亮, 李朋, 袁娜, 等. 天然石墨的球形化工艺参数优化[J]. 中国粉体技术, 2021, 27(4): 70-76.
- TENG D L, LI P, YUAN N, et al. Optimization of process parameters for sphericalization of natural graphite[J]. China Powder Science and Technology, 2021, 27(4): 70-76.
- [6] 王靖, 高惠民, 焦玄, 等. 吉林某隐晶质石墨球形化整形及提纯试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(10): 3244-3247, 3255.
- WANG J, GAO H M, JIAO X, et al. Experimental study on shaping and purification of cryptocrystalline graphite spheroidization in Jilin [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(10): 3244-3247, 3255.
- [7] 刘建国, 张军, 张红英. 国内某石墨精矿球形化试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 28-31.
- LIU J G, ZHANG J, ZHANG H Y. Experimental study on spheroidization of domestic graphite concentrate[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(6): 28-31.
- [8] 王昕, 白显明, 王文义, 等. 水泥颗粒形貌对其性能影响的研究(下)[J]. 中国水泥, 2003(4): 33-36.
- WANG X, BAI X M, WANG W Y, et al. Study on the influence of cement particle morphology on its performance (Part II) [J]. China Cement, 2003(4): 33-36.
- [9] WANG Y M, FORSSBERG E. Production of carbonate and silica nano-particles in stirred bead milling[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 81(1): 1-14.
- [10] KOBAYASHI N, INDEN Y, EEDO M. Silicon/soft-carbon nanohybrid material with low expansion for high capacity and long cycle life lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2016, 326: 235-241.
- [11] 王江, 刘英, 李小东, 等. 喷雾干燥法制备球形RDX的工艺优化[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 16-21.
- WANG J, LIU Y, LI X D, et al. Optimization of the process for spherical RDX preparation by spray drying [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(1): 16-21.
- [12] 张鑫, 刘梦雅, 徐聪, 等. 溶剂体系温度对细化HMX性能的影响[J]. 火工品, 2020(6): 38-41.
- ZHANG X, LIU M Y, XU C, et al. Effect of solvent system temperature on the performance of refined HMX[J]. Fireworks, 2020(6): 38-41.
- [13] 孙兴新, 任冰, 王娟梅, 等. 喷雾干燥制备球状 LiFePO_4/C 正极材料[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 845-851.
- SUN X X, REN B, WANG J M, et al. Preparation of spherical LiFePO_4/C cathode materials by spray drying[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(7): 845-851.
- [14] 张蒙. 溶胶凝胶法制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2021.
- ZHANG M. Preparation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder by sol-gel method [D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2021.
- [15] 文彬. 化学沉淀法制备超细球形二氧化硅的工艺研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2013.
- WEN B. Process study on the preparation of ultrafine spherical silica by chemical precipitation[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2013.
- [16] 王亚玲. 均匀沉淀法制备可控粒径 Y_2O_3 微球形颗粒及性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
- WANG Y L. Preparation of Y_2O_3 microspherical particles with controllable particle size by homogeneous precipitation method and study of properties [D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [17] 文钰. 气相法制备超细颗粒的热过程研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
- WEN Y. Research on thermal process of ultrafine particles prepared by vapor phase method [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [18] PARK H K, PARK K Y. Vapor-phase synthesis of uniform silica spheres through two-stage hydrolysis of SiCl_4 [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(11): 2833-2839.
- [19] 战可涛, 线全刚, 郑丰, 等. 激光法制备高纯纳米SiC粉体及其产率[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2002(5): 75-78.
- ZHAN K T, XIAN Q G, ZHENG F, et al. Preparation of high-purity SiC nanopowder by laser method and its yield[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2002(5): 75-78.
- [20] 汪效祖, 陈洪龄, 徐南平. 水热法制备纳米二氧化硅[C]//中国材料研究学会, 江苏省科学技术协会, 2003: 94-96.

- WANG X Z, CHEN H L, XU N P. Preparation of nanosilica by hydrothermal method[C]//Chinese Society for Materials Research, Jiangsu Provincial Science and Technology Association, 2003: 94-96.
- [21] 申晓毅, 翟玉春, 刘岩. 超声水热法制备单分散球形二氧化硅及因素分析[J]. 化工学报, 2008(9): 2407-2411.
- SHEN X Y, ZHAI Y C, LIU Y. Preparation of monodisperse spherical silica by ultrasonic hydrothermal method and factor analysis[J]. CIESC Journal, 2008(9): 2407-2411.
- [22] 申晓毅, 翟玉春, 孙毅, 等. 球形二氧化硅微粉的微波辅助制备和表征[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(7): 985-987.
- SHEN X Y, ZHAI Y C, SUN Y, et al. Microwave-assisted preparation and characterization of spherical silica micro powders[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2011, 32(7): 985-987.
- [23] KOU H M, WANG J, PAN Y B, et al. Hollow Al_2O_3 microspheres derived from $\text{Al}/\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ core-shell particles[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(6): 1615-1618.
- [24] HWANG J, LEE J H, CHUN J. Facile approach for the synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles from sodium silicate[J]. Materials Letters, 2021, 283: 128765.
- [25] 王昭. 粒度形貌可控碳化硅粉体的制备工艺研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
- WANG Z. Research on the preparation process of silicon carbide powder with controllable particle size and morphology [D]. Wuhan: Wuhan University of Engineering, 2018.
- [26] 张茜, 董桂霞, 瞿海洋, 等. 溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 粉体及其陶瓷的性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(1): 151-156.
- ZHANG X, DONG G X, QU H Y, et al. Study on the properties of Al_2O_3 powder and its ceramics prepared by sol-gel method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(1): 151-156.
- [27] XU J, WANG H, ZHAO Z. Preparation of spherical AlN powders by combined microemulsion method and carbothermal method[J]. Ceramics International, 2019, 45(10): 12708-12715.
- [28] MA X Y, CHEN Y Y, QIAN J C, et al. Controllable synthesis of spherical hydroxyapatite nanoparticles using inverse microemulsion method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 183: 220-229.
- [29] 王守平, 孙俊才, 马雪刚, 等. 硫酸铝铵制高纯氧化铝粉的性能表征[J]. 真空电子技术, 2007(4): 10-13, 41.
- WANG S P, SUN J C, MA X G, et al. Characterization of high-purity alumina powder made from ammonium aluminum sulfate[J]. Vacuum Electronics Technology, 2007(4): 10-13, 41.
- [30] 吴利民, 段先健, 杨本意, 等. 气相二氧化硅的制备方法及其特性[J]. 广东化工, 2004(2): 3-4, 16.
- WU L M, DUAN X J, YANG B Y, et al. Preparation and characterization of fumed silica [J]. Guangdong Chemical Industry, 2004(2): 3-4, 16.
- [31] 张政阳. 水热法制备氧化铝纳米粉体及其形貌的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- ZHANG Z Y. Preparation of alumina nano-powders and their morphology by hydrothermal method [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2012.
- [32] WANG J T, GE L, LI Z Q, et al. Facile size-controlled synthesis of well-dispersed spherical amorphous alumina nanoparticles via homogeneous precipitation[J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8545-8551.
- [33] 骆锋, 阮建明, 万千. 微乳液法制备纳米二氧化硅粉末工艺的研究[J]. 硅酸盐通报, 2004(5): 48-52.
- LUO F, RUAN J M, WAN Q. Study on the preparation of silica nano-powder by microemulsion method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004(5): 48-52.
- [34] 张庆磊, 郝振华, 李静, 等. 感应等离子体球化法制备球形金属粉体的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(8): 2895-2903.
- ZHANG Q L, HAO Z H, LI J, et al. Progress in the preparation of spherical metal powders by induction plasma spherization[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(8): 2895-2903.
- [35] 王建军, 郝俊杰, 郭志猛, 等. 射频等离子体球化球形粉末的数值模拟[J]. 中国科技论文, 2015, 10(22): 2642-2647.
- WANG J J, HAO J J, GUO Z M, et al. Numerical simulation of RF plasma preparation of spherical powder[J]. China Science Paper, 2015, 10(22): 2642-2647.
- [36] KASSAEI M Z, SOLEIMANI-AMIRI S, BUZZAR F. Diverse tungsten nanoparticles via arc discharge [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2010, 12(2): 85-91.
- [37] ZHANG Z L, WANG C, SUN Q, et al. Spheroidization of tungsten powder by a DC arc plasma generator with multiple cathodes[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2022, 42(4): 939-956.

- [38] SONG J, KIM B, PARK D, et al. Fabrications of spherical alumina particles by controlling process parameters in a transferred arc plasma system[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(13): 21225-21232.
- [39] 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.
- [40] LI B Q, SUN Z Q, JIN H C, et al. Fabrication of homogeneous tungsten porous matrix using spherical tungsten powders prepared by thermal plasma spheroidization process[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 59: 105-113.
- [41] WANG J J, HAO J J, GUO Z M, et al. Preparation of spherical tungsten and titanium powders by RF induction plasma processing[J]. *Rare Metals*, 2015, 34(6): 431-435.
- [42] 邱振涛. 难熔金属(钨、铬)粉末的等离子球化处理及多孔材料制备[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- QIU Z T. Plasma spheroidization of refractory metal (tungsten, chromium) powders and preparation of porous materials [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [43] 王运锋. 射频等离子体制备球形TC4钛合金粉[J]. *钛工业进展*, 2013, 30(6): 44.
- WANG Y F. Preparation of spherical TC4 titanium alloy powder by radiofrequency plasma[J]. *Advances in Titanium Industry*, 2013, 30(6): 44.
- [44] 王广雷, 谢俊, 蔡棋, 等. 射频等离子体飞行熔化制备石英玻璃微球研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(6): 1942-1948, 1959.
- WANG G L, XIE J, CAI Q, et al. Preparation of quartz glass microspheres by RF plasma in-flight melting[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(6): 1942-1948, 1959.
- [45] RAZUMOV N G, POPOVICH A A, WANG Q. Thermal plasma spheroidization of high-nitrogen stainless steel powder alloys synthesized by mechanical alloying[J]. *Metals and Materials International*, 2018, 24(2): 363-370.
- [46] 谢睿宁, 张国旺, 肖骁, 等. 颗粒球化技术及装备的研究现状[J]. *中国粉体技术*, 2022, 28(2): 106-113.
- XIE R N, ZHANG G W, XIAO X, et al. Research status of particle spherization technology and equipment[J]. *China Powder Science and Technology*, 2022, 28(2): 106-113.
- [47] 宋美慧, 李岩, 张煜, 等. 直流电弧热等离子体球化处理TA1粉末工艺研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(2): 617-622.
- SONG M H, LI Y, ZHANG Y, et al. Research on TA1 powder treatment by direct current arc thermal plasma spherization [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2023, 52(2): 617-622.
- [48] WANG L Z, WU J J, ZHANG D J. Properties evolution of additive manufacture used tungsten powders prepared by radio frequency induction plasma[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 67: 90-97.
- [49] 张莹莹, 刘国辉, 周武平, 等. 球形钨粉的制备及粉末特性研究[J]. *中国钨业*, 2019, 34(2): 43-49.
- ZHANG Y Y, LIU G H, ZHOU W P, et al. Preparation and powder characterization of spherical tungsten powder[J]. *China Tungsten Industry*, 2019, 34(2): 43-49.
- [50] HE J P, BAI L Y, JIN H C, et al. Optimization of tungsten particles spheroidization with different size in thermal plasma reactor based on numerical simulation[J]. *Powder Technology*, 2016, 302: 288-297.
- [51] 张玮, 尚青亮, 刘捷, 等. 气体雾化法制备粉体方法概述[J]. *云南冶金*, 2018, 47(6): 59-63.
- ZHANG W, SHANG Q L, LIU J, et al. Overview of powder preparation methods by gas atomization[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2018, 47(6): 59-63.
- [52] 邹宇, 廖先杰, 赖奇, 等. 3D打印用球形钛粉制备技术研究现状[J]. *中国材料进展*, 2019, 38(11): 1093-1101.
- ZOU Y, LIAO X J, LAI Q, et al. Current status of research on preparation technology of spherical titanium powder for 3D printing[J]. *Materials China*, 2019, 38(11): 1093-1101.
- [53] 芦博昕. 高性能粉末冶金钛合金制备与研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
- LU B X. Preparation and research of high-performance powder metallurgy titanium alloy [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [54] 吴文恒, 王涛, 范珂. 增材制造用球形金属粉末主要制备技术的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2021, 45(11): 76-83.
- WU W H, WANG T, FAN D. Research progress on the main preparation technologies of spherical metal powders for additive manufacturing[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2021, 45(11): 76-83.
- [55] 刘娜, 李周, 袁华, 等. 气雾化TiAl合金粉末的制备及表征[J]. *钢铁研究学报*, 2011, 23(增刊2): 537-540.
- LIU N, LI Z, YUAN H, et al. Preparation and characterization of aerosolized TiAl alloy powder[J]. *Journal of Iron and*

- Steel Research, 2011, 23(S2): 537-540.
- [56] ZHENG M Y, ZHANG S M, HU Q, et al. A novel crucible-less inert gas atomisation method of producing titanium powder for additive manufacturing[J]. Powder Metallurgy, 2019, 62(1): 15-21.
- [57] HAN Z Y, ZHANG P X, LEI L M, et al. Morphology and particle analysis of the Ni₃Al-based spherical powders manufactured by supreme-speed plasma rotating electrode process[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 13937-13944.
- [58] CHEN G, ZHAO S Y, TAN P, et al. A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization[J]. Powder Technology, 2018, 333: 38-46.
- [59] 李晓辉, 陈斌科, 凤治华, 等. 等离子旋转电极雾化制备钨粉及性能表征[J]. 粉末冶金工业, 2022, 32(1): 15-19.
- LI X H, CHEN B K, FENG Z H, et al. Preparation of tungsten powder by plasma rotating electrode atomization and performance characterization[J]. Powder Metallurgy Industry, 2022, 32(1): 15-19.
- [60] 刘军, 许宁辉, 于建宁. 用等离子旋转电极雾化法制备TC4合金粉末的研究[J]. 宁夏工程技术, 2016, 15(4): 340-342.
- LIU J, XU N H, YU J N. Research on the preparation of TC4 alloy powder by plasma rotating electrode atomization[J]. Ningxia Engineering Technology, 2016, 15(4): 340-342.
- [61] 郭广浩, 唐超兰, 楚瑞坤. 金属增材制造用钛粉制备研究[J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(4): 340-350.
- GUO G H, TANG C L, CHU R K. Preparation of titanium powder for metal additive manufacturing[J]. Powder Metallurgy Technology, 2022, 40(4): 340-350.
- [62] ARITA S, AOYAGI N, OHSHITA K, et al. Synthesis and characterization of spherical alumina nanoparticles by spray pyrolysis using radio frequency plasma[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017, 125(6): 539-542.
- [63] 刘洋, 贾庆明, 蒋丽红, 等. 超声雾化法制备超细粉体的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(5): 213-217.
- LIU Y, JIA Q M, JIANG L H, et al. Research progress on the preparation of ultrafine powders by ultrasonic atomization[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(5): 213-217.
- [64] 陈杨, 陈志刚, 刘强, 等. 超声雾化法制备单分散纳米CeO₂粉体研究[J]. 化学工程, 2009, 37(11): 55-58.
- CHEN Y, CHEN Z G, LIU Q, et al. Preparation of monodisperse CeO₂ nanopowder by ultrasonic atomization[J]. Chemical Engineering, 2009, 37(11): 55-58.
- [65] HOU H C, JI Z J, XIE Z, et al. Spheroidizing mechanisms and simulation of spherical silica in oxygen-acetylene flame[J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(3): 789-795.
- [66] JIN H Y, XU L, HOU S. Preparation of spherical silica powder by oxygen-acetylene flame spheroidization process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 210(1): 81-84.
- [67] 谢强, 管登高, 杨辉勇. 火焰熔融法制备电子封装用球形硅微粉制备与表征[J]. 当代化工研究, 2022(11): 18-20.
- XIE Q, GUAN D G, YANG H Y. Preparation and characterization of spherical silicon micro powders for electronic encapsulation by flame melting[J]. Contemporary Chemical Research, 2022(11): 18-20.

Research progress on preparation technology of spherical powder

PENG Lin¹, TAN Qi^{2,3}, LIU Lei^{2,3}, QIAN Chenguang¹, LI Chunquan¹, SUN Zhiming¹, YUAN Fang¹

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

3. National Engineering Research Center for Multipurpose Utilization of Nonmetallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract

Significance Powder serves as significant industrial raw materials, with increasingly high performance requirements driven by its diverse applications. In addition to requiring very low impurity content and fine particle size with strict particle size distribution, powders also need to have a certain particle morphology. Spherical powder offers distinct advantages over conventional powders, mainly evident in the following aspects: 1) Surface Morphology and Defects: Spherical powder exhibits uniform surface morphology and fewer defects, reducing the loss of mold in the production process to the finished product; 2) Particle Size Distribution: Spherical powders have a narrower and more uniform particle size distribution compared to irregular powders, enhancing

product consistency and performance; 3) Improved Mobility: The spherical shape of the powder promotes better flowability, increasing powder filling capacity, particularly beneficial in powder metallurgy applications, enhancing part density; 4) Uniform Shrinkage During Sintering: Spherical powder shrinks more uniformly during sintering, facilitating grain size regulation. Given its excellent performance in surface morphology, particle size distribution and flow properties, spherical powders find extensive use across various industries. This paper presents a summary of the current status of spherical powder preparation technology based on the research progress of common spherical powder preparation technology. The different preparation principles are categorized into three types: traditional physical method, chemical method, and high temperature melting method. It analyses the development of existing technology and provides a reference for future development of new technologies and theoretical research on spherical powder preparation.

Progress The traditional physical method for preparing spherical powder, despite the widespread availability and low cost of raw materials, has the potential for industrialization. However, this method requires high-quality production equipment, and the indicators cannot be well guaranteed after the production, limiting its applicability to situations where product quality requirements are less stringent. Chemical methods for preparing spherical powders, although ensuring uniformity of particle size and high purity, tend to require significant quantities of chemical reagents (surfactants, precipitants, etc.). They face challenges in removing organic impurities, are prone to agglomeration, and struggle to scale up to industrial-scale production. The high-temperature melting method is a common approach for preparing high-melting-point powders, such as quartz powder and most of the metal powder materials. This method yields powders with a high degree of sphericity, low impurity content and narrow particle size distribution. The technology could be adjusted to meet different requirements according to the powder's melting point and temperature range. The production process is environmentally friendly, with minimal environmental damage. The obtained spherical powder has significantly improved tap density, sphericity, and mobility, making the technology suitable for high-end applications. It demonstrates the preparation technology with the greatest potential for large-scale industrialized production of high-performance spherical powder materials.

Conclusions and Prospects Powder spheroidization technology plays a crucial role in modern industry and technology, enhancing powder properties, manufacturing precision and efficiency, and promoting green practices. It optimizes material characteristics to meet diverse requirements across pharmaceuticals, food, chemicals, and more. Despite advancements, challenges persist in large-scale application and theoretical research. Traditional physical methods for spherical powder production are cost-effective but struggle to guarantee particle quality, limiting suitability for high-quality products. Future developments should prioritize automation and smart manufacturing technologies, integrating advanced control systems, machine learning, and artificial intelligence. Establishing industry standards is essential to ensure reproducibility and comparability in spherical powder preparation processes and product properties. Spherical powders produced using chemical methods require precise chemical inputs to achieve uniform particle size and high purity. However, these methods often face challenges in removing organic impurities and preventing agglomeration, hindering industrial-scale production. High-temperature melting methods, while promising for high-melting-point powders, must address environmental concerns related to harmful emissions. Future advancements should focus on developing environmentally friendly and sustainable technologies, reducing waste generation, and utilizing eco-friendly raw materials to align with global green production standards. Despite significant progress in spherical powder preparation technology, achieving highly precise regulation of particle size remains elusive, crucial for industries like biomedical and electronics. Future developments will require advanced methods for particle shape and size control, involving sophisticated process parameter control, exploration of new catalysts, and catalytic reaction research. Spherical powder preparation technology transcends disciplines, including chemistry, materials science, and engineering. Promoting interdisciplinary research and collaboration is crucial for advancing the technology and addressing complex challenges. By integrating expertise from various fields, researchers can develop innovative approaches and solutions to enhance spherical powder production and application. In summary, the future of spherical powder preparation technology lies in leveraging automation, smart manufacturing, and sustainable practices to improve particle quality and meet diverse industry demands. Advancements in size and shape control, along with interdisciplinary collaboration, will propel innovation and widespread adoption across industries.

Keywords: spherical powder; spheroidization; high-temperature melting; plasma

(责任编辑:吴敬涛)