

分类号：TG14.1

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2210210104

3D 打印用纯铜粉末的真空气雾化法制备工艺与性能 研究

Study on the Preparation Process and Properties of Pure Copper Powder for 3D Printing by Vacuum Gas Atomization Method

学生姓名：_____朱本章_____

指导教师：_____朱协彬_____

专 业：_____材料科学与工程_____

研究方向：_____高性能金属材料_____

论文答辩日期：2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：朱樟

日期：2024 年 6 月 7 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：朱本章

日期：2024年6月7日

指导教师签名：朱本章

日期：2024年6月7日

3D 打印用纯铜粉末的真空气雾化法制备工艺与性能研究

摘 要

3D 打印技术是一种新型成型技术，可以定制化生产复杂的铜合金零部件，而铜粉作为 3D 打印铜合金的主要原材料，要求具有细小粒径、流动性好、球形度高、氧含量低等特点。传统的铜粉制备方法效率低、成本高，制备出的铜粉不能满足要求，因此本文采用了数值模拟与试验相结合的方法，利用真空气雾化法制备了铜粉，采用粒度分布仪、流动性测试仪、氧氮分析仪、扫描电镜、X 射线衍射仪等仪器对铜粉粒度、流动性、氧含量、形貌、物相等测试和表征，研究了雾化气流场结构的变化规律和雾化工艺参数对铜粉粒度、工艺性能和形貌的影响，为制备 3D 打印铜粉提供新思路。主要研究结果如下：

（1）使用“Ansys Fluent”软件，研究了气流夹角和气压大小对流场结构的影响规律。随着气流夹角的增大，雾化流场结构变得完整，气流夹角大于 15° 时，气流场结构由开放向闭合转变，在气流夹角为 30° 时，回流区紊乱度最低，可实现高效雾化；随着雾化气压的增大，气流速度逐渐增大，气体滞点向下移动，雾化有效区域增大，其中 1.5 MP 时气流速度最小，金属液流难以破碎，但是增大气压至 4.0 MP 时，气流速度增幅不显著，将后续试验的雾化气压定为 2.0 MP、2.5 MP、3.0 MP 和 3.5 MP。

（2）采用单因素变量法，研究了雾化压力、熔体温度、导流管

直径对铜粉粒度、工艺性能、微观形貌的影响。在最优工艺参数雾化压力 3.0 MPa，熔体温度 1250 °C，导流管直径 5 mm，制备的粉末中位径 D_{50} 为 38.85 μm ，15-150 μm 粉末的收得率达 75.77%，流动性为 17.5 s/50g，松装密度为 4.86 g/cm³，振实密度为 5.71 g/cm³，形貌规则、球形度高，各项指标均满足 3D 打印要求。

(3) 研究了最优工艺参数制备的不同粒度的铜粉对工艺性能、冷却速度、微观形貌、表面组织的影响规律。粉末氧含量为 400 PPM，15-53 μm 和 53-150 μm 粉末流动性为 17.4 s/50g 和 18.3 s/50g，各粒度段粉末的粒度均呈正态分布。随着铜粉粒度范围的减小，卫星粉、不规则粉末逐渐减少，球形度提高，表面组织从胞状晶和树枝晶共存逐渐转变为胞状晶，最后晶界消失转变为光滑的蜂窝状微晶组织。

(4) 对所制备的纯铜粉末混合 TC4 粉末进行定向能量沉积工艺初步研究，对纯铜粉末 3D 打印可行性进行了验证。随着激光功率的增加，试样表面气孔及裂纹先减少再增多，表面组织从胞状晶、细枝状向粗大树枝状组织转变，当激光功率为 1000 W 时，试样表面最光滑，致密度最高为 98.64%。大部分的 Cu 以 Ti_2Cu 相的形式存在，起到第二相强化的作用，显微硬度最高达到了 461 HV，表明了本试验所制备的纯铜粉末可以满足 3D 打印的要求。

关键词：3D 打印，铜粉，数值模拟，真空气雾化法，定向能量沉积

STUDY ON THE PREPARATION PROCESS AND PROPERTIES OF PURE COPPER POWDER FOR 3D PRINTING BY VACUUM GAS ATOMIZATION METHOD

ABSTRACT

3D printing technology is a new type of molding technology, which can customize the production of complex copper alloy parts, and copper powder, as the main raw material of 3D printing copper alloy, requires the characteristics of fine particle size, good fluidity, high sphericity, and low oxygen content. Therefore, the method combining numerical simulation and test is used to prepare copper powder by vacuum atomization method, and the particle size, fluidity, oxygen and nitrogen analyzer, scanning electron microscope, X-ray diffractometer and other instruments are used to test and characterize the particle size, fluidity, oxygen content, morphology and phase of copper powder, and the influence of atomization gas field structure and atomization process parameters on the particle size, process performance and morphology of copper powder is studied. It provides a new idea for the preparation of 3D printing copper powder. The main findings are as follows:

(1) Using "Ansys Fluent" software, the influence of the air flow angle and air pressure on the flow field structure was studied. With the increase of the airflow angle, the atomization flow field structure becomes complete, when the airflow angle is greater than 15° , the airflow field structure changes from open to closed, and when the airflow angle is 30° , the disorder degree of the reflux zone is the lowest, and efficient

atomization can be realized. With the increase of atomization pressure, the airflow velocity gradually increases, the gas lag point moves downward, and the effective area of atomization increases, in which the airflow velocity is the smallest at 1.5 MP, and the molten metal flow is difficult to break, but when the air pressure is increased to 4.0 MP, the airflow velocity does not increase significantly, and the atomization gas pressure in the follow-up test is set at 2.0 MP, 2.5 MP, 3.0 MP and 3.5 MP.

(2) The effects of atomization pressure, melt temperature and diversion tube diameter on the particle size, process performance and microscopic morphology of copper powder were studied by using the single factor variable method. Under the optimal process parameters of atomization pressure of 3.0 MPa, melt temperature of 1250 °C, diameter of diversion tube of 5 mm, median diameter D50 of prepared powder was 38.85 μm , the yield of 15-150 μm powder was 75.77%, the fluidity was 17.5 s/50g, the loose density was 4.86 g/cm^3 , and the tap density was 5.71 g/cm^3 .

(3) The effects of copper powder with different particle sizes prepared by optimal process parameters on its process properties, cooling rate, microstructure and surface structure were studied. The oxygen content of the powder was 400 PPM, the fluidity of 15-53 μm and 53-150 μm powder was 17.4 s/50g and 18.3 s/50g, and the particle size of each particle size segment was normally distributed. With the decrease of the particle size range of copper powder, the satellite powder and irregular powder gradually decreased, the sphericity increased, and the surface structure gradually changed from the coexistence of cytoplasmic crystals and dendrites to cytomorphic crystals, and finally the grain boundaries disappeared and changed into smooth honeycomb microcrystalline structure.

(4) The directional energy deposition (DED) process of the prepared pure copper powder mixed with TC4 powder was preliminarily studied, and the feasibility of 3D printing of pure copper powder was verified. With the increase of laser power, the porosity and cracks on the surface of the sample first decreased and then increased, and the surface structure changed from cellularity and fine tendritic to coarse dendritic tissue, and when the laser power was 1000 W, the surface of the sample was the smoothest, and the highest density was 98.64%. Most of the Cu exists in the form of Ti_2Cu phase, which plays the role of second phase strengthening, and the microhardness reaches up to 461 HV, indicating that the pure copper powder prepared in this test can meet the requirements of 3D printing. Zhu Benzhang (Materials science and Engineering)

Zhu Benzhang (Materials Science and Engineering)

Supervised by Zhu Xiebin

KEY WORDS: 3D printing, copper powder, numerical simulation, vacuum air atomization, directed energy deposition

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 金属粉末的制备方法.....	2
1.2.1 真空感应熔炼气雾化法	3
1.2.2 电极感应熔炼气雾化法	4
1.2.3 等离子旋转电极法	5
1.2.4 等离子雾化法	6
1.2.5 几种雾化法对比总结	7
1.3 雾化喷嘴及其数值模拟研究现状.....	7
1.3.1 雾化喷嘴结构	7
1.3.2 雾化喷嘴气流场数值模拟研究现状	9
1.4 气雾化制粉原理及研究现状.....	10
1.4.1 气雾化制粉原理	10
1.4.2 气雾化制粉研究现状	11
1.5 研究目的及内容.....	13
第 2 章 试验材料与方法.....	15
2.1 试验材料及设备.....	15
2.2 试验方法与过程.....	16
2.2.1 研究方案	16
2.2.2 数值模拟试验	16
2.2.3 真空气雾化制粉试验	17
2.2.4 定向能量沉积试验	17
2.3 测试与表征.....	18
2.3.1 粒度及各粒度段收得率测试	18

2.3.2 流动性测试	19
2.3.3 粉末密度测试	19
2.3.4 氧、氮含量测试	20
2.3.5 致密度测试	20
2.3.6 金相分析	20
2.3.7 硬度测试	21
2.3.8 微观形貌	21
2.3.9 物相分析	22
第 3 章 真空气雾化流场的数值模拟.....	23
3.1 引言.....	23
3.2 数值模拟.....	23
3.2.1 模型建立及网格划分	24
3.2.2 流体动力学方程与湍流模型选择	25
3.2.3 边界条件的设置	26
3.3 气流夹角对流场结构的影响.....	27
3.3.1 对气流场速度的影响	27
3.3.2 对气流场温度的影响	29
3.3.3 对气流场马赫数的影响	30
3.4 雾化气压对气流场结构的影响.....	31
3.4.1 对气流场速度的影响	32
3.4.2 对气流场温度的影响	34
3.4.3 对气流场马赫数的影响	35
3.5 本章小结.....	37
第 4 章 真空气雾化法制备纯铜粉末的工艺研究.....	38
4.1 引言.....	38
4.2 雾化压力对纯铜粉末性能的影响.....	38
4.2.1 对铜粉粒度的影响	38
4.2.2 对铜粉工艺性能的影响	40

4.2.3 对铜粉微观形貌的影响	41
4.3 熔体温度对纯铜粉末性能的影响.....	42
4.3.1 对铜粉粒度的影响	42
4.3.2 对铜粉工艺性能的影响	44
4.3.3 对铜粉微观形貌的影响	45
4.4 导流管直径对纯铜粉末性能的影响.....	46
4.4.1 对铜粉粒度的影响	47
4.4.2 对铜粉工艺性能的影响	48
4.4.3 对铜粉微观形貌的影响	49
4.5 本章小结.....	49
第 5 章 优化工艺制备的纯铜粉末性能分析.....	51
5.1 引言.....	51
5.2 粉末 XRD 及氧、氮含量分析	51
5.3 不同粒度段铜粉性能分析.....	52
5.3.1 工艺性能及粒度分布分析	52
5.3.2 粉末粒径与冷却速度的关系	54
5.3.3 微观形貌分析	56
5.3.4 表面组织分析	57
5.4 本章小结.....	58
第 6 章 真空气雾化法制备铜粉的 DED 工艺初步研究	60
6.1 引言.....	60
6.2 试验方案.....	60
6.3 TC4/Cu 复合材料微观组织.....	61
6.4 TC4/Cu 复合材料致密度.....	65
6.5 TC4/Cu 复合材料显微硬度.....	65
6.6 TC4/Cu 复合材料的缺陷研究.....	66
6.6.1 未熔合粉末	66
6.6.2 气孔及裂纹	67

6.7 本章小结.....	68
第 7 章 结论与展望.....	69
7.1 结论.....	69
7.2 展望.....	70
参考文献.....	71
攻读硕士学位期间发表的学位论文目录.....	80
致 谢.....	81

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着科学技术的进步，制造业的发展迎来了巨大的生机，国家“十四五”规划中重点指出要加快壮大新能源汽车、轨道交通、航空航天、海洋装备等产业，推动先进制造业发展^[1]。铜及铜合金是这些产业里的关键基础材料之一，铜合金具有高的导电、导热性、耐腐蚀性^[2]，广泛应用于上述产业中。我国铜材料的生产和消费全球第一，然而一些高性能铜合金带材、超细铜合金丝材以及高质量铜合金粉末仍然需要从国外进口，这是国内高新技术企业迫切要解决的问题^[3]。

“中国制造 2025”指出，要在传统产业的基础上，大力发展先进制造业^[4]。紧随世界先进制造业的发展方向，推动我国传统制造业转型升级，使之与 3D 打印等先进制造业相互结合、共同发展^[5]。传统的粉末冶金工艺制品存在氧含量高、烧结后致密性难以控制等问题^[6]，其性能满足不了使用需求，限制了粉末冶金技术的发展，为了解决这些问题，3D 打印技术受到了越来越多人的重视^[7]。3D 打印又称增材制造，它以待打印产品建立三维模型，用金属粉末或塑料为原材料，通过自下而上逐层打印的方式成型，具有无需模具低成本、材料利用率高、可定制化成型复杂零件等优点^[8]。21 世纪以来，我国制定了《增材制造标准领航行动计划 (2020-2022 年)》等一系列政策推动 3D 打印技术发展^[9]，国内出现了众多知名的 3D 打印设备研发企业，如铂力特、华曙高科、先临三维等。

常见的金属 3D 打印耗材有钛合金、铁基合金、铝合金等，铜及铜合金因其具有优良的导电导热性、抗腐蚀性能，广泛应用于通讯工程、集成电路、航天航海等领域，目前 3D 打印铜及铜合金受到了科研人员的广泛关注^[10]。铜粉作为 3D 打印铜及铜合金的重要原材料，其粉末特性对打印件成型质量及成型后的组织和力学性能有直接影响，如粉末的流动性好，在送粉和铺粉的过程中，粉末能够均匀分布；粉末的氧含量较低，这会使得打印件内部形成的高熔点氧化物减少，提升打印件的力学性能；粉末的粒度一般在 15-150 μm ，其中以激光为能量源的铺粉式 3D 打印设备，粉末粒度为 15-53 μm ，以电子束为能量源的铺粉式 3D 打印

设备，粉末粒度为 53-105 μm ，而对于同轴送粉的 3D 打印设备，粉末粒度为 53-150 μm ，不同粒度的粉末对应不同类型的 3D 打印设备，这就使得 3D 打印用粉提出了更高的要求。

铜及铜合金具有优异的性能使其在 3D 打印行业中具有广阔的前景，3D 打印铜粉的消耗量也将进一步提高。目前，我国铜粉的制备方法主要是传统的雾化法，雾化法的原理是通过高速气流或高压水流破碎金属液流形成液滴，液滴冷却凝固形成粉末，传统雾化法制备的粉末仍然存在粉末粒度大、氧含量高、流动性差等问题^[11]。为了提高气雾化粉末的综合性能，常使用真空气雾化法制备金属粉末，它是在传统气雾化法的基础上开发的一种新的雾化技术，该技术由于在真空中进行金属的熔炼和雾化，制备出的粉末粒度均匀、纯度高、杂质元素少，通过设备参数的调控，可以获得各种指标的粉末^[12]。

因此，本文采用真空气雾化制备铜粉，先对雾化气流场数值模拟；再研究了雾化压力、雾化温度、导液管直径对粉末粒度、工艺性能、微观形貌的影响，优化雾化工艺参数；最后取优化参数下制备的粉末测试与表征，并对所制备的铜粉粉末进行了 3D 打印初步研究。此研究为制备出高质量 3D 打印用铜粉提供了新思路。

1.2 金属粉末的制备方法

从本质上来看金属粉末的制备方法，可以分为化学法和物理法，如图 1-1 所示。化学法是利用各材料之间的化学反应获得粉末；物理法是利用机械设备将原材料通过物理粉碎的方式获得粉末。

化学法主要有氢气还原法和电解法。其中氢气还原法是在高温、高压的条件下氢气和金属氧化物反应生成金属粉，氢气作为还原剂不会带来其他杂质，而且氢原子半径小可以深入氧化物内部，所以此方法制备出的粉末纯度高、粒度小，但是粉末形貌不规则、球形度低、流动性差，不适合 3D 打印用粉^[13]。电解法是在电流的作用下，金属阳离子得到电子形成金属单质在阴极沉积，电解法工艺简单，制备的金属粉纯度高，但是粉末形貌呈现树枝状，难以满足 3D 打印要求^[14]。物理法主要包括机械球磨法和雾化法。其中机械球磨法是利用原料、磨介、球磨

罐内壁三者之间相互挤压、粉碎、研磨，使得原料被球磨为小颗粒粉末。机械球磨法工艺简单、可实现不同原料均匀混合，适合大规模生产，但是加工时间长、制备的粉末形状呈多角形、片状等不规则形，达不到 3D 打印粉末使用条件^[15]。雾化法是利用高压气（水）流击碎金属液流形成小液滴，小液滴冷却、球化、凝固成粉末，其中水雾法制备的粉末形貌不规则、流动性差、氧含量高^[16]；气雾化法制备的粉末球形度高、粒度分布均匀、氧含量低，可满足 3D 打印等前沿领域的应用^[17]。

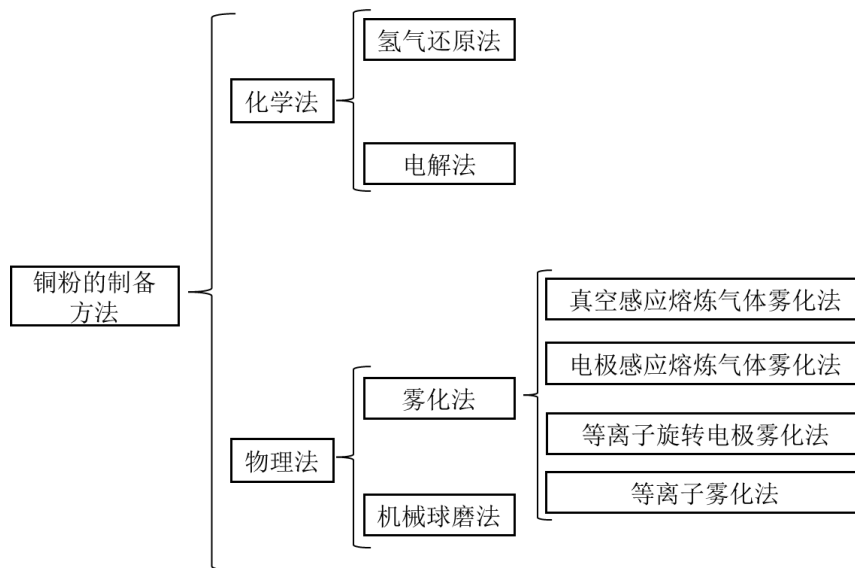


图 1-1 金属粉末的常见制备方法

1.2.1 真空感应熔炼气雾化法

19 世纪初，气雾化法(Gas Atomization, GA)已经被人们用来制备金属粉末，它是通过气体破碎熔融状态金属液流，来获取金属粉末的工艺^[18]。对于那些活泼型较高的金属，比如镁、铝、钛等，普通气雾化技术难以制备高出纯度的金属粉末，常使用氮气或惰性气体作为雾化介质，这就是惰性气体雾化法(Inert Gas Atomization, IGA)。雾化制粉的第一步是金属原材料的熔化，在熔化时常常会引入杂质元素氧，为了获取高纯度的粉末，可以将原材料在真空中熔炼，并在真空中使用氮气或惰性气体雾化，这就发展成为了真空感应熔炼惰性气雾化法(Vacuum Iner Gas Atomization, VIGA)，其设备原理示意图如图 1-2 所示，该设备能显著降低粉末的氧含量，通过调节工艺参数，可以制备出各种粒度的粉末。

马聪慧等^[19]采用 VIGA 制备了可满足 3D 打印的 M2050 锰铜合金粉，粉末粒度区间为 15~53 μm 的占比 28.6%，该区间的中位径 D_{50} 为 28.82 μm ，随着粉

末区间粒度的增大,粉末的球形度逐渐降低,不规则粉末逐渐增多,这主要是因为小粒径粉末球形化时间短于其凝固时间。Sun 等^[20]采用 VIGA 制备了增材制造用 Fe-Cr-W-B 粉末,研究了 Cr 对合金粉末微观形貌和显微组织的影响,结果表明: Fe-Cr-W-B 雾化粉末由 α -(Fe,Cr)固溶体组成,其中 W 和 B 原子以溶质原子形式溶解,该方法可制备出优良的 Fe-Cr-W-B 合金粉末,可作为一种潜在的耐磨涂层材料。Wei 等^[21]采用了 VIGA 技术研究了雾化压力对 3D 打印用 24CrNiMoY 合金粉末粒径的影响,随着雾化气体压力的增加,粉末的中值直径减小,过小的气体压力(6.0 Mpa)时,由于破碎力不足,会形成不规则粉末,过大的气体压力(10.5 Mpa),会形成大量卫星粉颗粒,这些都不满足 3D 打印用粉要求,所以合适的雾化压力是制备球形粉末的关键。

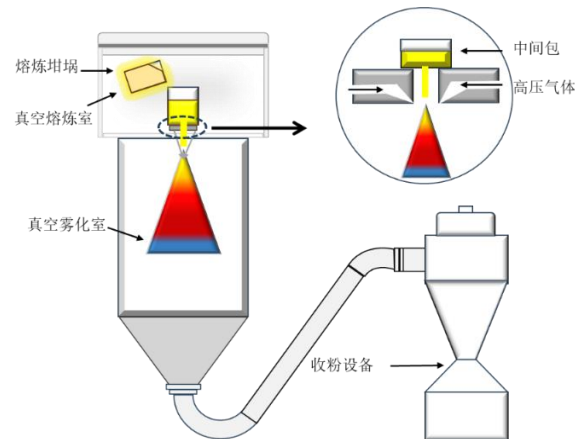


图 1-2 VIGA 原理示意图

1.2.2 电极感应熔炼气雾化法

电极感应熔炼气雾化法(Electrode Induction Melting Gas Atomization, EIGA)设备原理示意图如图 1-3 所示,采用的是感应线圈直接熔化金属棒材原料,金属液滴通过自重落入雾化室内,整个制粉过程中没有和坩埚接触,此方法制备的粉末纯度更高^[22]。20 世纪末,德国 ALD 公司最先研发了 EIGA 制粉技术,到 21 世纪初,ALD 公司通过大量试验改进设备,先后涌现了众多型号的雾化炉设备,EIGA 制粉设备在全球推广。

杨启云等^[23]采用 EIGA 制备了 3D 打印用 Ti6Al4V 合金粉末,不同雾化压力制备的粉末纯度较高,氧含量不超过 0.13%,合适的雾化压力为 3.2 MPa~3.6 MPa。Jong 等^[24]使用真空电弧熔炼法制备 Nb 合金锭,再采用了 EIGA 制备了 Nb-16Si-25Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金粉末,粉末呈球形,主要由(Nb, Ti)固溶体和 (Nb, Ti,

Hf)₅Si₃ 相、(Nb, Ti, Hf)₃Si 相组成, 硅化物晶粒尺寸小于 5 μm。Takafumi 等^[25]采用 EIGA 制备了 Laves 相化合物 HoAl₂, 粉末几乎呈球形, 内部孔隙很少, 粒径分布在 100–700 μm 的范围内。Sebastien 等^[26]采用 EIGA 制备了适用于 3D 打印的球形 Ti-5Fe 粉末, 没有表面缺陷。Baraa 等^[27]关注了 EIGA 制粉过程的建模, 结果表明, 气体流态通过大部分喷嘴保持亚音速, 并在离开喷嘴之前变成超音速, 在雾化塔中, 它形成一个旋转的超音速射流, 其不对称几何形状由几个马赫金刚石组成, 进气压力对射流结构和马赫数分布有显著影响。

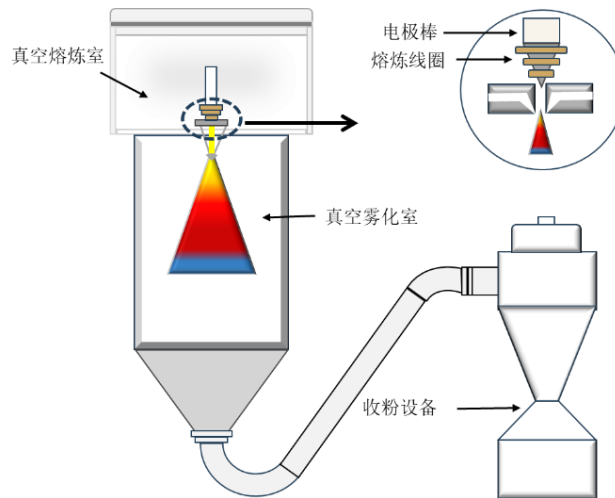


图 1-3 EIGA 原理示意图

1.2.3 等离子旋转电极法

等离子旋转电极法(Plasma Rotating Electrode Process, PREP)设备原理示意图如图 1-4 所示, 以等离子枪发射能量产生等离子火焰, 以金属或合金棒材为自耗电电极, 自耗电电极高速旋转, 左端被等离子火焰熔化, 在离心力的作用熔融状态金属液滴被雾化出粉末^[28]。

宋子威等^[29]采用了 PREP 制备了 CoCrMoW 合金粉末, 自耗电电极转速为 30000 r/min, 粉末以球形为主, 表面存在胞状晶、树枝晶和光滑的微晶组织, W 元素在晶界中抑制晶粒长大。Cui 等^[30]研究了 PREP 工艺过程中工艺参数和冷却气体对粉末成型的影响, 当转速增加并超过一定速度时, 它在减小粉末尺寸方面有局限性, 可以通过调控熔化速率和冷却气体, 以进一步减小平均粉末直径。Han 等^[31]采用了 PRER 成功制备出球形 Ni-11Mo-8Al-3Ta-2Cr-1Re 粉末, 这些粉末表现出明显的枝晶特征。Kaplanskii 等^[32]采用了 PRER 制备了 NiAl-Cr(Co, Hf)合

金粉末，粉末具有理想的球形形状、小于 0.3% 的孔隙率，O 和 N 含量分别为 0.0043 wt.% 和 0.00061 wt.%，并且不含卫星缺陷，球形粉末具有细小的枝晶结构。Yin 等^[33]采用 PRER 制备了 Ti-28Ta 粉末，发现粉末的冷却速率与粒径直接相关，由于单个颗粒的冷却速率不同，大粉末表现出粗糙的形貌和粗的等轴树枝状特征，而小粉末则表现出光滑的表面和细小的晶粒结构。

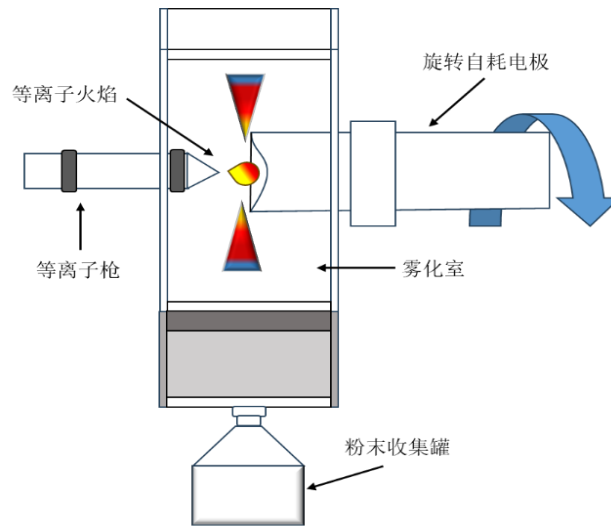


图 1-4 PREP 原理示意图

1.2.4 等离子雾化法

等离子雾化法(Plasma Atomization, PA)设备原理示意图如 1-5 所示，以等离子火炬产生的等离子火焰为热源，以金属或合金丝材为原材料，火焰将丝材熔化，形成细小的金属液滴，液滴在下落过程中被气体雾化形成金属粉末，整个雾化过程均在惰性气体保护下进行，而且丝材的熔化采取的是非接触方式，该方法制备的粉末纯度很高^[34]。

Zhang 等^[35]对 PA 雾化过程建模分析，可以发现 PA 过程可分为 5 个典型阶段，分别为金属丝的初始加热、熔池的产生和膨胀、熔融金属的转移、熔融金属在丝边缘的积累和熔融金属的分离，其中熔融金属在线材表面的覆盖面积随低速或高速交替增加，这种行为影响了所生产金属粉末的平均尺寸和成品率。刘畅^[36]对 PA 设备的内的雾化气流及气流的分布进行仿真模拟，优化了喷嘴的结构，优化后喷嘴处气流的最大速度为 614 m/s,气流区域内最大速度为 314 m/s，可以满足试验气流速度的要求，所制备出的粉末大部分集中在 50~74 μm 的粒度区间内，筛分后可以满足同轴送粉式 3D 打印设备用粉要求。

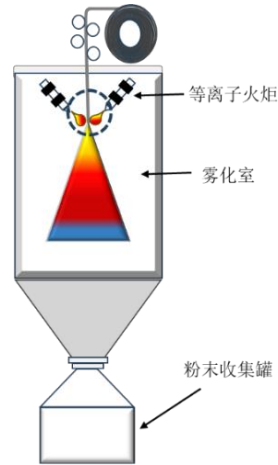


图 1-5 PA 原理示意图

1.2.5 几种雾化法对比总结

3D 打印对粉末要求有氧含量低、球形度高、粉末颗粒细小，因此粉末的制备方法尤为重要。表 1-1 为 1.2 节所介绍的四种制粉方法对比总结，四种方法所制备的粉末氧含量都很低，但其他方面有所区别，从加热方式来看，VIGA、EIGA 都采取了感应加热，而 PREP、PA 采取了等离子加热，等离子加热的成本相对较高^[37]；从熔炼方式来看，VIGA 使用了坩埚熔炼，剩余的都采取无坩埚的非接触方式熔炼，这样会使得粉末氧含量进一步降低^[38]；从细粉率来看，PA 细粉率最高。综上可知以坩埚熔炼方式的真空气雾化制粉技术，具有较低成本，所制备的粉末氧含量低，细粉率适中，可满足 3D 打印用粉要求。

表 1-1 几种雾化法对比

名称	加热方式	熔炼方式	成本	氧含量
VIGA	感应	坩埚	低	低
EIGA	感应	无坩埚	低	低
PREP	等离子	无坩埚	高	低
PA	等离子	无坩埚	高	低

1.3 雾化喷嘴及其数值模拟研究现状

1.3.1 雾化喷嘴结构

喷嘴是气雾化系统乃至整个气雾化设备中最重要的部件之一，气体通过特殊的喷嘴结构加速，获得更大的动能，提高了气体对熔融金属液流的破碎能力，合

理的喷嘴结构可以显著提升雾化效率，并且对设备的稳定性也有重要作用^[39]。

目前喷嘴结构主要分为自由降落式、限制式两类，其结构示意图如图 1-6 所示，这两种喷嘴结构有各自的特点^[40]。自由降落式喷嘴如图 1-6(a)所示，可以看到金属液流从漏眼中随着自身重力自由降落，雾化气体从喷嘴口呈某一固定夹角射出交于液流一点，雾化在交点处发生^[41]。限制式喷嘴如图 1-6(b)所示，金属液流沿着漏包下端的管道刚从漏眼流出，从喷嘴射出的雾化气体马上对液流进行破碎雾化，这种结构可以减少金属液流热量的损失和气流动能的损失，从而提高雾化粉末的质量^[42]，气雾化往往采取限制式喷嘴结构。

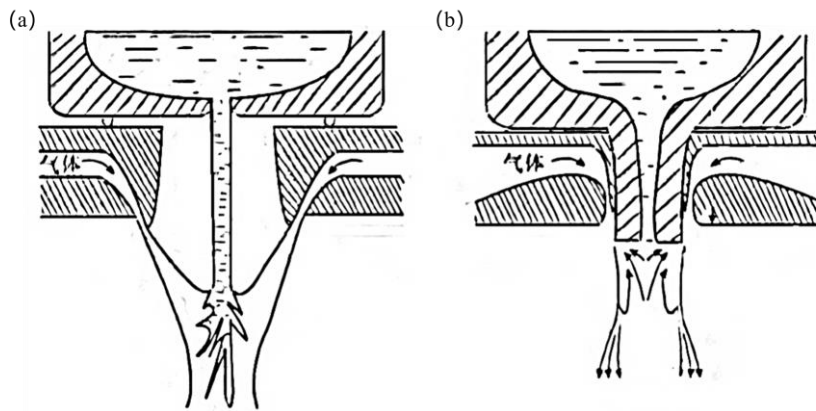


图 1-6 喷嘴结构示意图：(a) 自由落体式；(b) 限制式

两种喷嘴类型示意图如图 1-7 所示，(a)环孔型(b)环缝型。从图 1-7(a)可以看出，环孔型喷嘴的小孔均匀等距分布在圆周边上，小孔之间互成一定角度，数目一般在 15~25 不等，喷嘴小孔常常被加工成拉瓦型^[43]。由于小孔直径太小，对于小孔的加工是困难的，因此开发了新的环缝型喷嘴，如图 1-7(b)所示，环缝型喷嘴也为拉瓦型，这种结构可以使气流速度达到超音速，有效提高气流对金属液流的破碎效果^[44]。

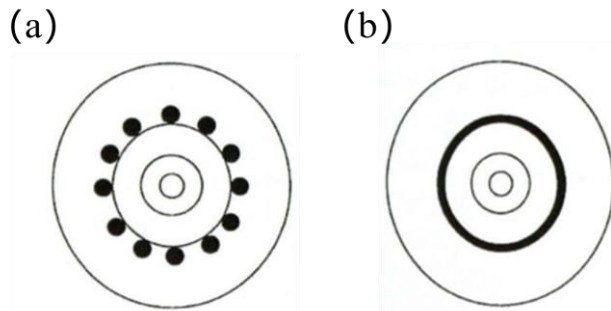


图 1-7 喷嘴类型示意图：(a) 环孔型；(b) 环缝型

1.3.2 雾化喷嘴气流场数值模拟研究现状

气雾化的核心过程是在雾化罐内完成，漏包、喷嘴、雾化罐三者紧密连接，才能保证雾化平稳、高效的进行^[45]。气雾化制粉的关键是气体以多大角度、压力、速度击碎金属液流，而气体是通过喷嘴管道改变气流夹角并且获得加速。在雾化时，不同喷嘴结构会产生不同的气流场结构，由于雾化设备众多，每次试验都需要大量人力物力，不能对喷嘴进行系统性研究。众多学者使用“Ansys Fluent”软件采取数值模拟的方法，对不同雾化喷嘴结构产生的不同气流场结构在计算机中模拟^[46]，选取最优的模拟结果再投入到生产中，这样可以减少资源的浪费。

Zhang 等^[47]利用 FLUENT 软件模拟研究了雾化过程中金属液滴的冷却，液滴直径对冷却速率有显著影响，随着液滴直径的减小，冷却速率提高，可显著提高球形粉末的形成效率。Wang 等^[48]使用“Ansys Fluent”模拟了二次雾化过程，随着熔体质量流动速率从 0.025 kg/s 增加至 0.050 kg/s， D_{50} 从 33.3 μm 增加到 89.2 μm ；随着雾化压力从 1.0 MPa 增加到 3.0 MPa，气体动能显著增强， D_{50} 从 97.9 μm 降低到 48.9 μm 。郭快快等^[49]使用 FLUENT 软件模拟了液滴的破碎过程，研究了气压对粉末粒度的影响，结果表明：随着气压的增加，二次雾化对熔体的破碎效果提高，会显著降低粉末粒度。王长军等^[50]选择流体力学数值模拟方法，分析了不同气体压强、温度对气流场结构的影响，结果表明：随着压强的增加，超音速流场面积增加，有利于细粉的制备；随着气体温度的增加，雾化区域会保持高温，此区域的熔体流动性好，更容易被破碎，细粉收得率提高。Kalpana 等^[51]采用欧拉-欧拉两相数值框架模拟了雾化过程，研究了气体压力对液滴粒径分布的影响，结果表明：雾化速率随着气体压力的增加而增加，但变形特性和分解机制保持不变，液滴大小和累积体积分布表明雾化过程的有效性随着气体压力的升高而增加，在低气压下，数值模拟得到的累积体积显示出与实验结果相似的趋势。Kaiser 等^[52]使用两种喷嘴对 HPGA 过程进行了数值模拟，旨在确定是否存在最大化气体-熔体相互作用的有效路径，通过在喷嘴出口附近的不同位置注入单个粗液滴，然后监测其路径上的局部气体速度和破碎特性来进行单颗粒分析，结果表明，存在更有效的路径来最大限度地利用气体动能，并且冲击波不利于生产更小尺寸的粉末。Salvador 等^[53]采用低雷诺数下的直接数值模拟方法，研究湍流入

口边界条件对喷雾形成的影响,通过3次模拟研究了湍流强度和长度尺度对雾化过程的影响,结果表明,当湍流强度和湍流长度尺度增加时,雾化效果明显提高。

1.4 气雾化制粉原理及研究现状

1.4.1 气雾化制粉原理

雾化法(Atomization)制粉原理是利用高速、高压流体破碎熔融金属液流来制备金属粉末的工艺^[54],气雾化制粉原理如图1-8所示,从图1-8(a)可以看出雾化过程包含四个区域分别为:①负压紊流区、②液滴形成区、③主要雾化区、④粉末形成区;从图1-8(b)可以看出金属液流的破碎过程也可分为四步分别为:①液柱破碎成液膜、②液膜破碎成液带、③液带破碎成液滴、④液滴二次破碎。

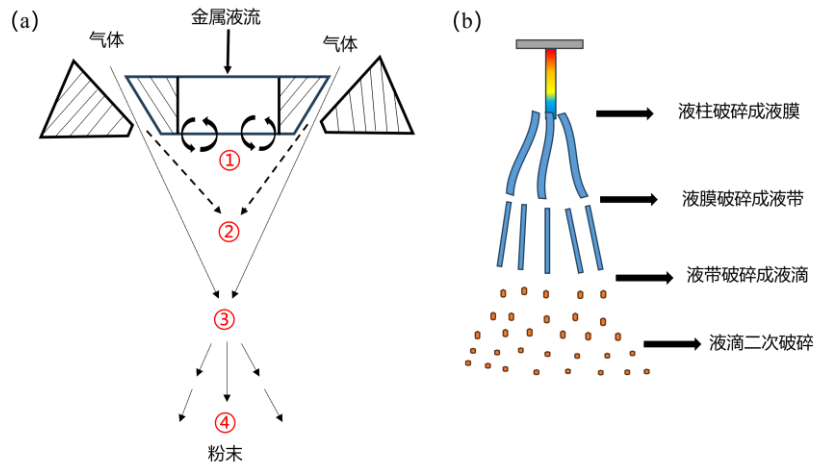


图1-8 气雾化制粉原理: (a) 金属液流雾化过程; (b) 金属液流的破碎

雾化法主要包括气雾化法^[55]、水雾化法^[56]、水气联合雾化法^[57]等。其中气雾化制备的粉末粒径较小,粒径分布广,氧含量低、球形度高、工艺性能好,适合作为3D打印用粉;水雾化法制备的粉末粒径小,但粒径分布窄,氧含量高、形貌不规则、工艺性能差,不适合作为3D打印用粉;水气联合雾化法结合了水雾化法和气雾化法制备粉末各自的优点,制备出的粉末经过干燥、还原后也可适用于3D打印用粉。

经过上百年的发展,当今气雾化法已经成为制备高质量球形粉末的主流方法^[58],气雾化设备示意图如图1-9所示,该设备由多个系统组合搭建,主要包括熔炼系统、雾化系统、供气系统、排气系统、收粉系统等,各个系统分工合作完成

粉末的制备，其中雾化系统对于生产粉末的质量有着重要影响，喷嘴是雾化系统中最关键的零件，它决定雾化过程能否顺利、雾化粉末的优劣。

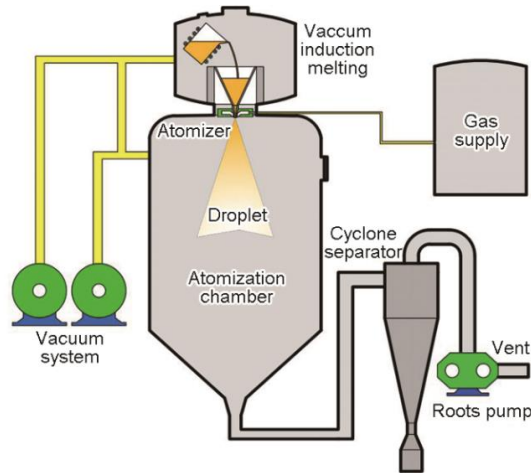


图 1-9 气雾化设备示意图^[59]

1.4.2 气雾化制粉研究现状

气雾化法可制备的金属粉末种类众多，雾化介质为氩气或氮气，使用配套的真空感应熔炼系统，保证了原材料在熔炼过程中纯度不会降低，所生产的金属粉末氧含量极低，可满足 3D 打印等高端领域用粉要求^[60]。通过数值模拟方法确定喷嘴的结构后，雾化工艺参数的优化设计就成为制备高质量粉末的关键，气雾化的工艺参数众多，想要系统性研究非常困难^[61]，目前主要研究的参数可分为两类：第一类是雾化气体，包括气体种类、气体压力、气流速度；第二类是金属熔体，包括熔体温度、熔体流量等。

(1) 气体种类

气雾化所用的气体主要为空气、氮气、氩气^[62]。空气极易获取，使用空气作为雾化气体基本上没有成本，但是所制备的粉末氧含量高；大气中氮气的含量很高，氮气价格相对较低，使用氮气作为雾化气体成本不高，所制备的粉末氧含量很低；惰性气体氩气作为稀有气体，基本不与任何金属反应，活性极低，所制备的粉末氧含量极低，球形度最好，但使用氩气作为雾化气体成本很高。马尧等^[63]探究了氮气、氩气两种雾化气体对粉末粒度及形貌的影响，使用氩气雾化时，25 μm 粉末收得率提高了 10%，但是粉末出现了较严重的团聚现象，在氮气雾化时，粉末没有团聚，表现出较好的流动性。蔡智勇等^[64]采用氮气雾化制备了纯铜粉末，在氮气氛围保护下，粉末的成品率超过 50%，球形粉末占比超 99%，粉末表面光

滑，无粘结现象发生。

(2) 气体压力

气雾化压力是影响粉末粒度及其分布的主要因素^[65]，通常来说，雾化压力越大，粉末粒度越小，但是雾化压力也不能无限增大，这是由设备和成本控制的。刘再西等^[66]探究了雾化压力对粉末粒度分布曲线的影响，随着气压从 4.0 MPa 增加到 5.0 MPa，粒度分布曲线收聚缩小，粒度整体减小。王博亚等^[67]发现增大雾化压力，粉末粒度先减小后增大，粒度不是随气压呈线性关系的，这主要是雾化气压存在一个临界压力值，气压达到临界压力值时，气流速度最快、动能最大，金属液流会被破碎成更小的液滴，粉末粒度就会减小，当气压超过临界压力值继续增大时，气流在喷嘴口的湍流现象加重，实际参与雾化的气流速度反而降低，导致气流动能降低，粉末粒度增大。Gao 等^[68]利用双喷嘴气雾化设备制备了 AlSi10Mg 合金粉末，研究发现当雾化气压为 3.5 MPa 和 4.0 MPa 时，粉末粒度分布较相似，选择 3.5 MPa 作为雾化压力对设备友好、成本低，粉末性能也满足要求。Ozbilen^[69]研究了雾化气压对镁粉和铝粉形貌的影响，当气压力较高时，小粒径的镁粉颗粒粉末为球形，大粒径的镁粉颗粒粉末呈椭圆形和圆形，气压较低时可制备完全球形的镁粉颗粒，具有紧密的尺寸分布，但气体压力对 Al 粉体颗粒形状的影响较小。

(3) 熔体温度

金属熔体温度是影响粉末微观形貌的主要因素，一般来说，熔体温度越高，金属液流流动性越好，在相同的气压下，高温液流粘度低更容易被破碎成小液滴，小粒径液滴具有短的球化时间，当球化时间低于凝固时间时，粉末就会表现出高的球形度。Ozbilen^[70]研究了温度对气雾化铜粉的影响，随着温度的升高，粉末粒度减小、球形度升高。陆亮亮^[72]、郑明月^[73]探究了熔体温度对 3D 打印钛粉的影响，也得到了类似的结论，随着温度的升高，粉末粒径逐渐减小，球形度也逐渐提高；温度升高一方面会使粉末粒度减小，球形度提高，另一方面过高的温度会使卫星粉增多，导致粉末粘结流动性变差。尹燕等^[74]在改变熔体温度时发现，当熔体过热度从 250 °C 增加到 300 °C 时，粉末粒径变大，卫星粉增多，粉末出现粘结，过高的温度会使粉末质量变差，也会对设备造成一定损伤，合适的雾化温度

一般比熔点高 100~200 °C。

(4) 熔体流量

溶体流量是由导流管直径决定的，熔体通过导流管流入雾化罐内，导流管直径偏小时，熔体流量减少，容易造成导液管堵塞，导流管直径偏大时，熔体流量增多，会造成液流破碎不充分，大粒径粉末占比提高^[75]。董开基等^[77]探究了不同导流管直径对粉末性能的影响，随着导流管直径从 4.5 mm 增加到 6.0 mm，粉末粒径逐渐增大，细粉收得率降低，不规则粉末增多。赵少阳等^[78]通过对导流、雾化设备的优化，制备了可满足增材制造用的 TiAl 粉末，如何形成细直稳定的金属液流是金属液倒流方面的重点。李响等^[79]使用真空雾化设备，具体研究了导流管内径对粉末性能的影响，随着内径从 3.0 mm 增加到 6.0 mm，粉末收得率、氧含量、流动性逐渐降低，内径在 4.5 mm 以内时，经常发生堵塞现象。

1.5 研究目的及内容

随着 3D 打印行业的快速发展，对粉末的要求越来越高，传统方法制备的粉末难以满足要求，本文利用真空气雾化设备制备出可满足 3D 打印要求的纯铜粉末，研究了不同雾化工艺对铜粉粒度、工艺性能、微观形貌的影响，优化了雾化工艺参数，为后续制备铜合金粉末、铁基合金粉末、钛合金粉末提供试验思路。本课题主要工作内容如下：

(1) 雾化气流场数值模拟

设计了真空气雾化喷嘴的结构，建立了喷嘴的二维模型，利用流体动力学原理，使用“Ansys Fluent”数值模拟软件，首先研究了不同雾化气流夹角对气流场结构变化规律的影响，得出最佳气流夹角，然后研究了不同雾化气流压力对气流场结构变化规律的影响，为后文雾化制粉确定了雾化压力参数取值，降低试验成本。

(2) 雾化工艺参数优化

使用真空气雾化设备开展纯铜粉末的制备工艺研究，利用单因素变量法，研究了雾化压力、熔体温度、导流管直径对粉末粒度、工艺性能、微观形貌的影响规律，得到最优雾化工艺参数。

(3) 优化工艺制备的铜粉性能分析

对最优工艺参数制备的铜粉使用 100 目、270 目、800 目筛网筛分，研究了不同粒度铜粉的工艺性能及粒度分布、冷却速度差异分析、微观形貌及表面组织的变化规律。

(4) 纯铜粉末 3D 打印初步研究

使用真空气雾化法制备的纯铜粉末复合 TC4 粉末，利用定向能量沉积(DED)设备打印出 TC4/Cu 复合材料，对打印件金相组织、致密度、显微硬度及出现的气孔、裂纹等缺陷进行了初步研究。

第 2 章 试验材料与方法

2.1 试验材料及设备

试验材料是由安徽鑫科新材料股份有限公司提供的铜耗材，由于其尺寸较大，熔炼前使用切割机将其切割成尺寸较小的耗材，以方便投入熔炼炉熔炼，铜耗材成分如表 2-1 所示。试验的制粉设备是安徽鑫科新材料股份有限公司自主研发的真空气雾化设备，如图 2-1 所示，该设备主要由中频熔炼炉、中间包、喷盘、真空熔炼室、罗茨真空泵、雾化罐、粉末收集装置、电气控制系统、冷却循环系统等组成。试验所使用的雾化气体为氮气，纯度大于 99.9%。

表 2-1 铜板材的化学成分(wt.%)

Cu	Zn	Ni	Fe	Sn	Sb	Pb	P	Mn
余量	0.342	0.050	0.034	0.041	0.028	0.018	0.017	0.010



图 2-1 真空气雾化设备实物图

2.2 试验方法与过程

2.2.1 研究方案

试验流程图如图 2-2 所示。本试验先使用“Ansys Fluent”数值模拟软件对雾化气流场结构进行模拟,再通过真空气雾化设备制备出铜粉,利用激光粒度分布仪、多功能粉体筛分仪、霍尔流速计、松装密度仪、振实密度仪、扫描电镜等设备对粉末粒度分布、工艺性能、微观形貌等表征与测试,最后对所制备的铜粉进行DED 成型初步研究。

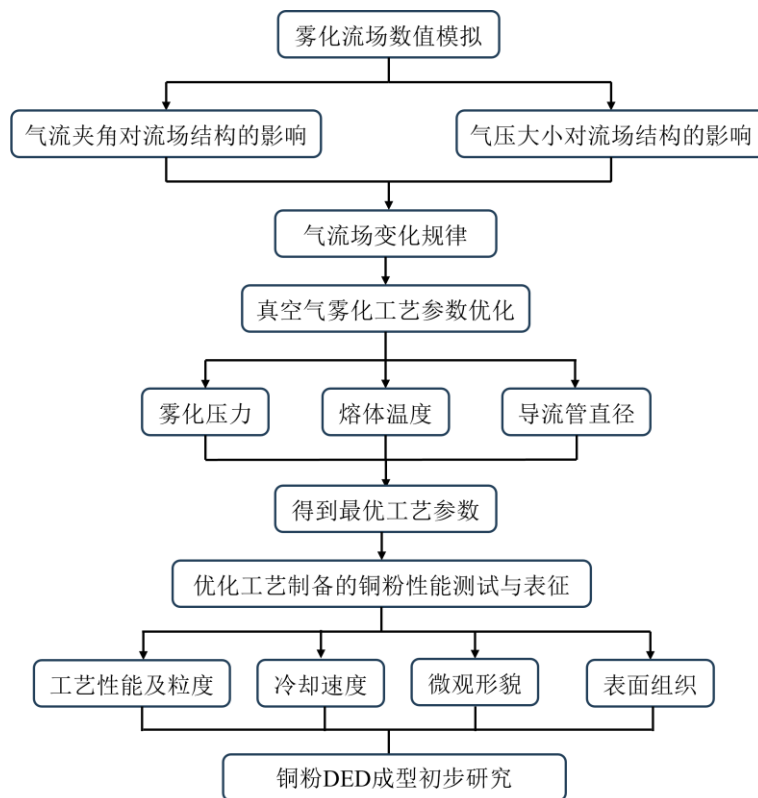


图 2-2 试验流程图

2.2.2 数值模拟试验

CFD(Computational Fluid Dynamics)是当今应用最为广泛的仿真模拟技术,其中“Ansys Fluent”软件是 CFD 模拟软件中应用最为广泛的,它包含世界一流的物理模型,可以帮助加快模型的设计周期,准确有效的对复杂模型求解,不管是单相气流、液流,多项气液流之间的耦合,都可以进行数值模拟。本文选择使用“Ansys Fluent”作为模拟雾化气流场变化的数值模拟软件。打开“Ansys”软件中的“Workbench”平台,找到“Spaceclaim”对雾化喷嘴结构进行建模,模型建立完成后

再网格划分，喷嘴附近及流体流动区域网格划分的较密，根据实际情况设置进出口气压、温度等参数，在“云图”栏将速度云图、温度云图、马赫数云图着色显示，最后输入时间步数、时间步长、最大迭代步数，点击“开始计算”即可得到雾化气流场变化云图。

2.2.3 真空气雾化制粉试验

本试验使用安徽鑫科新材料股份有限公司自研的真空气雾化设备进行粉末的制备，图 2-3 为制粉流程图。开始雾化前先将适量铜带材投入到中频熔炼炉，熔炼前先使用真空泵抽真空，充入氮气作为保护气体，控制中频熔炼炉以一定功率使铜块均匀熔化，使用红外测温仪记录铜液温度，加热中间包，观察其颜色呈红色，就可以进行氮气雾化，待雾化结束粉末冷却后进行收集。

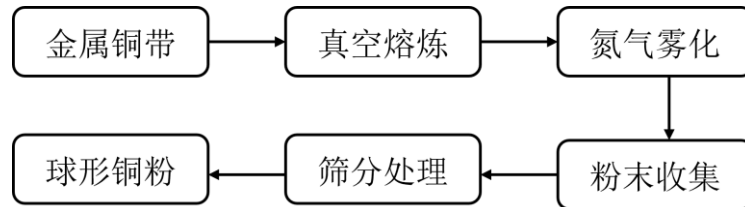


图 2-3 制粉流程图

2.2.4 定向能量沉积试验

定向能量沉积技术(DED)是以激光为热源，将金属粉末同步熔化沉积的增材制造技术，同轴送粉定向能量沉积技术因其高效、快速、适应性强等优点，应用最为广泛。试验采用雷石智能制造有限公司生产的 LAM400S-47 定向能量沉积(Directed Energy Deposition,DED)金属 3D 打印设备，如图 2-4 所示。试验前，对粉末进行真空烘干，减少空气中对的水蒸气和氧气对打印件质量的影响，使用电子天平称取粉末，放入盛粉器中，打印过程在充满氩气的打印仓内进行，选择正交扫描策略，第一层沿 X 轴方向，第二层沿 Y 轴方向扫描，交替进行。为保证成形件与基板之间形成良好的结合，避免基板材料成分差异对成形件的影响，打印基板为钛合金基板，将打印完的零件扫去表面的粉末，取出基板，利用线切割机将成型件切割成小方块使用。



图 2-4 定向能量沉积(DED)设备

2.3 测试与表征

2.3.1 粒度及各粒度段收得率测试

使用 BT-9300ST 激光粒度分析仪测量粉末粒度,如图 2-5(a)所示。把待测粉末制备成测量样品,设备产生的激光照射样品产生光信号,计算机处理光信号得到粉末的粒度测试结果。

使用多功能粉体检验筛测试粉末不同粒度段收得率,如图 2-5(b)所示,该设备配有 100 目、270 目、800 目的筛网,可以分别筛分出粒度区间大于 $150\ \mu\text{m}$ 、 $53\sim 150\ \mu\text{m}$ 、 $15\sim 53\ \mu\text{m}$ 、小于 $15\ \mu\text{m}$ 的粉末。

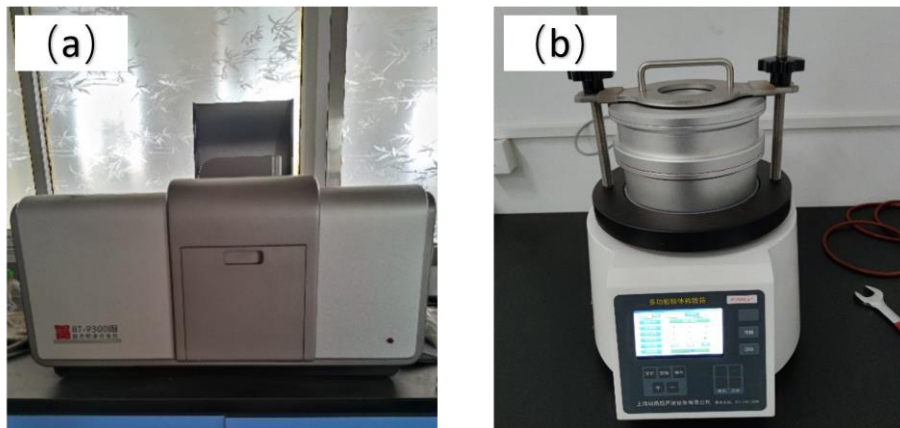


图 2-5 粒度测试仪: (a) BT-9300ST 激光粒度分析仪; (b) 多功能粉体检验筛

2.3.2 流动性测试

使用 BT-102 型金属粉末流动性测定仪测试粉末流动性，如图 2-6 所示。取 50 g 粉末，记录粉末从漏斗全部落下的时间，测量三次取平均值，消除误差。粉末流动性在数值上越小，说明该粉末流动性越好。



图 2-6 流动性测定仪

2.3.3 粉末密度测试

使用 BT-101 金属粉末松装密度测定仪测量粉末松装密度，如图 2-7 (a)所示。将空量杯容器称量去皮，取适量粉末样品倒入漏斗中，待量杯中粉末自然溢出时为止，用刮板刮平量杯，再放到天平称重得到样品的质量，最后使用密度公式计算松装密度的数值。上述操作重复三次，取平均值作为结果。使用 BT-311 振实密度测定仪测量粉末松装密度，如图 2-7(b)所示。首先称取 $100\text{ g}\pm 0.1\text{ g}$ 待测粉末放入量筒中，量筒中粉末表面应处于水平状态；打开开关，设置振幅 3 mm、振动频率 250 n/min、振动次数 5000（约 20 min），开始测试；等待仪器停止振动时，缓慢取出量筒，读出粉末体积；最后使用密度计算公式得出粉末振实密度。

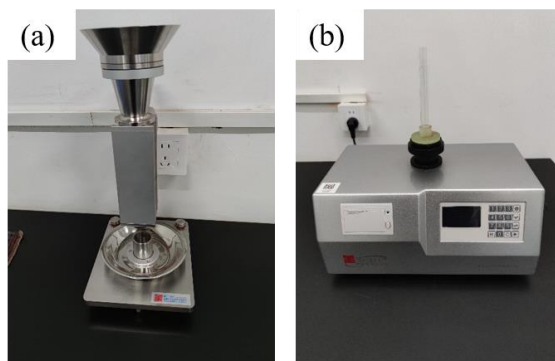


图 2-7 粉末密度测试仪：(a) 松装密度测定仪；(b) 振实密度度测定仪

2.3.4 氧、氮含量测试

使用 ON-5500 型氧氮分析仪检测粉末氧、氮元素含量,如图 2-8 所示。该设备分析范围为 0.0001%~20%。先打开仪器预热至少 1 小时,打开气阀,将压力表调到 0.25 MPa~0.3 MPa,称量 0.5 g 左右样品放入石墨坩埚,再加入助燃剂,开始测试,粉末中残余的氧元素会与坩埚反应生成 CO,再将 CO 送入转化炉中反应生成 CO₂,然后通过红外检测 CO₂ 含量,通过计算机软件换算成氧的含量,导出测试结果。



图 2-8 氧氮分析仪

2.3.5 致密度测试

致密度是 DED 成型件质量的重要参考,可通过阿基米德排水法测量打印样品的致密度。测量前先将样品放入干燥炉中干燥,使用电子天平测量其质量 m_1 ,再将试样浸入水中,测量在水中的质量 m_2 ,利用公式 2-1 计算试样致密度

$$K = \frac{\frac{m_1}{m_1 - m_2}(\rho_1 - \rho_2) + \rho_a}{\rho_t} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中, m_1 是试样干燥后的质量, g; m_2 是试样在水中的质量, g; ρ_1 是水的密度, 常温下为 0.997 g/cm³; ρ_a 是空气的密度, 为 0.0012 g/cm³; ρ_t 是试样理论密度, g/cm³。

2.3.6 金相分析

使用 M3LY630T 光学显微镜观察试样的金相组织,如图 2-9 所示。首先用线切割机切出一个 10×10×10 mm 的方块,用 80 #和 180 #砂纸进行粗磨,然后用 400 #、800 #、1200 #、1500 #和 2000 #砂纸对试样细磨,最后在金相试样磨抛机

上将其抛光至镜面效果，再用酒精清洗表面并及时用吹风机吹干，最后用 keller($\text{HF}:\text{HCL}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1.5:2.5:95$)试剂腐蚀 5s 后，立即清洗，吹干，然后在光学显微镜下观察其组织。



图 2-9 M3LY630T 光学显微镜

2.3.7 硬度测试

使用 THV-1MDT-6 数显显微硬度计对不同工艺制备的试样进行硬度测试，如图 2-10 所示。首先对成形试样表面进行磨光，再对试样表面上沿中线每隔 0.1 mm 取一个点进行硬度测量，共选取 10 个点。采用维氏硬度标准压头，施加的载荷为 200 g，保压时间为 10 s。



图 2-10 THV-1MDT-6 数显显微硬度计

2.3.8 微观形貌

使用德国 Zeiss GeminiSEM 300 扫描电子显微镜观察粉末及 3D 打印试样微观形貌，设备如图 2-11 所示，该设备配置了完整高效的探测功能，保障高清分辨率的同时还具有出色的信号分析能力，能够对各种样品高质量成像。使用时先

将导电胶黏在载物台上，再把待测粉末样品均匀铺在导电胶表面，使用吹风机吹走未紧密粘结的粉末，最后通过计算机观察粉末形貌并进行能谱分析。



图 2-11 德国 Zeiss GeminiSEM 300 扫描电子显微镜

2.3.9 物相分析

使用日本 SmartLab X 射线衍射仪来分析粉末及 3D 打印试样的物相组成，设备如图 2-12 所示，该设备配置了最高通量的 X 射线光源、高能量分辨率的检测器、丰富的 CBO 光学附件，通过应用新材料和技术，降低了能源消耗大幅提高了设备的使用寿命，并且测试数据准确。将粉末均匀粘结在导电胶上，再把导电胶粘在载物台通过计算机软件收集测试结果。



图 2-12 日本 SmartLab X 射线衍射仪

第3章 真空气雾化流场的数值模拟

3.1 引言

金属液流的破碎是气雾化制粉的重要环节，想要使液流充分破碎获取细粉，这与雾化喷嘴的结构紧密相关，真空气雾化常用紧耦合限制式喷嘴，由于雾化过程是在密闭环境中进行，难以观察不同喷嘴结构对气雾化流场的影响，研究人员常选择数值模拟来预测流场内气流的速度、温度，再结合粉末性能优化工艺参数，这种方法显著降低了实际生产的成本，已成为该领域研究的热点。

本章采用数值模拟的方法对雾化气流场模拟，首先研究了不同气流夹角(15° 、 30° 、 45° 、 60°)对流场速度、温度、马赫数云图的影响，通过对比选择最佳的气流夹角，继续研究了不同雾化气压(1.5 MPa、2.0 MPa、2.5 MPa、3.0 MPa、3.5 MPa、4.0 MPa)对流场速度、温度、马赫数云图的影响，通过对比选择合适的雾化气压范围，缩小了雾化气压参数的范围，降低了试验成本，为后续的实际生产提供了理论依据。

3.2 数值模拟

利用“Ansys Fluent”模拟软件对气雾化流场进行模拟，探究了雾化气流夹角和雾化气流压力对气流场的影响规律，优化了雾化喷嘴气流出口孔夹角，为后续制备高性能粉末工艺提供理论支撑。数值模拟流场图如图 3-1 所示。

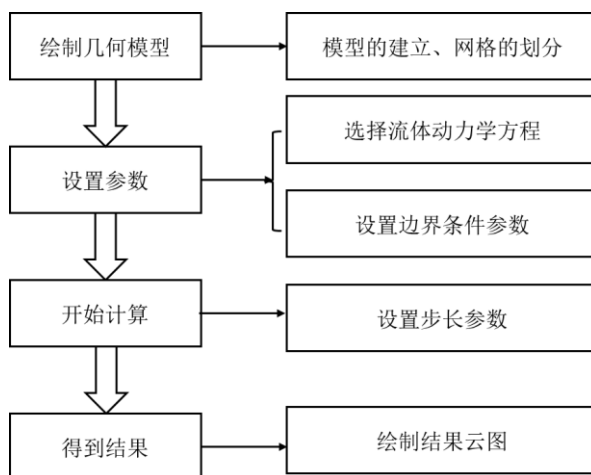


图 3-1 数值模拟流程图

3.2.1 模型建立及网格划分

气雾化喷嘴结构示意图如图 3-2 所示，喷盘与雾化罐紧密连接，雾化气流从喷盘边缘的气体入口经过喷嘴的加速到达超音速，气流经过喷嘴后交于一点，并出现一固定的雾化气流夹角 α 。

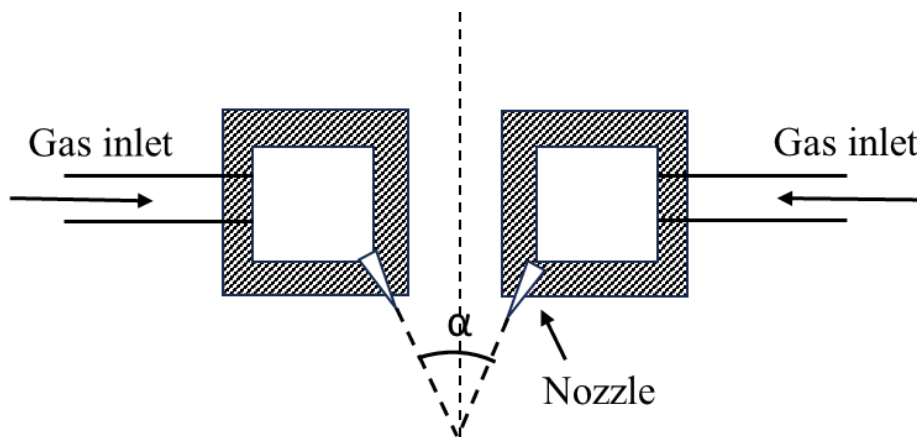


图 3-2 喷嘴结构示意图

为了使雾化气流场模拟计算能够顺利、高效完成，针对本研究的雾化气流场数值模拟有以下几点假设条件：

- (1) 雾化气体为可压缩气流，符合理想气体定律；
- (2) 雾化过程中未发生化学反应；
- (3) 只考虑气流对流场的影响，不考虑金属熔体温度的影响；
- (4) 忽略重力作用的影响。

雾化喷嘴为二维平面结构，在建模过程中需对其模型简化，原因如下：

(1) 喷嘴结构较为复杂，建模时存在一定困难，经过喷嘴结构加速后气流速度很快，且其流场结构复杂，需要更加精密的网格划分，大幅增加了模拟计算时间和对计算机性能的要求，甚至造成模拟失败。

(2) 雾化喷嘴附近的流场主要针对的是金属熔体破碎机制的分析，本课题不研究熔体的破碎机制和熔体温度对雾化气流场的影响。

(3) 本课题关注的重点是整个雾化气流场的变化规律，雾化喷嘴的简化既能提高模拟计算效率，也不会对气流场的变化产生明显影响。

因此在建模时可以将工业生产使用的喷嘴模型简化为圆筒状喷嘴模型，如图 3-3 所示。

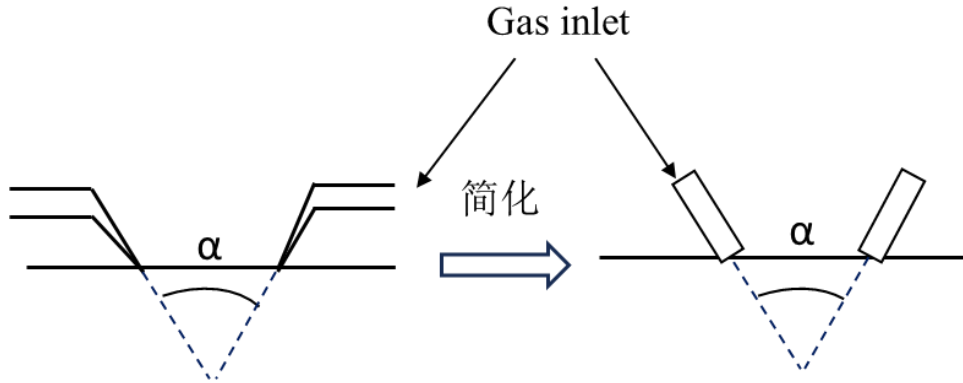


图 3-3 喷嘴的简化模型

使用 Fluent 自带的建模软件 SpaceClaim 对雾化气流场区域建模, 如图 3-4 所示, 整个区域形状呈长方形, 左边两个雾化喷嘴为压力入口, 右边为压力出口, 其余边为墙体。在工业生产中, 雾化罐是竖直放置, 在模拟仿真中为了方便计算, 忽略重力对气流变化规律的影响, 使整个雾化气流场水平放置。采用圆筒状喷嘴模型简化了工业生产中复杂的 Laval 型喷嘴模型, 并对喷嘴附近以及雾化气流场主要分布区域采取更加精密的网格划分, 其余区域的网格可以适当疏松, 这也会减少计算时间, 提高模拟效率。

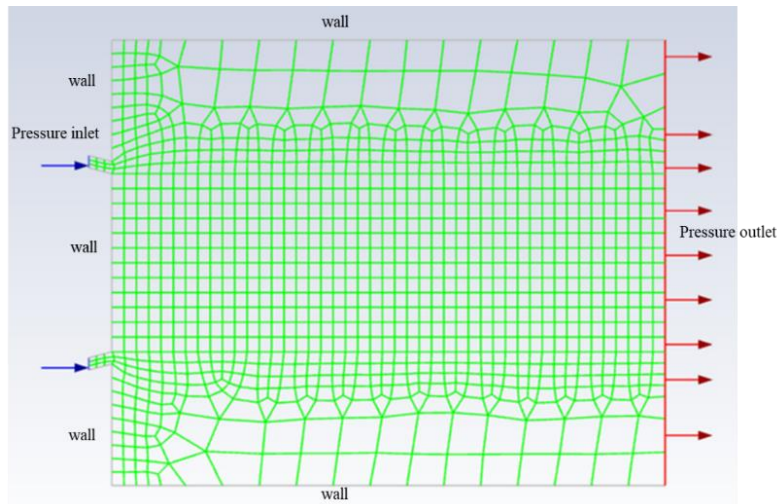


图 3-4 网格划分

3.2.2 流体动力学方程与湍流模型选择

流体仿真中会用到动力学方程, 其中连续方程和动量方程使用最为广泛。由于气流经过喷嘴后获得较大的速度, 会在雾化罐中出现湍流现象, 为了对气流场精确模拟, 本数值模拟研究中湍流模型采取 $k-\epsilon$ 湍流模型。

(1) 连续方程

真空气雾化流场中的气流运动遵循质量守恒定律，其连续方程表达式如下：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (3-1)$$

式中 ρ —密度， kg/m^3 ； T —时间， s ； u 、 v —速度在 i 、 j 方向上的分量， m/s 。

(2) 动量方程

真空气雾化流场中的气流运动遵循动量守恒定律，其动量方程表达式如下：

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \tau_{ij} \right) + S_i \quad (3-2)$$

式中 μ —粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ； τ —雷诺应力值； S_i —动量方程广泛意义项；其余符号与上述描述相同。

(3) k - ε 湍流模型

k - ε 湍流模型是由 Launder 和 Spalding 提出的，广泛应用于各种流体动力学仿真计算。

K 方程

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_m + S_k \quad (3-3)$$

ε 方程

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \varepsilon u_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \quad (3-4)$$

式中 G_k —平均速度梯度引起的湍流动能的变化值； G_b —浮力引起的湍流动能的变化值； Y_m —压缩气流的湍流运动对总耗散率的贡献值； S_k 、 S_ε —用户自定义项； σ_k —湍流动能 k 对应的普朗特数； σ_ε —湍流耗散率 ε 对应的普朗特数； $C_{1\varepsilon}$ 、 $C_{2\varepsilon}$ 、 $C_{3\varepsilon}$ —分别为 1.44、1.92、1.90；其余符号与上述描述相同。

3.2.3 边界条件的设置

雾化喷嘴模型如图所示，气体从左侧进口边界流入，从右侧出口边界流出，其余边界设置为壁面，具体设置如下：

- (1) 压力进口：进口压力为 P ，依据设备参数自行调控；
- (2) 压力出口：出口压力设置为一个标准大气压；
- (3) 壁面：气体与壁面的碰撞看作理想状态下的碰撞，可用壁面方程求解；
- (4) 内部：内部气体为氮气，氮气物性参数见表 3-1。

表 3-1 氮气的物性参数

物性参数	数值
密度 [kg/m ³]	1.138
比热 [J/(g·K)]	1.04
热导率 [W/(m·K)]	0.0242
粘度 [kg/m·s]	1.663e-05
分子量 [kg/kmol]	28.0134
参考温度 [K]	298.15

3.3 气流夹角对流场结构的影响

气流夹角的大小对金属液的破碎效果有重要影响,本节重点研究了不同雾化气流夹角对气流场变化规律的影响。数值模拟参数见表 3-2。

表 3-2 气流夹角数值模拟参数

序号	气流夹角 $\alpha/^\circ$	雾化气压/MPa	内部温度/K
1	15	3.0	300
2	30		
3	45		
4	60		

3.3.1 对气流场速度的影响

图 3-5 为数值模拟不同雾化气流夹角下气流场的速度云图。从图中可以看出,雾化气流夹角的改变对气流速度影响较小,雾化气流在喷嘴管道内的速度为 250 m/s 左右,经过喷嘴的特殊结构加速后流入雾化室的速度可以达到 560 m/s 以上,这是因为雾化气流在喷嘴内受到管道的压缩作用形成了压缩气流,在喷嘴出口处形成了膨胀气流,气体受到膨胀作用后速度显著增加,达到了超音速,最大速度可以达到 572 m/s。由于喷嘴管道与竖直方向呈一定角度,两股雾化气流会在对称轴线上的某一点相交发生第一次碰撞,会使得膨胀后的气体发生压缩,此时气流的速度降低至音速左右,第一次碰撞后的气流继续以一定角度向上、下边界前行,在气流的上、下边界出又发生反射,反射后形成的压缩气流继续在对称轴相

交发生第二次碰撞形成类似桶状气流波,桶状气流波在对称轴线相交形成盘状图形,即为马赫盘,此时气流速度持续减小到音速之下,第二次碰撞后的气流仍然会以一定角度向上下边界前行,然后又在上下边界发生反射,雾化气流以此规律曲折向雾化罐尾部前进,就形成了气流场的主要结构。从图 3-5 可以看出,图(a)气流夹角为 15° ,气流夹角小使得了气流飞行较长的距离再相交,这就会使得气体能量损失,导致金属液流破碎不充分;图(b)气流夹角为 30° ,此时流场结构最宽、流场内气流速度最大,金属液流能够被充分破碎,有利于制备细粉的制备;图(c)、图(d)气流夹角分别为 45° 、 60° ,此时流场宽度减小,流场内的气流速度降低,不利于金属液流的破碎^[80]。

气流场结构整体为一个漏斗形状,雾化气流相交前的流场呈现出“倒八字”结构,相交后的流场呈现出近似于椭圆状结构,由于高速气流的抽吸作用,会在“倒八字”结构的内部、椭圆状结构左侧形成回流区,回流区的气流是沿着对称轴线上从远离喷嘴的一端向着喷嘴移动,当回流气体移动到导液管口时,会被导液管内流出的金属液阻拦,回流气体就会向上移动,然后遇到喷嘴口流出的超音速气体,由于回流气体速度较低,会在超音速气流边缘被弹射开,方向沿着雾化气流到达回流区域的底端,以此往复运动就形成了回流区。从图 3-5 可以看出,一方面雾化气流夹角的改变对回流区位置影响较大,当气流夹角为 15° 时,回流区位置距离喷嘴位置最远,随着气流夹角的增大,回流区位置离喷嘴越近,当气流夹角为 60° 时,回流区位置距离喷嘴位置最近;另一方面雾化气流夹角的改变对回流区气流速度也有重要影响,随着雾化气流夹角的增大,回流区的速度也在逐渐增大,并且紊乱程度加剧。气流夹角对气雾化流场速度云图大小有着重要影响,当气流夹角最小为 15° 时,两股气流不相交后不能汇聚成一个速度分布均匀的云图,在对称轴处有明显的分裂现象,而当气流夹角增加到 30° 、 45° 、 60° ,两股气流相交后会形成一个完整的云图,特别是在 30° 夹角时,速度云图面积最大,这对于细粉的制备具有较好的帮助。

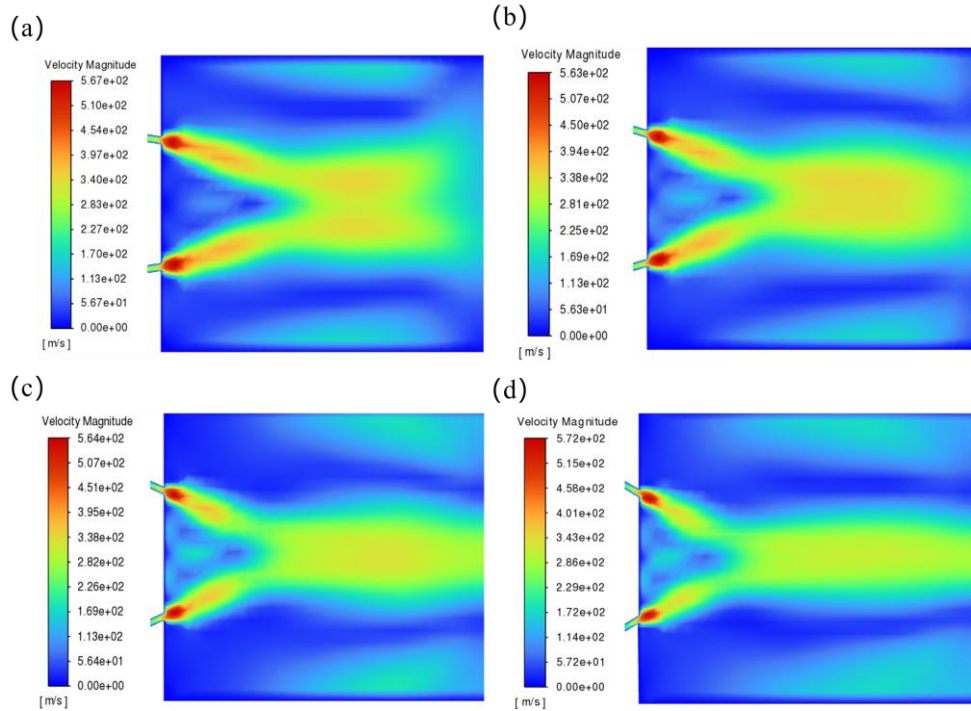


图 3-5 不同气流夹角的速度云图: (a) 15°; (b) 30°; (c) 45°; (d) 60°

3.3.2 对气流场温度的影响

图 3-6 为数值模拟不同雾化气流夹角下气流场的温度云图,从图中可以看出,雾化气流夹角为 15°、30°、45°、60°时的雾化区温度云图与速度云图一致,只有在 15°时不能形成一个完整的云图,其他夹角均为一个完整的云图,而气流温度只在喷嘴处发生了明显变化,当夹角为 15°时,气流温度从 294 K 降低到 140 K;当夹角为 30°时,气流温度从 300K 降低到 142K;当夹角为 45°时,气流温度从 306 K 降低到 142 K;当夹角为 60°时,气流温度从 308K 降低到 137 K。喷嘴处温度的降低主要原因是气流在喷嘴内形成的压缩气流在喷嘴口处释放,气流速度远超过音速,此处的温度流失严重,导致了喷嘴口处温度最低^[81]。随着雾化气流在对称轴线碰撞、在上下边界反射,气流的速度逐渐降低,整个流场的温度范围在 210~270 K。回流区温度变化不明显。

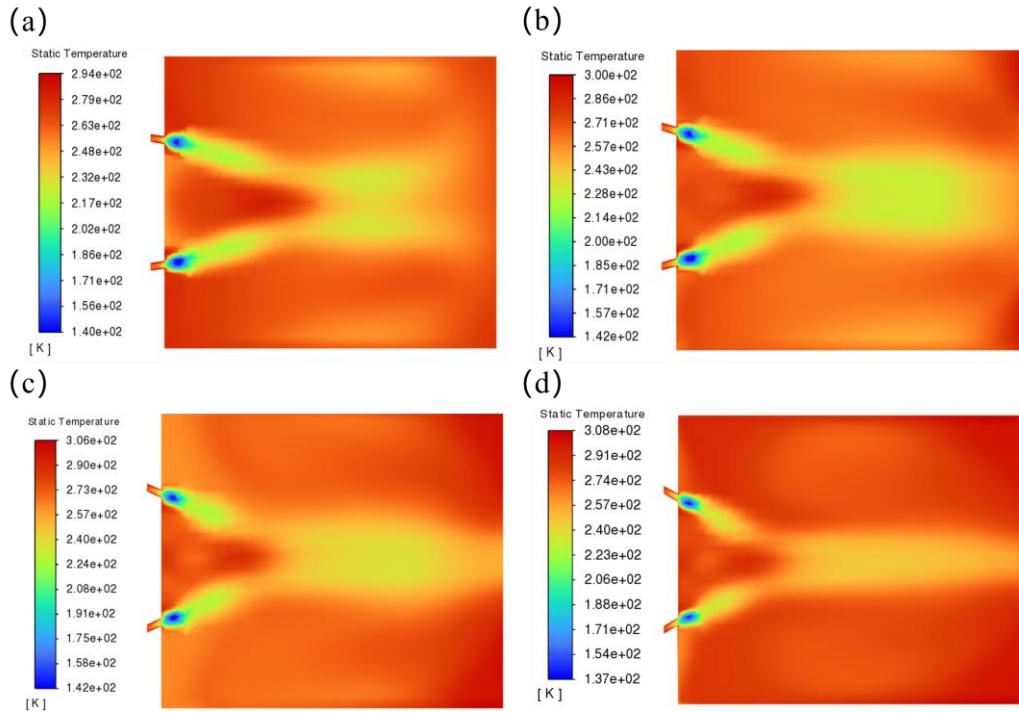


图 3-6 不同气流夹角的温度云图：(a) 15°；(b) 30°；(c) 45°；(d) 60°

3.3.3 对气流场马赫数的影响

图 3-7 为数值模拟不同雾化气流夹角下气流场的马赫数云图。由图可知，马赫数云图与速度云图、温度云图都具有相似的流场结构，在雾化喷嘴口处不同气流夹角的马赫数都是最大值，雾化气流夹角为 15°、30°、45°时最大马赫数分别为 2.39、2.36、2.37，无明显差距，当雾化气流夹角增加到 60°时，马赫数增大到 2.45，相对于其他的气流夹角具有一定的提升。当两股气流相交碰撞后，其流场马赫数具有显著区别，气流夹角为 15°时，气流碰撞后的流场马赫数范围为 1.0~1.4；气流夹角为 30°时，气流碰撞后的流场马赫数范围为 1.0~1.3；气流夹角为 45°时，气流碰撞后的流场马赫数范围为 0.80~1.0；气流夹角为 60°时，气流碰撞后的流场马赫数范围为 0.70~0.83，随着气流夹角的增大，其流场云图的马赫数呈先逐渐减小的趋势。分析认为马赫数的逐渐减小主要是与气流夹角相关，两股气发生碰撞的夹角越大，碰撞时的速度损失就越大，所以气流夹角为 60°时碰撞后的马赫数最小。回流区的马赫数云图不明显。

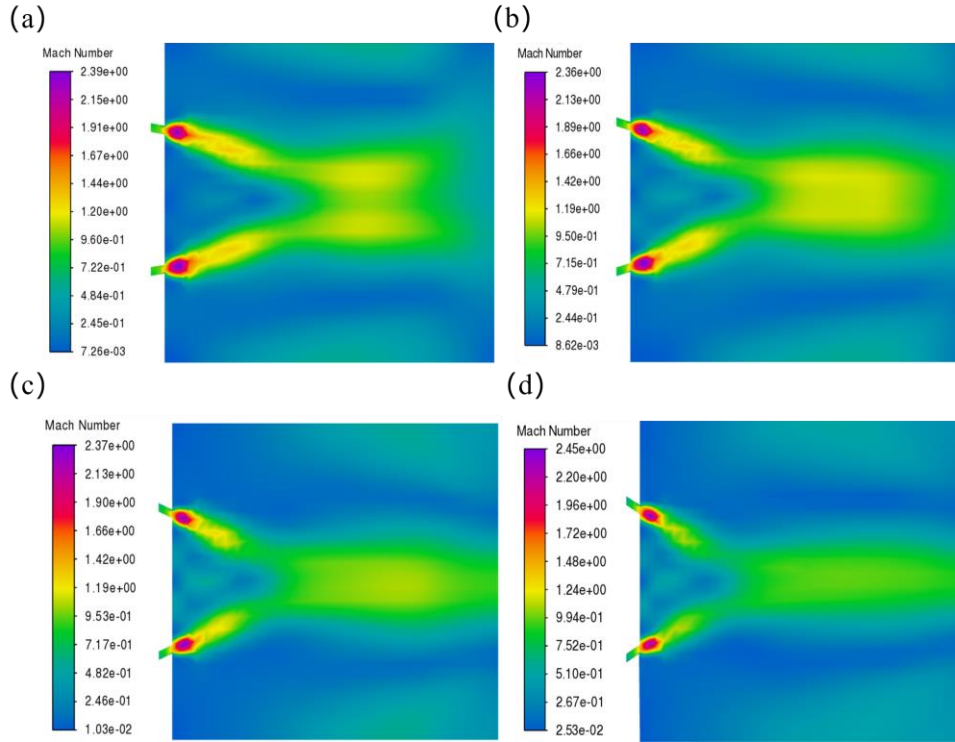


图 3-7 不同气流夹角的马赫数云图: (a) 15°; (b) 30°; (c) 45°; (d) 60°

由上述气流场速度、温度、马赫数云图分析可知，当气流夹角为 15°时，气流场云图不完整，两股气流难以聚焦于某一点，不利于金属液流的破碎；当气流夹角为 30°时，气流场速度云图面积最大、气流场温度较平稳、气流场马赫数最大，所以本次数值模拟最优雾化气流夹角选择 30°。

3.4 雾化气压对气流场结构的影响

由 3.3 节可知当气流夹角为 30°时，气流场结构最有利于金属液流的雾化，雾化气压的大小对气流场结构也有重要影响，本节在此基础上进一步研究了不同雾化气压对气流场结构变化的影响。数值模拟参数见表 3-3。

表 3-3 雾化气压数值模拟参数

序号	雾化气压/MPa	气流夹角 $\alpha/^\circ$	内部温度/K
1	1.5	30	300
2	2.0		
3	2.5		

续表 3-3 雾化气压数值模拟参数

序号	雾化气压/MPa	气流夹角 $\alpha/^\circ$	内部温度/K
4	3.0	30	300
5	3.5		
6	4.0		

3.4.1 对气流场速度的影响

图 3-8 为不同雾化气压的速度云图，图 3-9 为不同雾化气压下喷嘴口处最大气流速度变化图。从速度云图中可以看出，雾化气流在喷嘴出口处迅速膨胀，速度由喷嘴管内的 280 m/s 左右，增加到 400 m/s 以上，两股气流在对称轴线上相交碰撞，碰撞后的气流速度逐渐减小形成了漏斗形状的流场结构，漏斗状流场上端为速度滞点，滞点速度为 0。当雾化气压从 1.5 MPa 增加到 2.0 MPa 时，滞点下移，回流区气流速度减慢，气流场速度云图面积略微变大，雾化有效区域增大；当雾化气压从 2.0 MPa 增加到 2.5 MPa、2.5 MPa 增加到 3.0 MPa、3.0 MPa 增加到 3.5 MPa、3.5 MPa 增加到 4.0 MPa 时，气流场速度云图也具有类似的变化规律。从气流速度变化图 3-9 可以看出，随着雾化气压的增大，喷嘴口气流速度也是逐渐增大的，当雾化气压从 1.5 MPa 增加到 3.0 MPa 时，曲线的倾斜程度较大，气流速度从 418 m/s 增加到 563 m/s，平均增幅为 48.3 m/s；当雾化气压从 3.0 MPa 增加到 4.0 MPa 时，曲线的倾斜程度明显减小，气流速度从 563 m/s 增加到 586 m/s，平均增幅为 11.5 m/s，显著减小。这主要是因为雾化气压的增大与气流速度的增大不成正比，当雾化气压超过 3.0 MPa 时，过高的雾化气压不会使得气流速度明显提高，反而会使雾化区域气流的紊流程度增加^[82]，不利于细粉的制备，同时还会增加雾化气体的用量提高试验成本。

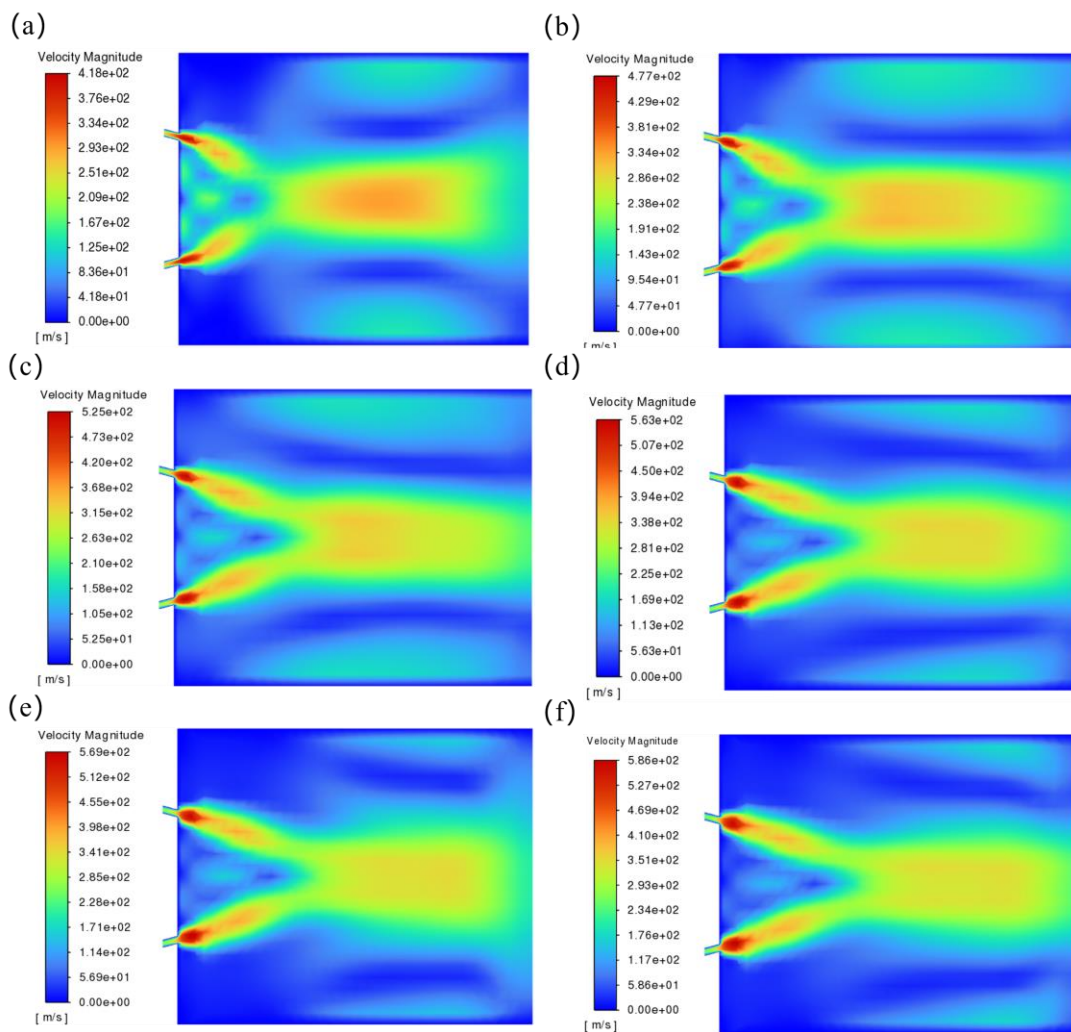


图 3-8 不同雾化气压的速度云图:

(a) 1.5 MPa; (b) 2.0 MPa; (c) 2.5 MPa; (d) 3.0 MPa; (e) 3.5 MPa; (f) 4.0 MPa

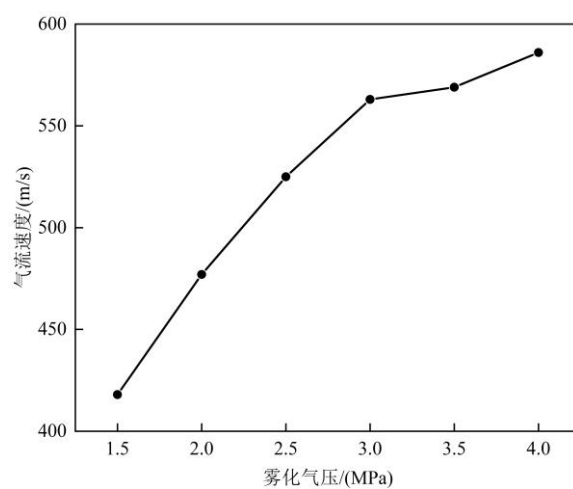


图 3-9 不同雾化气压下的最大气流速度图

3.4.2 对气流场温度的影响

图 3-10 为数值模拟不同雾化气压下气流场的温度云图，图 3-11 为不同雾化气压下的喷嘴口处最低气流温度变化图。从温度云图中可以看出，只有喷嘴口气流温度有较明显变化，随着雾化压力的增加，喷嘴口的气流温度逐渐下降，流场内的温度变化不大，在雾化压力最低为 1.5 MPa 时，温度云图轮廓不明显，增大雾化压力至 2.0 MPa、2.5 MPa、3.0 MPa、3.5 MPa、4.0 MPa 后，温度云图轮廓较为清晰。从最低气流温度变化图 3-11 可以看出，当雾化压力从 1.5 MPa 增加到 3.0 MPa 时，最低温度变化了 71 °C，平均变化幅度为 23.7 °C，此区间的曲线较陡，温度变化较快；当雾化压力从 3.0 MPa 增加到 4.0 MPa 时，最低温度变化了 13 °C，平均变化幅度为 6.5 °C，此区间曲线较平缓，此区间的曲线较平缓，温度变化较慢。雾化气压 3.0 MPa 是气流温度具有明显变化的临界压力。

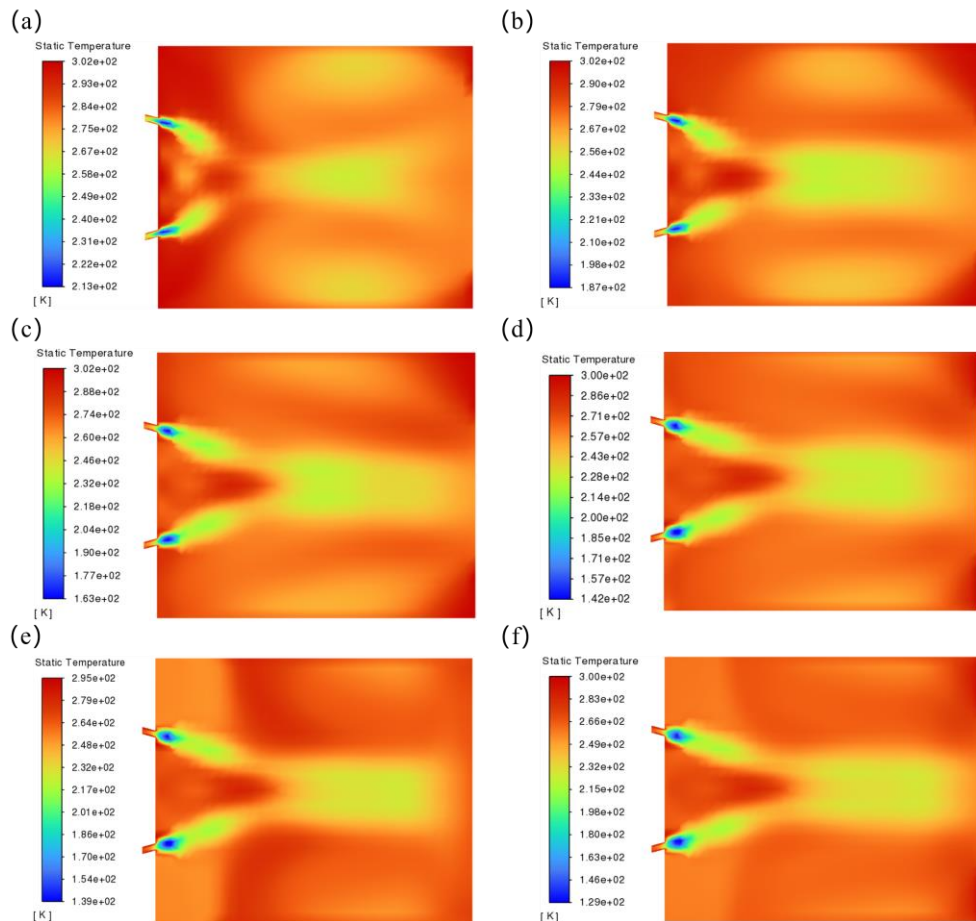


图 3-10 不同雾化气压的温度云图:

(a) 1.5 MPa; (b) 2.0 MPa; (c) 2.5 MPa; (d) 3.0 MPa; (e) 3.5 MPa; (f) 4.0 MPa

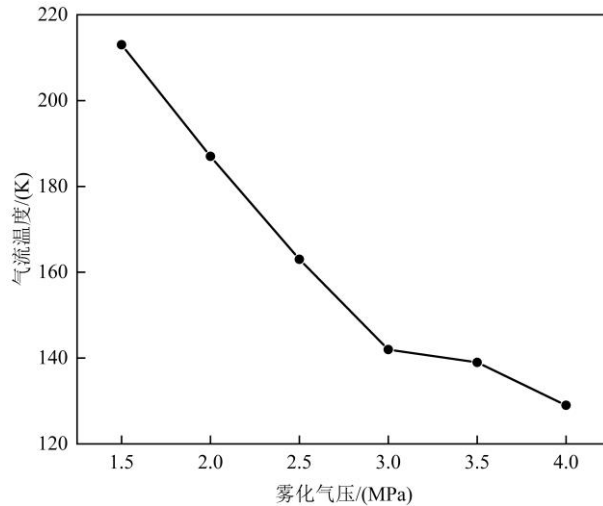


图 3-11 不同雾化气压下的最低气流温度图

3.4.3 对气流场马赫数的影响

图 3-12 为数值模拟不同雾化气压下气流场的马赫数云图，图 3-13 为不同雾化气压下的最大气流马赫数变化图。从图 3-12 可以看出，马赫数云图与速度云图、温度云图整体上较为相似，在雾化气压为 1.5 MPa 时，回流区距离喷嘴最近且马赫数最小，气流场的马赫数云图较为完整，这主要是较小的气压使得气流速度较低，发生碰撞程度并不剧烈；当雾化气压增加到 2.0 MPa、2.5 MPa、3.0 MPa、3.5 MPa、4.0 MPa 时，回流区逐渐远离喷嘴，气流场马赫数云图面积也逐渐变大。从最大气流马赫数变化图 3-13 可以看出，马赫数的变化规律也与速度的变化规律一致，随着雾化压力的增加，马赫数呈逐渐增大的趋势，当雾化气压从 1.5 MPa 增加到 3.0 MPa 时，曲线的倾斜程度较大，最大马赫数从 1.43 增加到 2.36，马赫数平均变化率为 0.31；当雾化气压从 3.0 MPa 增加到 4.0 MPa 时，曲线的倾斜程度显著减小，最大马赫数从 2.36 增加到 2.58，马赫数平均变化率为 0.11。马赫数的变化规律与气流速度的变化规律是相似的，而且 3.0 MPa 的雾化压力也是马赫数规律发生改变的临界值，这与前述内容所得结论是一致的。

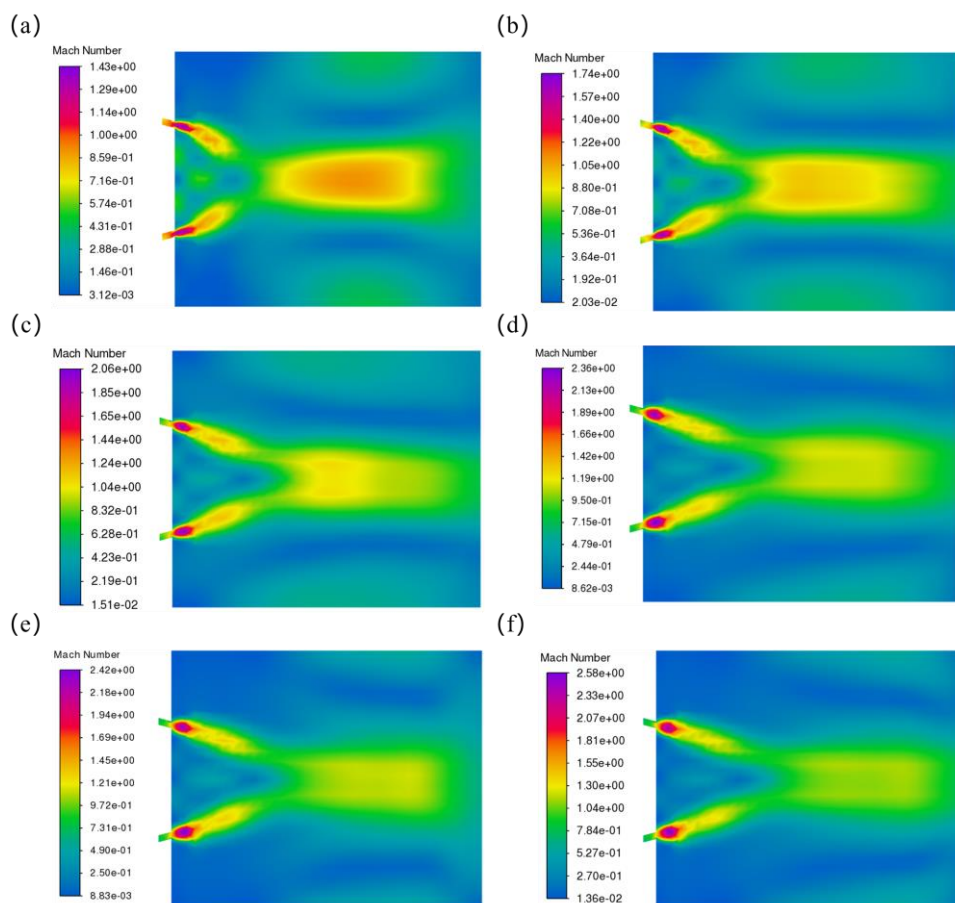


图 3-12 不同雾化气压的马赫数云图:

(a) 1.5 MPa; (b) 2.0 MPa; (c) 2.5 MPa; (d) 3.0 MPa; (e) 3.5 MPa; (f) 4.0 MPa

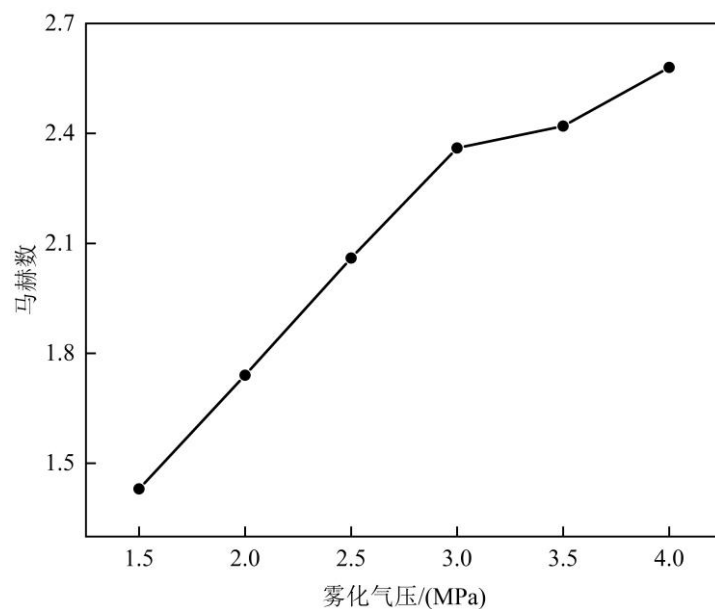


图 3-13 不同雾化气压下的最大气流马赫数图

由上述气流场速度、温度、马赫数云图分析可知,当雾化气压为 1.5 MPa 时,气流的最大速度为 418 m/s,此时气流动能最小,不利于金属液流的破碎;当雾

化压力增加到 2.0、2.5、3.0 MPa 时，气流速度变大，可以满足气雾化制粉要求；当雾化压力增加到 3.5 MPa、4.0 MPa 时，气流的最大速度分别为 569 m/s、586 m/s，但是由于雾化压力超过 3.0 MPa 后，气流速度的增幅较小，过高的雾化压力会增加试验成本，因此可以选择 2.0 MPa、2.5 MPa、3.0 MPa、3.5 MPa 作为雾化气压来进行后续雾化工艺参数的优化。

3.5 本章小结

本章使用“Ansys Fluent”数值模拟软件研究了不同雾化气流夹角、雾化气压对雾化过程回流区、雾化气流场结构的影响。研究结果如下：

(1) 雾化气流在喷嘴管道内形成压缩气流，在喷嘴口处膨胀加速后可达到超音速，气流之间不停的发生碰撞、在上下边界发生反射，以此规律曲折向雾化罐尾部前进，形成了漏斗状的气流场结构。由于气流的抽吸作用在喷嘴下方形成了回流区。

(2) 研究了不同气流夹角对气流场结构变化的影响。随着气流夹角的增大，雾化流场结构变得完整，回流区逐渐向喷嘴口靠近，这样可以增加了有效雾化区域的面积，当气流夹角为 30° 时，气流场速度云图面积最大、气流场温度较平稳、气流场马赫数最大，有利于细粉的制备。

(3) 研究了不同雾化气压对气流场结构变化的影响。随着雾化气压的增大，回流区气流速度减慢，气流场面积变大，雾化有效区域增大，有利于提高制粉效率；当雾化气压从 1.5 MPa 增加到 3.0 MPa 时，雾化气流的速度、温度、马赫数具有较大变化，继续增大气压后变化幅度较小，3.0 MPa 作为临界压力值具有重要参考价值。

(4) 从不同雾化气压对气流场结构的数值模拟结果来看，1.5 MPa 的雾化气压提供的气流速度最小，难以使得熔体的充分破碎；4.0 MPa 的雾化气压不能使气流速度的增加幅度继续提高，同时会增加试验成本。综合考虑选择 2.0 MPa、2.5 MPa、3.0 MPa、3.5 MPa 作为后续实际制备粉末的工艺参数。

第 4 章 真空气雾化法制备纯铜粉末的工艺研究

4.1 引言

真空气雾化制备金属粉末设备庞大、工艺参数众多，想要进行系统化研究非常困难，本研究通过阅读大量文献资料并结合设备可调控的工艺参数，选取了三种对粉末性能影响较大的工艺参数分别为：雾化压力、熔体温度、导流管直径。前一章内容已经采用数值模拟的方法分析了雾化气压对气流场变化规律，确定了气压的取值分别为：2.0 MPa、2.5 MPa、3.0 MPa、3.5 MPa；熔体温度指的是金属熔体从倒流管流入雾化罐时的温度，一般比金属的熔点要高出 100 °C 以上，金属铜的熔点为 1083 °C，所以本次熔体温度的取值分别为：1200 °C、1250 °C、1300 °C；导流管直径的选择是根据设备已有的配置，本次试验选取的直径分别为：4 mm、5 mm、6 mm。

4.2 雾化压力对纯铜粉末性能的影响

雾化压力的大小对气流速度有着直接关系，气压越大，气流动能就越大，熔体就会被破碎的越充分，所制备的粉末细粉率就会高，所以对不同气压参数的研究是必要的。本试验雾化压力工艺参数如表 4-1 所示。

表 4-1 雾化压力工艺参数

序号	雾化压力/MPa	熔体温度/°C	导流管直径/mm
1	2.0	1250	5
2	2.5		
3	3.0		
4	3.5		

4.2.1 对铜粉粒度的影响

在熔体温度为 1250 °C、导流管直径为 5 mm 时，研究了不同雾化压力对铜粉性能的影响。雾化压力对粉末粒度的影响如图 4-1 所示。由图 4-1 可以看出当雾化压力从 2.0 MPa 增大到 3.0 MPa，粒度区间分布曲线向左上方移动，峰值变

大, 粒度累计分布曲线向左上方移动, 中位径 D_{50} 从 $72.32\ \mu\text{m}$ 减小到 $38.85\ \mu\text{m}$, 粒度范围在 $0-53\ \mu\text{m}$ 的粉末收得率上升, $53-150\ \mu\text{m}$ 的粉末收得率下降。继续增大雾化压力至 3.5MPa , 粒度区间分布曲线向右下方移动, 峰值变小, 粒度累计分布曲线向右下方移, 粉末中位径 D_{50} 从 $38.85\ \mu\text{m}$ 增大到 $45.78\ \mu\text{m}$, 粒度范围在 $15-53\ \mu\text{m}$ 的粉末收得率下降, 其余均上升。

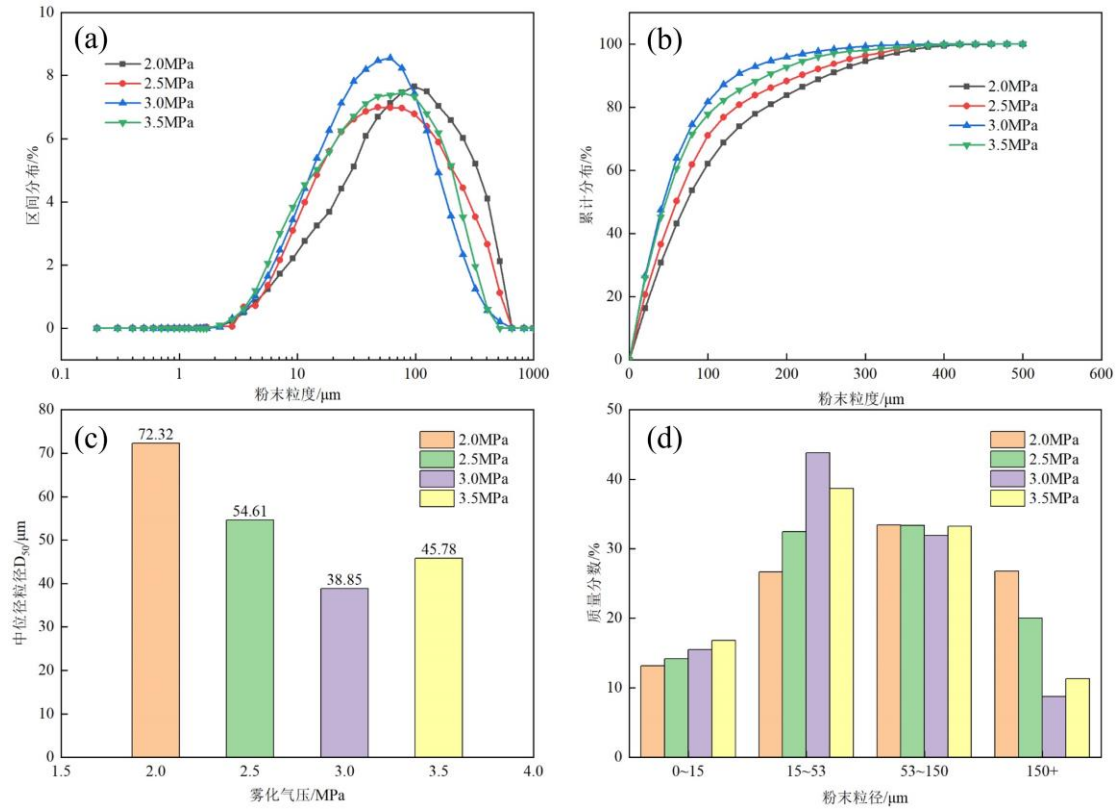


图 4-1 不同雾化压力对铜粉粒度的影响: (a) 粉末粒度区间分布曲线; (b) 粉末粒度累计分布曲线; (c) 粉末中位径 D_{50} ; (d) 粉末各粒度段收得率

气雾化制备粉末是利用高速气流击碎金属液流, 高速气流是金属熔体破碎的动力源, 雾化压力在一定范围内增大会使气流速度增大, 气流速度的增大会使气流动能增大, 根据气体动力学可知喷嘴处的气体速度可用公式(4-1)计算, 气流动能可用公式(4-2)计算^[45]。

$$v = \sqrt{\frac{2gK}{K-1}RT \left[1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{K-1}{K}} \right]} \quad (4-1)$$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4-2)$$

式中 g 为重力加速度, R 为气体常数, K 为压容比常数取 1.4, T 为气体温度, P_1 为雾化罐内气压取 0.1 MPa, P_2 为试验所设定的雾化气体压力, v 为气流速度, E_k 为气流动能。气流刚才喷嘴射出时, 假使 T 值不变, 代入各字母, 公式 (4-1) 可化简为公式 (4-3):

$$v = \sqrt{k(1 - P_2^{-0.29})} \quad (4-3)$$

由公式 (4-3) 可以看出, 气流速度随着雾化压力的增大而增大, 直到气流速度增加到某一临界值后, 继续增大气压, 气流速度会变为常数不会发生变化。当雾化压力从 2.0 MPa 增大到 3.0 MPa 时, 气流速度增大、动能增大, 气体和金属液流质量比增大, 对液柱的冲击力增强形成较多液膜, 液膜不断分裂出液带, 液带被气流破碎成液滴, 较大的动能破碎出更小的液滴, 这些小液滴凝固后得到较小粒径粉末, 所以中位径粒径减小。当雾化压力增大到 3.5 MPa 时, 雾化压力的增大速度与气流速度的增大不成正比例关系, 气流速度不会继续增大, 同时由气体动力学原理可知, 随着雾化压力的增大会导致导液管附近气体负压增大, 整个雾化室内的气流和金属液滴颗粒的紊乱程度增加, 小液滴颗粒会受到导液管出口负压的抽吸作用向上运动, 这些小液滴在运动过程中与其他的小液滴结合在一起就会导致粉末变粗, 所以中位径粒径增大^[83]。总之, 较小的雾化压力会得到大粒径粉末, 较大的雾化压力不会使得粉末粒径继续减小, 反而会导致小粒径粉末团聚、不规则粉末增多等现象, 同时也会增加生产成本, 合适的雾化压力是制备小粒径粉末的关键。

4.2.2 对铜粉工艺性能的影响

不同雾化压力下粉末的工艺性能如图 4-2 所示。从图中可以看出, 随着雾化压力的增大, 粉末流动性先减小后增大。当雾化压力为 3.0 MPa 时, 流动性在数值上最小, 此时粉末的流动性最好。继续增大雾化压力, 粉末流动性变差, 这是因为雾化压力过大时, 较大的气流会造成严重的紊流现象, 小液滴受到气流作用与其他液滴碰撞粘结导致粉末变粗, 使粉末流动性变差。随着雾化压力的增大, 粉末松装密度和振实密度都先增大后减小。雾化压力为 2.0 MPa 时, 气流动能最低, 不能使得金属液流破碎成更小的液滴, 制备出的粉末粒度较大, 导致颗粒堆积时空隙较多, 粉末密度最小; 提高雾化压力至 3.0 MPa 时, 气流动能达到最大,

对金属液流破碎更充分，粉末粒度最低，粉末颗粒堆积时空隙最少，此时的粉末松装密度和振实密度最高；继续提高雾化压力至 3.5 MPa 时，粉末密度降低，这是因为在此压力制备的粉末存在卫星粉和不规则粉末，在粉末颗粒堆积时也会存在较多空隙，所以粉末的松装密度和振实密度会有所降低。

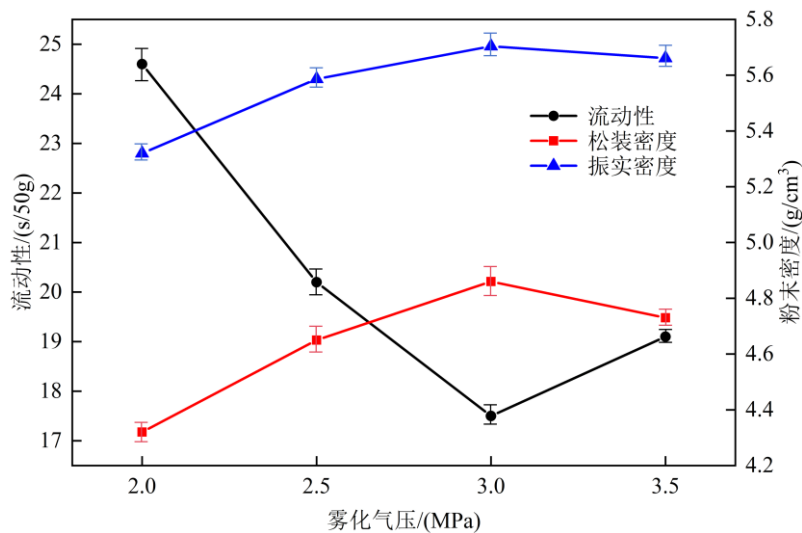


图 4-2 不同雾化压力下粉末的工艺性能图

4.2.3 对铜粉微观形貌的影响

不同雾化压力下粉末的微观形貌如图 4-3 所示。由图 4-3 可知，四种雾化压力制备的粉末颗粒表面都较光滑，具有较高球形度，少数粉末出现粘结。随着雾化压力从 2.0 MPa 增加到 3.0 MPa，粉末粒径逐渐减小球形粉增加，粉末颗粒均匀性提高，这是因为雾化压力增加，雾化气流动能增加，金属液流被破碎的效果更好，小粒径液滴增多，较小粒径的液滴球化时间短，更容易形成球形粉末。当雾化压力从 3.0 MPa 增加到 3.5 MPa 时，粉末粒径增大，一些小颗粒粉末附着粘结在大颗粒粉末表面，这是因为继续增大雾化压力，被破碎后的小液滴具有较大动能，这些已凝固的小液滴颗粒又受到雾化区域紊流现象的影响，与其他大颗粒碰撞粘结在大颗粒表面形成卫星粉，与其他小颗粒相互碰撞粘结形成粘结状态粉末^[84]。综合考虑最佳雾化压力为 3.0 MPa。

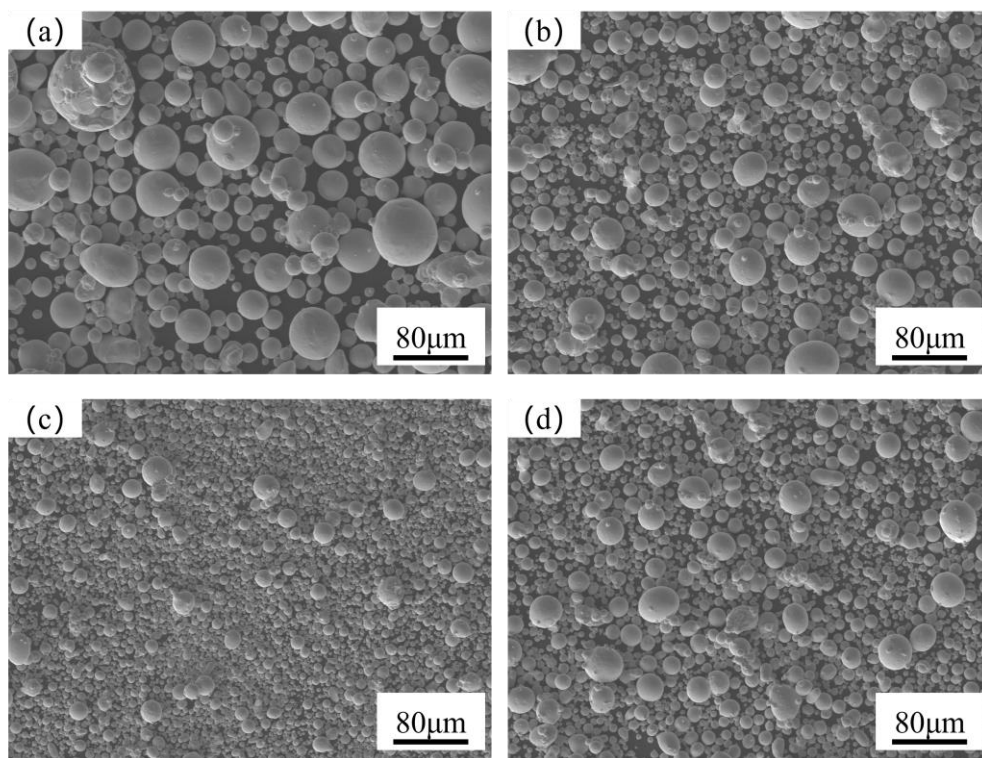


图 4-3 不同雾化压力下粉末的形貌图: (a) 2.0 MPa; (b) 2.5 MPa; (c) 3.0 MPa; (d) 3.5 MPa

4.3 熔体温度对纯铜粉末性能的影响

金属熔体的温度对粉末形貌和粒度都有重要影响,在雾化过程中熔体温度越高,熔体的粘度就越低,就越容易被气流破碎成小液滴,同时较高的熔体温度会增加熔融金属液滴凝固时间,液滴在凝固前有足够的时间球化,提高了粉末球形率。本次试验熔体温度工艺参数如表 4-2 所示。

表 4-2 熔体温度工艺参数

序号	熔体温度/℃	雾化压力/MPa	导流管直径/mm
1	1200	3.0	5
2	1250		
3	1300		

4.3.1 对铜粉粒度的影响

在雾化压力为 3.0 MPa、导流管直径为 5 mm 时,研究不同熔体温度对铜粉粒度的影响。熔体温度对粉末粒度的影响如图 4-4 所示。由图 4-4 可以看出当熔体温度从 1200 °C 升高到 1250 °C,粒度区间分布曲线向左上方移动,峰值变大,

粒度累计分布曲线向左上方移动,粉末中位径 D_{50} 从 $64.27\ \mu\text{m}$ 减小到 $38.85\ \mu\text{m}$, 粒度范围在 $0-53\ \mu\text{m}$ 的粉末收得率提高, $53-150+\ \mu\text{m}$ 的粉末收得率下降;当熔体温度从 1250°C 升高到 1300°C , 粒度区间分布曲线向右移动, 峰值变化不明显, 粒度累计分布曲线向右移动, 粉末中位径 D_{50} 从 $38.85\ \mu\text{m}$ 增大到 $50.94\ \mu\text{m}$, 粒度范围在 $15-53\ \mu\text{m}$ 的粉末收得率下降, 其余均上升。

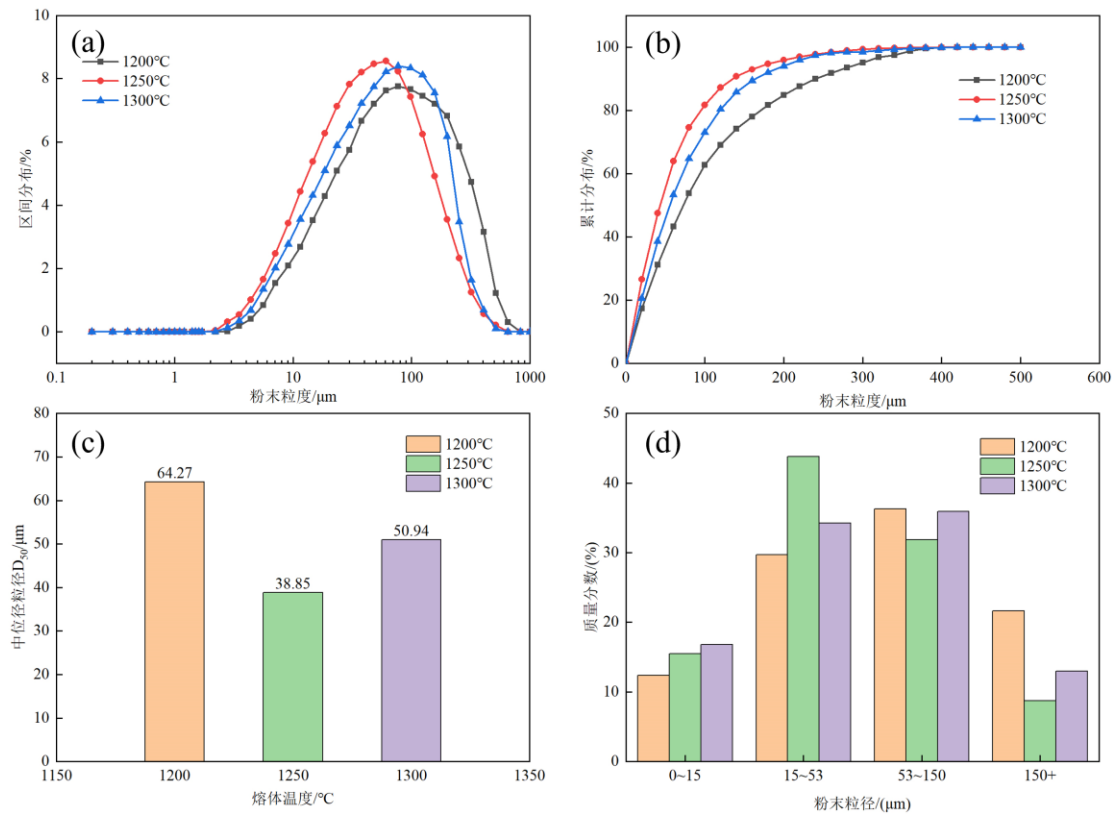


图 4-4 不同熔体温度对粉末粒度的影响: (a) 粉末粒度区间分布曲线; (b) 粉末粒度累计分布曲线; (c) 粉末中位径 D_{50} ; (d) 粉末各粒度段收得率

熔体温度主要影响金属液流的粘度,随着温度的升高金属液流粘度减小。金属液流的破碎程度不仅取决于雾化气压的大小,也与金属熔体维持当前状态的内力有关,这种内力就是金属溶体的粘度,粘度越低,熔体流动性越好,就越有利于被雾化气流破碎。当熔体温度从 1200°C 升高到 1250°C 时,熔体粘度降低被气流充分破碎,粉末中位径粒径减小;而当熔体温度从 1250°C 升高到 1300°C 时,金属液流粘度继续降低,流动性变好,金属液流更容易被破碎,粉末粒度理论上应该继续减小,但是试验中的粉末粒径增大,还出现了较多卫星粉。分析原因是因为熔体温度增大,液滴在高温状态下需要较长时间冷却凝固,粒径较小的液滴先凝固成粉末,这些粉末颗粒容易和一些处于凝固过程中的液滴碰撞粘结,导致

粉末粒径增大；还有部分未凝固的小液滴在下落过程中会与大粒径粉末结合，附着在大颗粒表面形成卫星粉，所以粉末中位径粒径增大。

4.3.2 对铜粉工艺性能的影响

不同熔体温度下粉末的工艺性能如图 4-5 所示。从图中可以看出在随着温度的升高，粉末流动性先减小后增大。当温度在 1200 °C 时粉末的流动性最差，这主要是因为熔体温度过低，金属液滴还没来得及完全球化，就已经凝固成粉末，粉末的球形度最低导致了流动性最差；当温度在 1250 °C 时粉末流动性最好，粉末凝固时间增长，金属液滴有足够时间球化，粉末的球形度较高，粉末流动性变好；当温度在 1300 °C 时粉末流动性变差，虽然提高了金属液滴凝固时间，粉末球形度本应增加，但是先凝固的小粒径粉末会与其他半凝固状态的大粒径粉末碰撞粘结成卫星粉，导致粉末流动性变差。

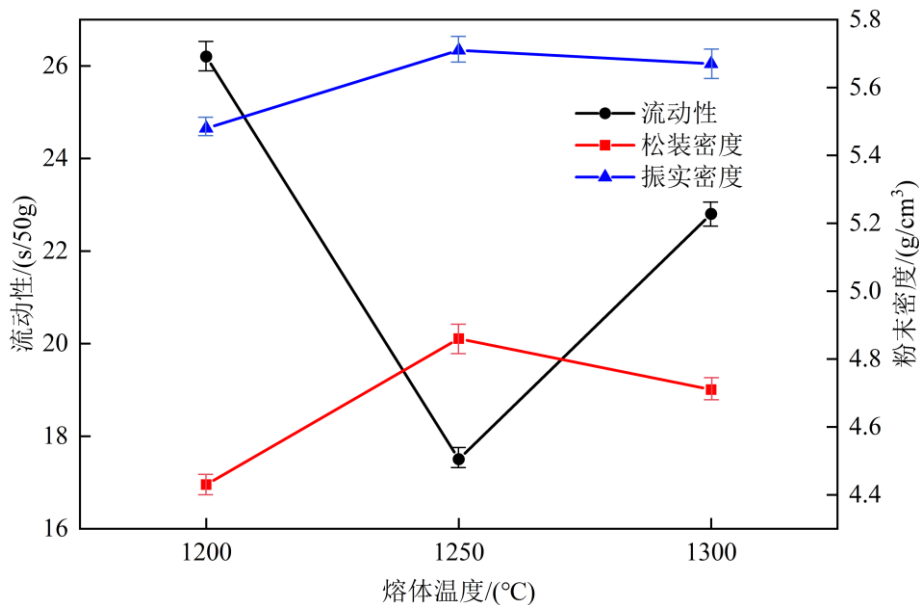


图 4-5 不同熔体温度下粉末的工艺性能图

随着温度的升高，粉末松装密度和振实密度具有同样的趋势，都为先增大后减小。这主要是因为和粉末的粒度大小相关，当温度在 1200 °C 时，粉末粒度最大，粉末在堆积时，大颗粒之间存在大量小空隙，这就导致粉末的密度偏低；继续升高熔体温度，粉末的粒度先变小再变大，所以粉末在堆积时，颗粒之间的空隙先变少再变多，粉末的松装密度和振实密度先增大后减小。

4.3.3 对铜粉微观形貌的影响

不同熔体温度下粉末微观形貌如图 4-6 所示，可以看出三种熔体温度下粉末球形度较高，小部分粉末颗粒出现团聚、包覆等现象。当熔体温度从 1200℃升高到 1250℃时，金属液的表面张力受到影响，在熔体温度范围内铜液的表面张力随温度升高而升高。粉末的形成包括金属熔体的破碎和金属液滴的冷却凝固两个阶段，其中液滴在冷却凝固过程中会受到表面张力影响而球化，液滴的球化时间决定粉末的形貌，液滴的凝固时间和球化时间如公式(4-4)、(4-5)所示^[70]。

$$T_{sol} = \frac{d\rho_m}{6h} \left[C_p \ln \left(\frac{T_1 - T_g}{T_m - T_g} \right) + \frac{H}{T_m - T_g} \right] \quad (4-4)$$

$$T_{shp} = \frac{3\pi^2\mu}{4V\sigma} (R^2 - r^2) \quad (4-5)$$

式(4-4)中 d 是金属液滴直径， ρ_m 是液流的密度， h 是导热系数， C_p 是合金比热容， T_1 、 T_m 、 T_g 分别是熔体温度、熔体凝固温度、雾化气体温度， H 是焓变。式(4-5)中 μ 为熔体粘度， V 是液滴体积， σ 是表面张力， R 是液滴半径， r 是液滴球化后的半径。在雾化压力不变的条件下，熔体温度升高时，铜液的粘度降低、表面张力升高，当球化时间小于凝固时间，液滴在凝固前就已经充分球化，粉末的球形率提高；当球化时间大于凝固时间，液滴在球化过程中凝固，就会出现棒球状、哑铃状等不规则粉末导致球形率降低。所以当熔体温度升高至 1250℃时，不规则粉末数量减少，球形粉末数量增加，继续增加熔体温度至 1300℃时，出现了大颗粒粉末并且伴随着卫星粉，这是因为金属溶体的凝固时间提高，小液滴相对于大液滴有更短的凝固时间，已经球化的小液滴会与其他液滴碰撞结合形成不规则粉末。过高的温度会导致粉末质量变差，还会对雾化设备造成一定危害，综合考虑最佳雾化温度为 1250℃。

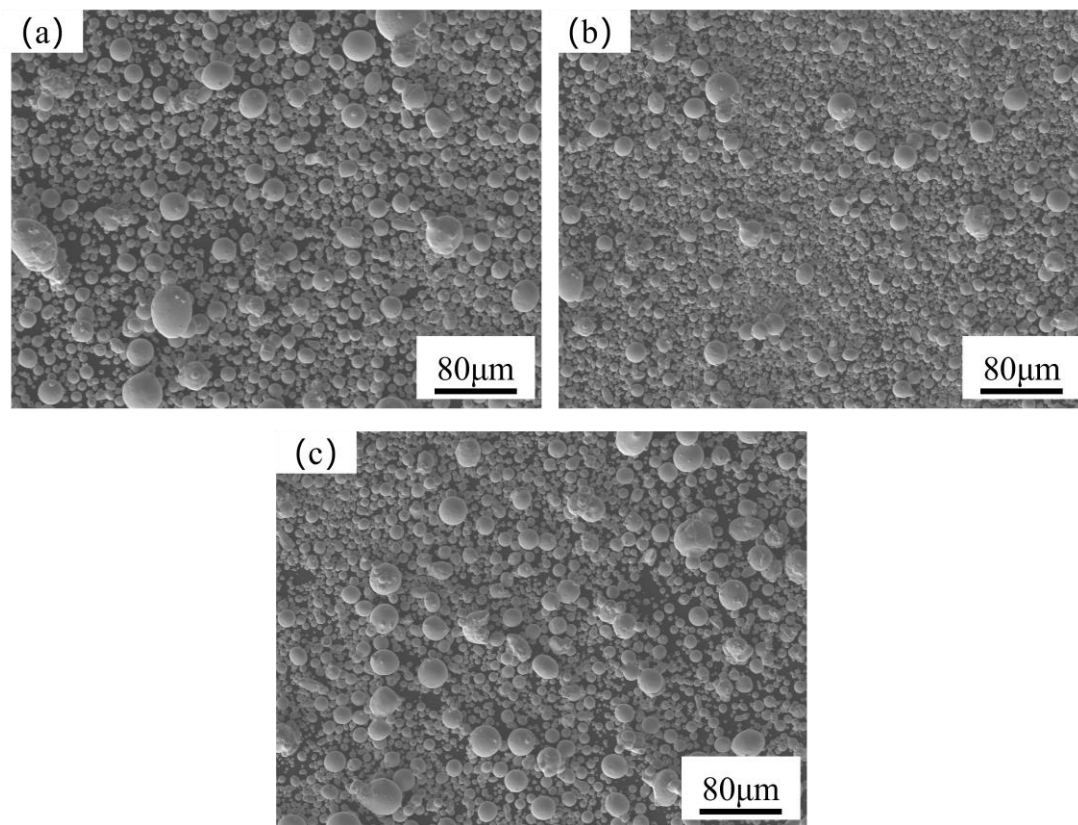


图 4-6 不同熔体温度下粉末的形貌图：(a) 1200 °C；(b) 1250 °C；(c) 1300 °C

4.4 导流管直径对纯铜粉末性能的影响

导流管作为重要的雾化设备零部件，对于雾化过程能稳定顺利进行有重要关系，它的直径决定着金属熔体的流量大小，较大的熔体流量不易被气流破碎，较小的熔体流量易被气流破碎成细小液滴，但是会使雾化时间增加，降低雾化效率，只有选择合适的导流管直径才会使雾化过程能高效稳定进行。本次试验结合已有设备，确定导流管直径参数如表 4-3 所示。

表 4-3 导流管直径工艺参数

序号	导流管直径/mm	雾化压力/MPa	熔体温度/°C
1	4	3.0	1250
2	5		
3	6		

4.4.1 对铜粉粒度的影响

在雾化压力为 3.0 MPa、熔体温度为 1250 °C 时，研究了不同导流管直径对铜粉粒度的影响。不同导流管直径对粉末粒度的影响如图 4-7 所示。由图 4-7 可以看出当导流管直径从 4 mm 增大到 5 mm，粒度区间分布曲线向右上方移动，峰值变大，粒度累计分布曲线向右下方移动，粉末中位径 D_{50} 从 28.43 μm 增加到 38.85 μm ，粒度范围小于 15 μm 的粉末收得率下降，15-150 μm 的粉末收得率上升，150+ μm 的粉末收得率变化不明显；当导流管直径从 5 mm 增大到 6 mm，粒度区间分布曲线向右下方移动，峰值变小，粒度累计分布曲线向右移动，粉末中位径 D_{50} 从 38.85 μm 增大到 57.26 μm ，粒度范围在 15-150 μm 的粉末收得率下降，其余均上升。

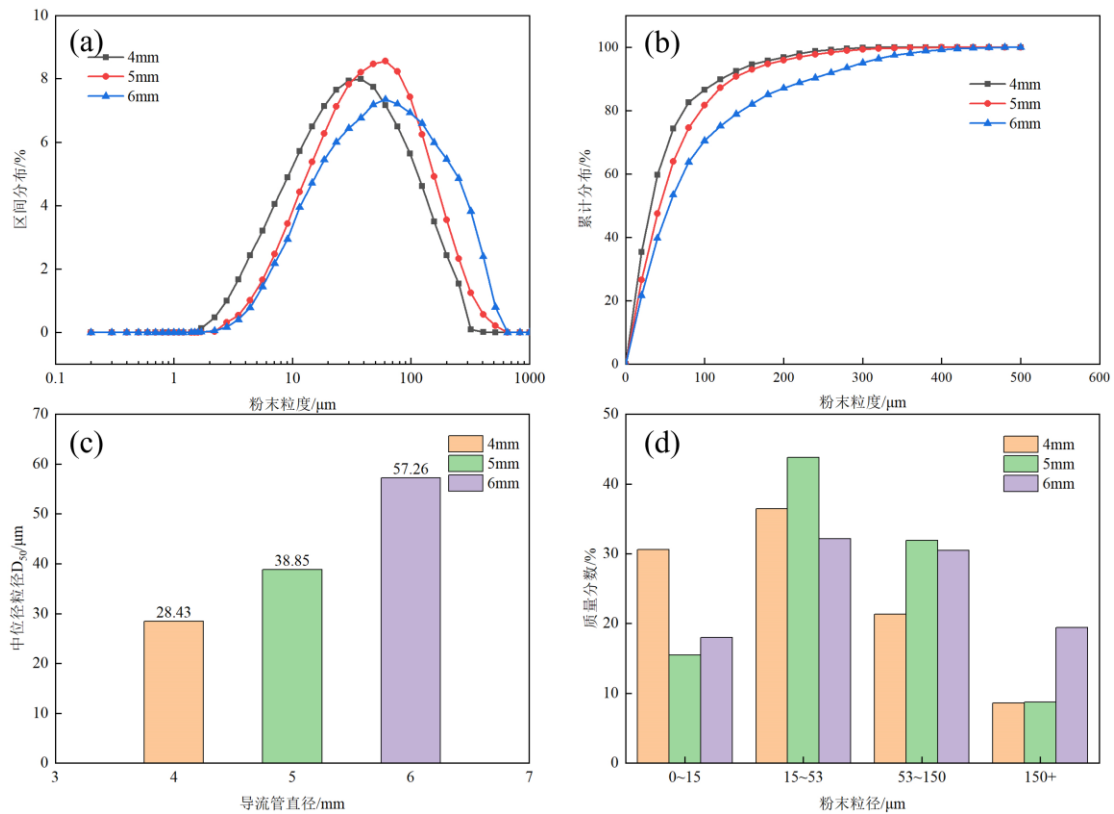


图 4-7 不同导流管直径对粉末粒度的影响：(a) 粉末粒度区间分布曲线；(b) 粉末粒度累计分布曲线；(c) 粉末中位径 D_{50} ；(d) 粉末各粒度段收得率

导液管直径主要影响金属液柱直径，较小的导液管直径会导致单位时间内流出的金属熔体流量减少，金属液流受到雾化气流的充分破碎，虽然细粉率提高，但是雾化效率降低，不利于生产要求，甚至可能因为金属熔体流量过小，随着温度的流失造成导液管堵塞的现象。适当的增大导液管直径可以提高雾化效率，当

导液管直径从 4 mm 增大到 5 mm 时, 单位时间内流出的熔融金属增多, 气流和金属液流质量比减小, 金属液流难以被气流充分破碎成小液滴, 这就会导致粉末中位径 D_{50} 减小, 0-15 μm 细粉收得率降低。继续增大导液管直径至 6 mm 时, 单位时间内流出的金属熔体流量继续增多, 气液质量比继续减小, 雾化气流更加难以对金属液流充分破碎, 导致粗粉率继续提高, 中位径 D_{50} 继续增大, 粒度范围大于 150 μm 粉末收得率显著上升。

4.4.2 对铜粉工艺性能的影响

不同导流管直径下粉末的工艺性能如图 4-8 所示。从图中可以看出, 随着导流管直径的增加, 粉末流动性先减小后增加。当导流管直径为 4 mm 时, 金属流量最小, 能被气流充分破碎, 粉末粒度最小, 但是过小粒径粉末会发生团聚现象, 在流动性测试时会降低粉末流动性; 当导流管直径为 5 mm 时, 粉末粒度有所提高, 粉末团聚现象消失, 所以粉末流动性变好; 当导流管直径为 6 mm 时, 粉末粒度继续提高, 流动性变差。

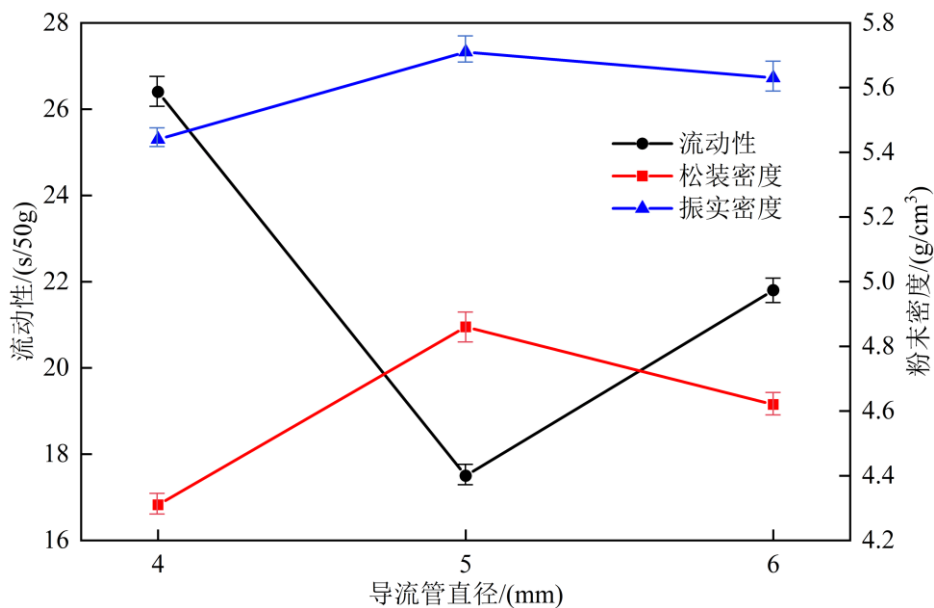


图 4-8 不同导流管直径下粉末的工艺性能图

随着导流管直径的增加, 粉末松装密度和振实密度的曲线趋势都为先增大后减小。这主要和粉末粒度相关, 导流管直径为 4 mm 时, 粉末粒度最小, 但是小粒径粉末团聚成大粒径粉末, 粉末在堆积时出现了较大的空隙, 导致粉末密度最低; 导流管直径为 5 mm 时, 粉末粒度增大, 团聚现象消失, 粉末密度增大; 导流管直径为 6 mm 时, 粉末粒度增大, 导致松装密度和振实密度降低。

4.4.3 对铜粉微观形貌的影响

如图 4-9 所示为导液管直径分别为 4 mm、5 mm、6 mm 时制备的纯铜粉末微观形貌，可以看出三种粉末都具有较高的球形度，粒度一致性较好，不规则、大颗粒粉末较少。当导液管直径为 4 mm 时，粉末粒径小球形度高，这是因为此时的金属流量小，液流被充分破碎成小液滴球化成粉末；当导液管直径增加到 5 mm 时，金属液流量变大，单位体积金属液受到的冲击力减小，被破碎后的小液滴半径增大导致粉末粒径增大；当导液管直径继续增加到 6 mm 时，金属流量继续变大，一方面会导致单位体积金属液受到的冲击力继续减小，粉末粒径变大，另一方面可能会导致雾化不充分，粉末收得率降低。综合考虑最佳导流管直径为 5 mm。

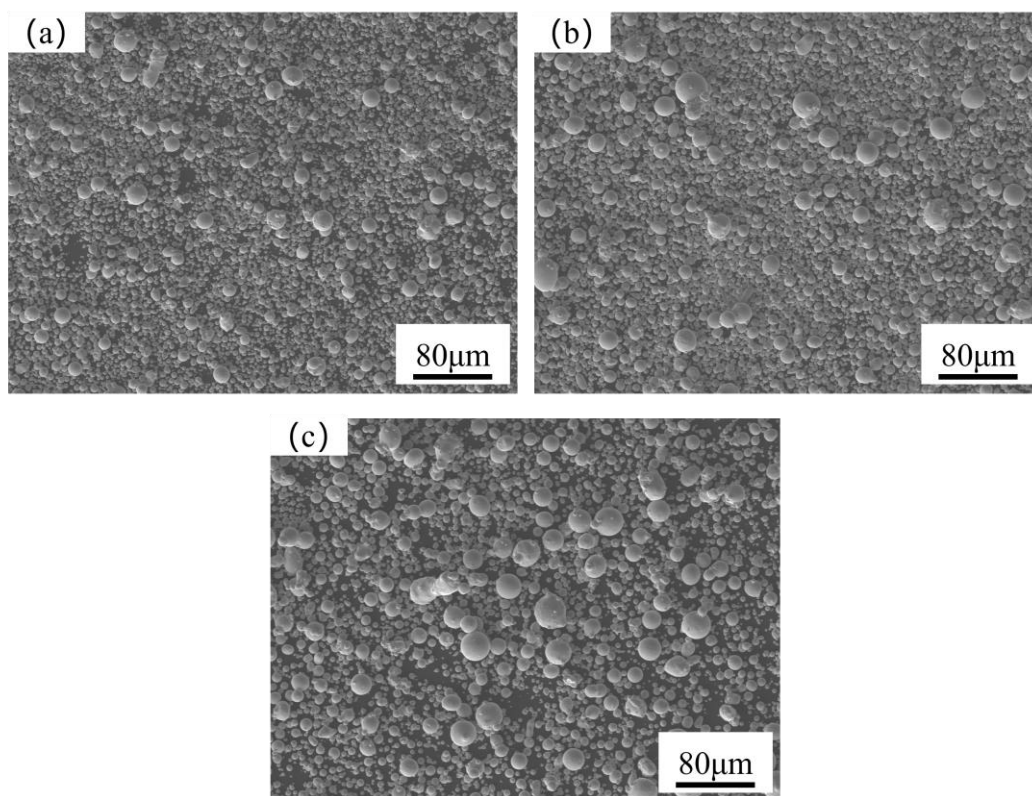


图 4-9 不同导流管直径下粉末的形貌图：(a) 4 mm；(b) 5 mm；(c) 6 mm

4.5 本章小结

本章使用真空气雾化设备制备了纯铜粉末，研究了雾化过程中不同雾化压力、熔体温度、导流管直径对铜粉性能的影响，分析讨论了各参数对粉末粒度、工艺性能、微观形貌改变的原因，研究结果如下：

(1) 研究了不同雾化压力对铜粉性能的影响。随着雾化压力的增大, 气流速度逐渐增大, 气液质量比提高, 金属熔体被破碎的程度增加, 粉末粒度降低。当雾化压力为 3.0 MPa 时, 气流速度达到最大临界速度, 粉末中位径粒径 D_{50} 最小继续增大雾化压力, 气流速度不会增加, 雾化过程中的气体回流现象加重, 粉末中位径粒径 D_{50} 反而变大。

(2) 研究了不同熔体温度对铜粉性能的影响。随着熔体温度的升高, 一方面金属液流的粘度降低更容易被破碎, 所制备的粉末细分率提高, 另一方面金属液流的凝固时间增长, 球形粉末占比提高。在熔体温度为 1250 °C 时, 粉末形貌规则、球形度最高、流动性好, 继续增大熔体温度后, 出现了卫星粉等不规则粉末。

(3) 研究了不同导流管直径对铜粉性能的影响。随着导流管直径的增加, 金属流量逐渐增大, 气流对熔体的破碎变得困难, 粗粉率上升。在导流管直径为 4 mm 时, 粉末的平均粒度最小, 但是在雾化过程中会出现导流管堵塞的现象, 造成雾化中断; 当倒流管直径增加到 5 mm 时, 雾化过程高效稳定, 所制备的粉末也具有低粒度、高流动性等优点。

(4) 本研究成功优化了雾化工艺参数, 所得的最佳工艺参数为: 雾化压力 3.0 MPa, 熔体温度 1250 °C, 导流管直径 5 mm, 在此条件下制备的粉末中位径粒径 D_{50} 为 38.85 μm , 符合 3D 打印粒径(15-150 μm)要求的粉末收得率高达 75.77%, 表面形貌光滑, 球形度高, 流动性好, 只存在极少量卫星粉、空心粉等不规则粉末。

第 5 章 优化工艺制备的纯铜粉末性能分析

5.1 引言

真空气雾化是通过高速气流破碎金属熔体成液滴，液滴在非平衡状态下快速冷却凝固成粉末，粉末的粒度、工艺性能、冷却速度、氧含量、形貌、组织之间均存在密切联系。本章是在前文参数优化基础上，选择最优工艺参数制备的铜粉进行性能分析。

5.2 粉末 XRD 及氧、氮含量分析

对最优工艺参数制备的纯铜粉末进行 XRD 分析，并与标准 PDF 卡片#85-1326 对照，如图 5-1 所示。从图中可以看出本试验制备铜粉的 XRD 衍射峰与标准 PDF 卡片的四个衍射峰角度、强度均一致，证明了铜粉纯度很高。

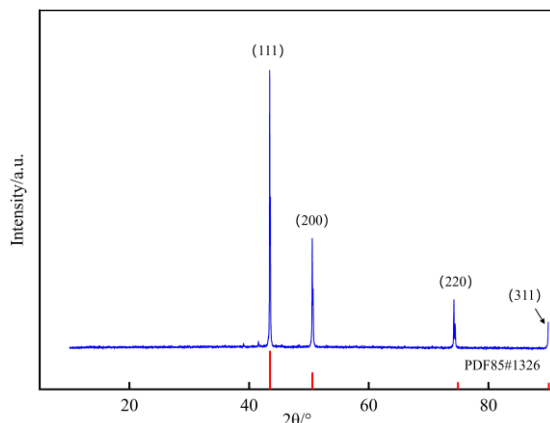


图 5-1 粉末 XRD 图

使用氧氮分析仪对最佳工艺参数下制备的铜粉进行氧、氮元素检测，检测出氧含量为 400 PPM，氮含量为 80 PPM，氧、氮比为 5:1。氧含量的高低对以铜粉为基本原材料的 3D 打印成型件性能有较大影响，活泼的氧元素容易与金属材料发生反应形成氧化物，使金属构件的性能受到影响，如使致密度减小，降低导电性、导热率等。粉末中的氧元素主要有三个来源：一是试验原材料纯度达不到要求，含有过量的杂质元素如氧元素，这会增加粉末的氧含量；二是熔炼原材料前真空室未能抽真空，残余空气中的氧气会吸附在熔融金属液表面，增加了金属液

氧含量；三是熔炼使用的坩埚、中间包所含有得氧化钙、氧化镁在高温下分解出氧元素，也在一定程度上增加粉末的了氧含量。为了进一步检测粉末的氧、氮含量，采用 EDS 点扫对粉末进行成分分析,如图 5-2 所示，其中图(a)为粉末 SEM 形貌，A 点为 EDS 点扫位置，图(b)为 EDS 点扫结果。从图(b)可以看出，粉末中主要成分为 Cu 元素，还有微量 O 元素和 N 元素，氧、氮比为 6:1，这是因为在测试前粉末可能会吸附空气中的氧气、水蒸气，导致微量元素的含量会发生变化，使得氧、氮的比例发生了变化。

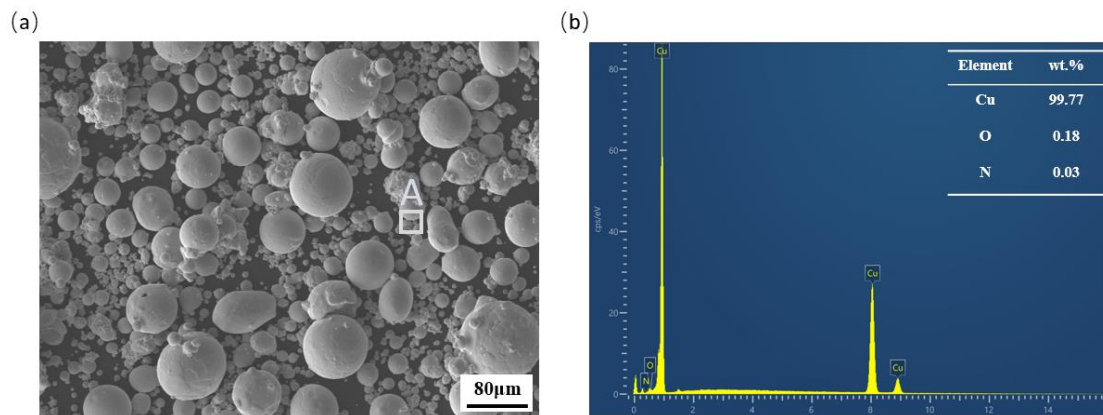


图 5-2 粉末 EDS 分析：（a）粉末 SEM 形貌；（b）EDS 点扫结果

5.3 不同粒度段铜粉性能分析

通过工艺参数的优化，选择了最优工艺参数（雾化压力为 3.0 MPa，雾化温度为 1250 °C，导流管直径为 5 mm）制备的铜粉，通过多功能粉体检验筛经过 800 目、270 目和 100 目筛网分离出小于 15 μm、15-53 μm、53-150 μm、大于 150 μm 的铜粉，再利用霍尔流速计、松装密度仪、振实密度仪、激光粒度分布仪、氧氮分析仪、扫描电镜分别对粉末工艺性能、粉末粒度、氧含量检测、微观形貌、表面组织测试与表征。

5.3.1 工艺性能及粒度分布分析

图 5-3 为不同粒度段粉末工艺性能。从图 5-3 可以看出，随着粉末粒度的增加，粉末流动性曲线呈现先减小后增大的趋势，这主要是因为粒径过小的粉末之间会发生粘结团聚现象，这些粉末团聚成块状，导致粉末在流动性测试时需要通过敲击设备使得粉末顺利流出，造成了粉末完全流出的时间变长，粉末流动性在数值上偏大。当粉末粒度范围在 15-53 μm 时，流动性数值上最小为 17.4 s/50g，

可以满足铺粉式 3D 打印粉要求；当粉末粒度范围在 53-150 μm 时，流动性数值上次之为 18.3 s/50g，可以满足送粉式 3D 打印用粉要求，两种粒度段粉末都具有较高的流动性。

铜粉的松装密度和振实密度曲线具有相似的趋势，都随粉末粒度的增大表现出先增大后减小的趋势，小粒径的粉末由于其比表面积大，易粘结抱团成大粒径粉末，在粉末松装密度和振实密度测试时，其测试结果偏低，当粉末粒径范围增大到 15-53 μm 时，测试结果最大，这与粉末的粒度、球形度有密切关系，继续增大粉末的粒径范围，测试结果持续减小，这主要是因为颗粒的粒径变大，粉末在堆垛时，颗粒与颗粒之间会有间隙，这些间隙不能被填充，就会造成测试结果偏低^[85]。整体看来，粒度范围在 15-53 μm 和 53-150 μm 的粉末的工艺性能均能满足 3D 打印用粉要求。

不同粒度段粉末粒度分布曲线如图 5-4 所示，从图中可以看出各粒度段粉末区间分布都呈单峰正态分布，具有良好的粒度分布。取适量各粒度段的粉末，为后续测试做好铺垫。

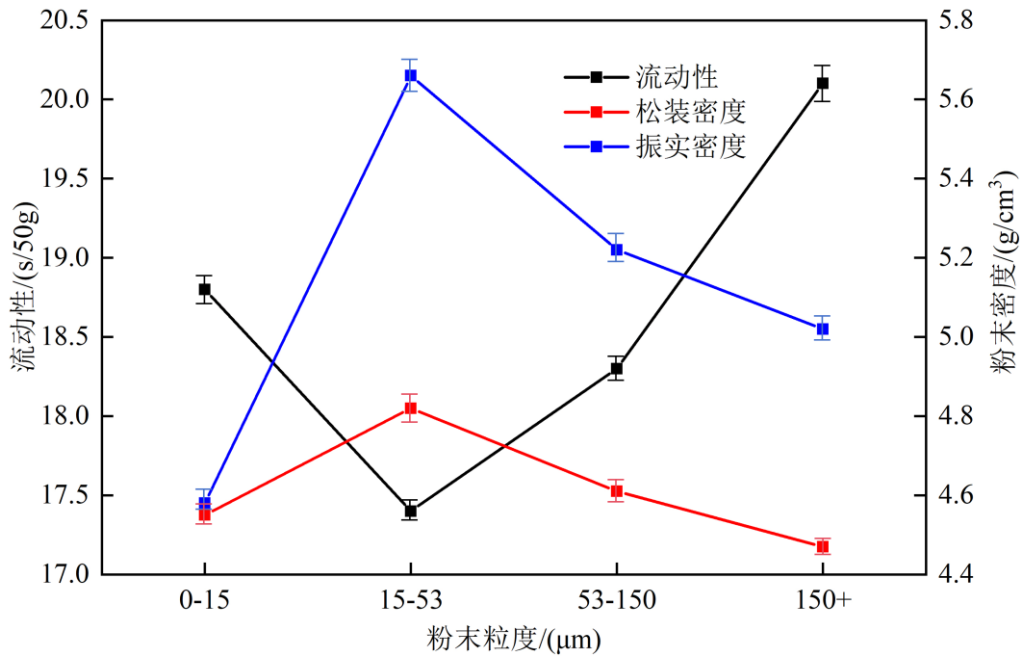


图 5-3 不同粒度段粉末工艺性能图

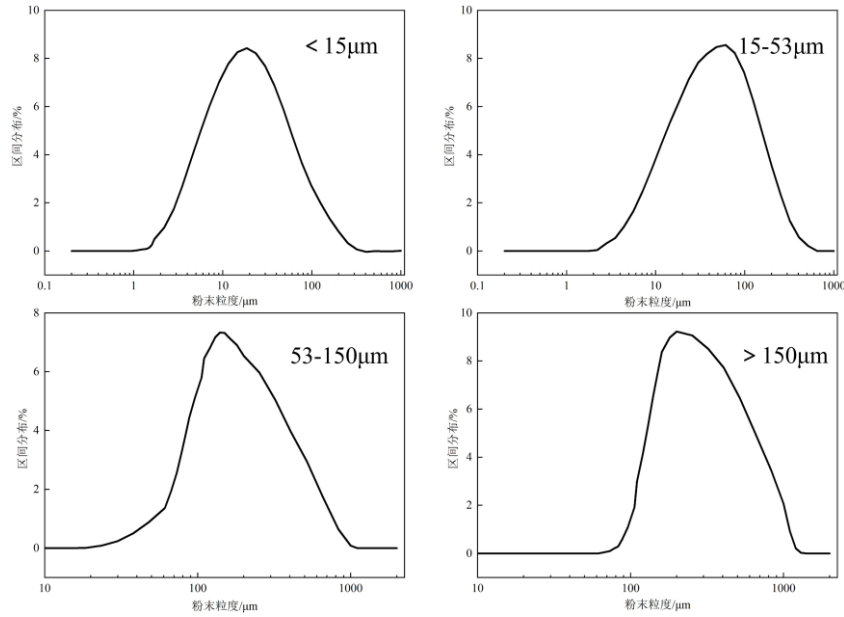


图 5-4 不同粒度段粉末粒度区间分布曲线图：

(a) < 15 μm; (b) 15-53 μm; (c) 53-150 μm; (d) > 150 μm

5.3.2 粉末粒径与冷却速度的关系

不同粒径的粉末具有不同的冷却速度，冷却速度对于粉末的微观形貌有着密切关系，一般来说，冷却速度较慢的粉末会有足够时间发生球化，粉末的球形度相对较高，而冷却速度较快的粉末会在极短时间凝固成粉末，粉末没有足够时间发生球化，通常呈近球型或棒状^[86]。粉末的冷却速度主要与金属液滴的直径相关，在真空气雾化制备金属粉末的过程中，高压气体一方面对熔融金属液起到破碎作用，另一方面使破碎后的金属液滴冷却凝固，气体既是金属液破碎的动力源，也是液滴凝固的冷却剂，液滴的冷却速度和液滴的粒径之间存在重要关系，想要直接测试液滴的冷却速度很困难，但可以通过理论公式计算出不同粒径液滴的冷却速度，该理论公式如（5-1）表示。

$$Vc = B \times d^{-m/n} \quad (5-1)$$

式中， Vc 为粉末冷却速度 (K/s)， B 为一定值取 3.54×10^7 ($K \cdot s^{-1} \mu m^{m/n}$)， d 为粉末粒径 (μm)， m/n 为一定值取 1.939。根据公式（5-1）可以计算不同粒径粉末的冷却速度，如表 5-1 所示为各粒径粉末的冷却速度，可以近似得出粉末粒径小于 15 μm 时，其冷却速度达到十万数量级别；当粉末粒径在 53 μm ，冷

却速率减小了一个数量级；当粉末粒径在 $150\text{ }\mu\text{m}$ 时，冷却速度继续减小一个数量级。

表 5-1 不同粒径粉末冷却速度

D/ μm	10	15	37	53	105	150
$V_c/(\text{K/s})$	4.15×10^5	1.82×10^5	3.22×10^4	1.45×10^4	3.65×10^3	2.31×10^3

为了更直观的展示粉末粒径与冷却速度的关系，代入表 5-1 的数据作出粉末粒径与冷却速度的关系图，如图 5-5 所示。由图 5-5 可以清楚的看出，粉末粒径和冷却速度呈反比例关系，随着粉末粒径的增大，冷却速度逐渐减小。当粉末粒径从小于 $15\text{ }\mu\text{m}$ 时，冷却速度曲线非常陡峭，曲线呈现急剧降低的趋势，但冷却速度数量级上却没有发生变化；当粉末粒径从 $15\text{ }\mu\text{m}$ 增大到 $53\text{ }\mu\text{m}$ 时，冷却速度曲线陡峭程度有所降低，曲线下降趋势也有所减缓，但冷却速度大小却减少了一个数量级；当粉末粒径从 $53\text{ }\mu\text{m}$ 增大到 $150\text{ }\mu\text{m}$ 时，冷却速度曲线比较平滑，降低趋势进一步减缓，冷却速度大小仍然减小了一个数量级；当粉末粒径继续增大，冷却速度曲线近似为一条水平线，基本不发生变化，粉末冷却速度的数值保持在 2000 左右，也基本不发生变化。在雾化过程中，小液滴具有较高的冷却速度，气流对金属液滴作用时，相对于大液滴，小液滴会获得更大的速度和加速度，导致小液滴冷却速度更快，因此小液滴具体更大的过冷度。

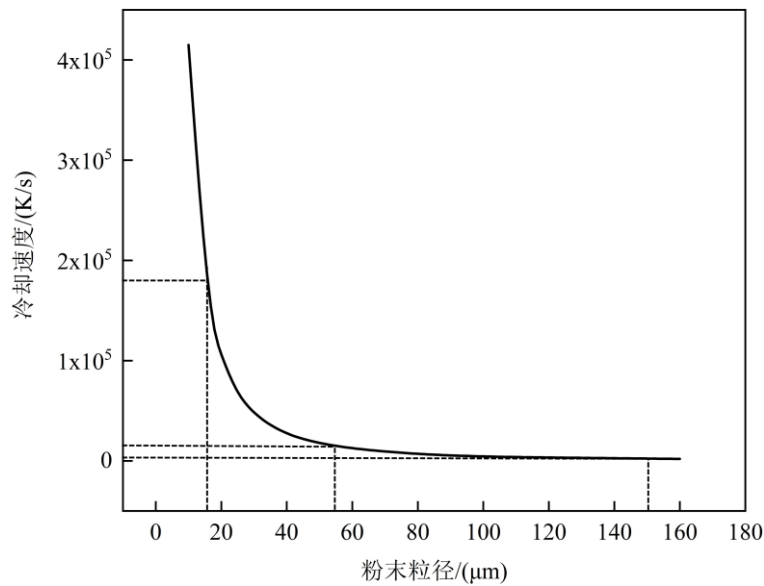


图 5-5 粉末粒径与冷却速度的关系图

5.3.3 微观形貌分析

利用扫描电镜对不同粒度段($>150\ \mu\text{m}$ 、 $53\sim150\ \mu\text{m}$ 、 $15\sim53\ \mu\text{m}$ 、 $<15\ \mu\text{m}$)粉末进行微观形貌观察,结果如图 5-6 所示。

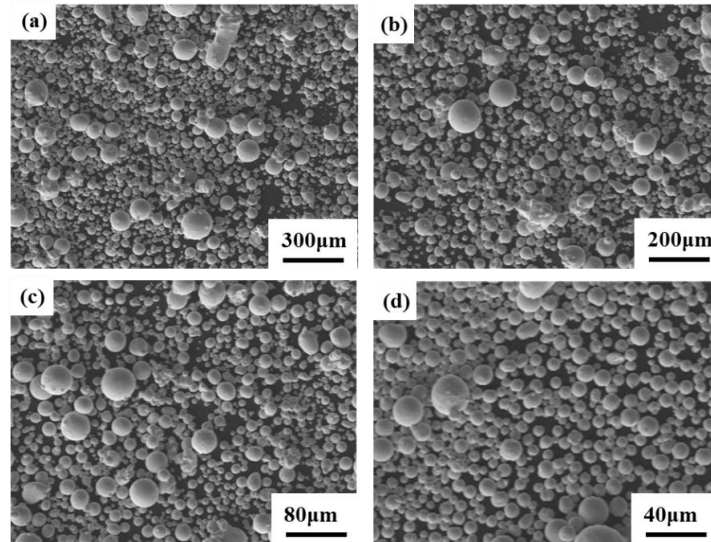


图 5-6 不同粒度段粉末微观形貌图:

(a) $>150\ \mu\text{m}$; (b) $53\sim150\ \mu\text{m}$; (c) $15\sim53\ \mu\text{m}$; (d) $<15\ \mu\text{m}$

图(a)为粒度大于 $150\ \mu\text{m}$ 的粉末,整体上可以看出粉末形貌不是太规则,球形粉末占比较少,粉末粘结现象较严重,甚至出现了棒状粉末;图(b)为粒度 $53\sim150\ \mu\text{m}$ 的粉末,球形粉末占比增加,不规则形状粉末减少,少数粉末出现粘结现象;图(c)为粒度 $15\sim53\ \mu\text{m}$ 的粉末,粉末形貌整体较规则,球形粉末增多,表面光滑,少数粉末出现粘结现象;图(d)为粒度小于 $15\ \mu\text{m}$ 的粉末,整体上可以看出粉末形貌规则,基本上都是球形粉末,粉末颗粒表面光滑,未出现粘结现象。

粉末是由液滴冷却凝固形成的,粉末颗粒的形状是雾化温度、液滴粒径、雾化区域气流等因素综合影响的结果。不同粒径的粉末冷却凝固时间不一样,大粒径液滴凝固时间较长,小粒径的液滴会受到表面张力的作用先凝固成粉末颗粒,这些粉末颗粒具有较高的硬度^[87]。先凝固的粉末受到雾化气流的作用会与不同状态的大液滴碰撞导致粉末形状不规则,这可分为三种情况,第一种情况是,粉末颗粒与完全熔融状态下的大粒径液滴碰撞,高硬度的粉末颗粒会直接穿透熔融液滴,待熔融液滴冷却凝固后就会形成穿孔粉;第二种情况是,粉末颗粒与半熔融状态下的大粒径液滴碰撞,这些大粒径液滴已经经过一段时间的冷却,具有一定的硬度,高硬度的粉末颗粒不能直接穿透半熔融液滴,会留在半熔融液滴内部,

待半熔融液滴冷却凝固后就会形成包覆粉；第三种情况是，粉末颗粒与已经凝固的大粒径粉末颗粒碰撞，两种粉末颗粒具有相近的硬度，碰撞之后会在各自表面形成坑洼，坑洼的深浅取决于碰撞的强度。大粒径液滴之间的碰撞也具有类似的三种情况，第一种情况，两个熔融状态下的大液滴颗粒碰撞结合在一起，冷却凝固后就会形成棒状粉末；第二种情况，熔融状态、半熔融状态的大液滴与半熔融或已凝固的液滴碰撞就会形成树枝状、多角型、片状等不规则粉末；第三种情况，当两个已经凝固的大颗粒球粉末发生碰撞，碰撞强度较低时，颗粒表面会形成浅坑，碰撞强度较高时，就会形成近球形粉末^[88]。小粒径粉末之间的碰撞如大粒径粉末之间的碰撞类似。如图(a)(b)(c)所示，不同状态下的液滴之间发生碰撞就会得到不同的粉末形貌，对于图(d)来说，粉末球形度很高，不规则粉末少这主要是因为小粒径液滴的表面张力大而且冷却速度快，在很短的时间就会凝固成球形粉末，极大的降低了粉末颗粒之间的碰撞概率。

5.3.4 表面组织分析

利用扫描电镜对不同粒度段($>150\ \mu\text{m}$ 、 $53\sim150\ \mu\text{m}$ 、 $15\sim53\ \mu\text{m}$ 、 $<15\ \mu\text{m}$)粉末表面组织进行观察，结果如图 5-7 所示。

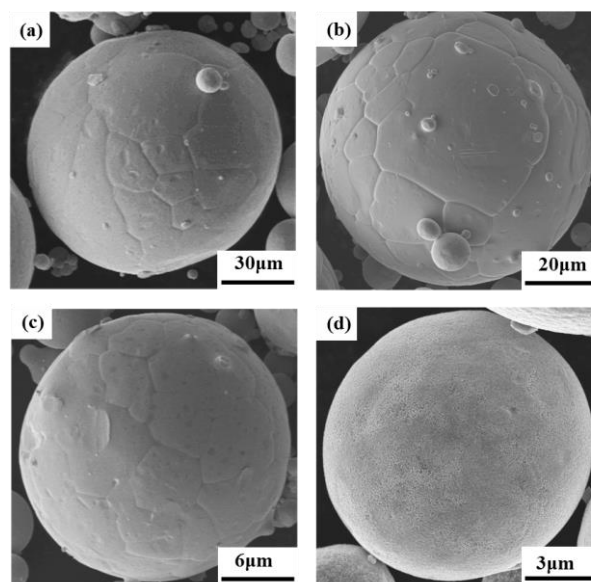


图 5-7 不同粒度段粉末表面组织图：

(a) $>150\ \mu\text{m}$; (b) $53\sim150\ \mu\text{m}$; (c) $15\sim53\ \mu\text{m}$; (d) $<15\ \mu\text{m}$

图(a)为粒径 $>150\ \mu\text{m}$ 的粉末，可以看出粉末表面具有卫星粉、帽状结构，存在胞状晶、树枝晶两种组织；图(b)为粒径 $53\sim150\ \mu\text{m}$ 的粉末，粉末表面仍然具

有卫星粉、帽状结构，树枝晶不明显，主要为胞状晶组织；图(c)为粒径 15~53 μm 的粉末，粉末表面出现了有一些粉末碰撞后留下的凹痕，主要为胞状晶组织，晶界变得模糊；图(d)为粒径 $<15\mu\text{m}$ 的粉末，可以看出粉末表面光滑，无粘结粉或凹痕现象，出现了蜂窝状微晶组织。从图(a)至图(d)可以看出，随着粉末粒径的减小，粉末表面变得光滑，粉末表面组织从树枝晶和胞状晶共存转变为单一的胞状晶，继续减小粉末粒径，粉末表面胞状晶转变为细小的微晶组织。

粉末表面组织的差异，这主要是因为不同粒径液滴的不同冷却速度决定的，小粒径液滴过冷度大、冷却速度快，所需形核功小、形核率高，液固转变速度极快，导致粉末表面组织来不及生长就冷却凝固成粉末，所以 $<15\mu\text{m}$ 的粉末表面光滑，晶粒细小呈蜂窝状微晶组织。液滴粒径增大后，过冷度减小，冷却速度减慢，液固转变减缓，液滴表面的冷却速度大于内部向外部的热传导速度，液滴内部结晶产生的热量就不能通过液滴表面释放，这就容易形成新的晶胚促进形核，所以粉末表面的微晶组织有时间转变成胞状晶组织，部分胞状晶晶界消失，形成树枝晶晶轴的雏形^[89]。当粉末粒径增大到 150 μm 时，由于大粒径冷却速度慢，胞状晶逐渐转变为树枝晶，粉末表面和内部凝固收缩差异变大，导致粉末表面粗糙度提高^[90]。

5.4 本章小结

收集了在最佳工艺参数下制备的铜粉，使用筛分设备对粉末分别筛分的到粒度范围小于 15 μm 、15-53 μm 、53-150 μm 和大于 150 μm 。测试了不同粒度段粉末的工艺性能、粒度分布、冷却速度、微观形貌及表面组织。研究结果如下：

(1) 粉末 XRD 与标准 PDF 卡片一致，氧含量为 400 PPM，粒度在 15-53 μm 的粉末流动性最优为 17.4 s/50g，粒度在 53-150 μm 的粉末流动性次之为 18.3 s/50g，粉末的粒度呈正态分布，能满足 3D 打印用粉要求；粉末粒径和冷却速度呈反比例关系，当粉末粒径的增大，冷却速度会逐渐减小，小液滴具有较高的冷却速度，气流对金属液滴作用时，相对于大液滴，小液滴会获得更大的速度和加速度，导致小液滴冷却速度更快；

(2) 随着铜粉粒度范围的减小, 粉末中的卫星粉、不规则粉末逐渐减少, 球形度提高, 这是由于不同粒度段粉末冷却凝固时间的差异造成的; 表面组织从胞状晶和树枝晶共存逐渐转变为单一胞状晶, 最后晶界消失转变为蜂窝状微晶组织。小粒径粉末冷却速度快, 粉末表面组织来不及生长就冷却凝固成粉末晶粒细小呈蜂窝状微晶组织; 粉末粒径增大后, 冷却速度减慢, 粉末表面的微晶组织有时间转变成胞状晶组织, 部分胞状晶晶界消失, 形成树枝晶晶轴的雏形, 最后由于粉末表面和内部凝固收缩差异变大, 胞状晶转变为树枝晶。

第 6 章 真空气雾化法制备铜粉的 DED 工艺初步研究

6.1 引言

铜及铜合金不仅具有高的导电导热、易加工性能，而且还具有耐腐蚀及抗菌特性^[91]，铜也是人体中重要的微量金属元素之一，在多种生命活动中起着不可或缺的作用，包括线粒体功能以及多种酶的活性，这就使得铜及铜合金在医疗器械领域有着重要地位^[92]。另一种常用的医用材料是钛合金中的 TC4，其较优异的耐腐蚀性及生物相容性，但作为一种生物惰性材料，TC4 在植入后抗菌能力削弱，可以将适量铜添加到 TC4 中，以制备出优异的抗菌及耐腐蚀特性的医疗器械材料^[93]。传统制备钛铜合金的方法有铸造、锻造、粉末冶金等，相对于这些传统工艺，3D 打印制备的钛铜合金具有明显优势，无需模具成型、精度高，生产周期短，并且性能更加优越^[94]。常规的 3D 打印设备使用的都是红外激光，但是铜材料对红外激光具有吸收率低且自身的导热系数高等特点，球形铜粉末对激光反射率在 60%以上，铜及铜合金的打印效果并不是太理想。在众多 3D 打印技术中，定向能量沉积(DED)具有打印效率高，成型效果好等特点，它使用高能激光束在基板上形成熔池，金属粉末通过气流输送到基板中，然后将粉末以分层方式沉积在基板上^[95]。由于金属粉末被注入熔池中，因此只需改变原料粉末即可轻松完成异种材料的沉积。因此，DED 已被广泛用于制造多材料组件，且 DED 系统没有复杂的光学器件，适用于高反射的铜及铜合金材料的打印成型，如 Cu-15Ni-8Sn^[96]、CuSn10^[97]、CuNi2SiCr^[98]等。

为验证本文的真空气雾化制备的铜粉在 3D 打印中的成型性验证，对本文制备的铜粉复合 TC4 粉末进行了定向能量沉积(DED)应用初步研究。

6.2 试验方案

由于纯铜粉末对红光的高反射，过量的铜粉会影响成型件质量也会对激光头造成损害，所以本次试验的粉末配比为 TC4: Cu=4:1，两种粉末粒径范围都选取 15-150 μm ，利用 LAM400S-47 设备改变激光功率，通过单一变量实验得到的最

优激光功率，研究分析了成型件金相组织、致密度、显微硬度以及缺陷，对纯铜粉末 3D 打印可行性进行了验证。试验采用的具体工艺参数见表 6-1。

表 6-1 DED 成型参数

型号	参数
样品成型尺寸	10×10×10mm
激光功率	600-1200W
光斑直径	3.0mm
送粉方式及送粉量	同轴送粉，8g/min
扫描线速度	1200mm/min
惰性气体	氩气

DED 打印图如 6-1 所示。从 6-1(c)可以清楚的看见单道的熔池，4 组试样表面呈现不同程度的黄色，最终呈现为深黄色。这是因为功率参数越大，熔池表面及材料内部温度升高的速度越快，空冷至室温所需时间越长，其表面与空气形成氧化膜的厚度越大，呈现的颜色就越深。

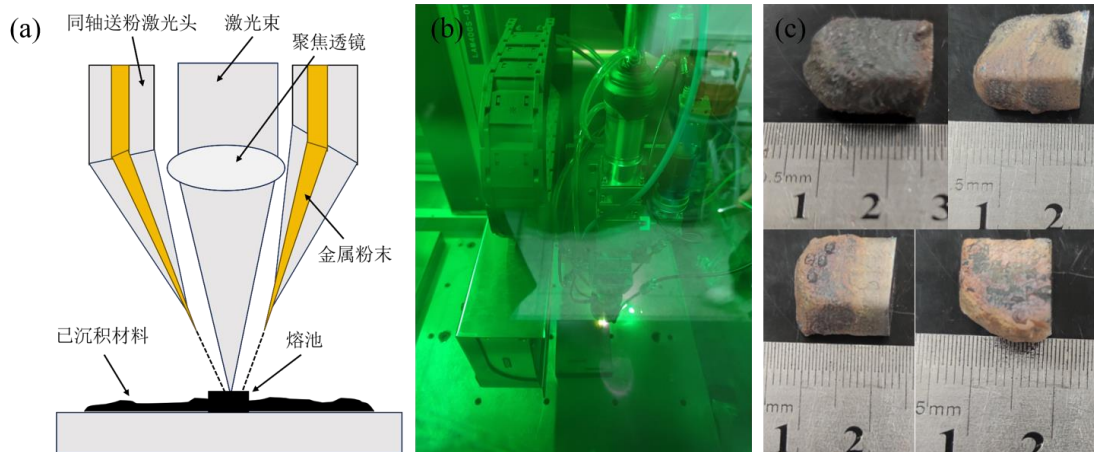


图 6-1 定向能量沉积设备打印相关图：

(a) 打印原理图；(b) 打印过程图；(c) 打印试样

6.3 TC4/Cu 复合材料微观组织

不同激光功率条件下 TC4/Cu 复合材料的表面抛光图如图 6-2 所示。可以看出在不同工艺参数下，都存在不同程度的缺陷。当激光功率为 600 W 时，能量密度较小，试样表面有较多孔隙及裂纹。当激光功率增加到为 800 W、1000 W 时，

试样表面孔隙减少，致密度提高。当激光功率增加到 1200 W 时，试样的孔隙率增多，主要是因为激光功率较高时，部分粉末发生了气化现象，增加了熔池的气孔率。

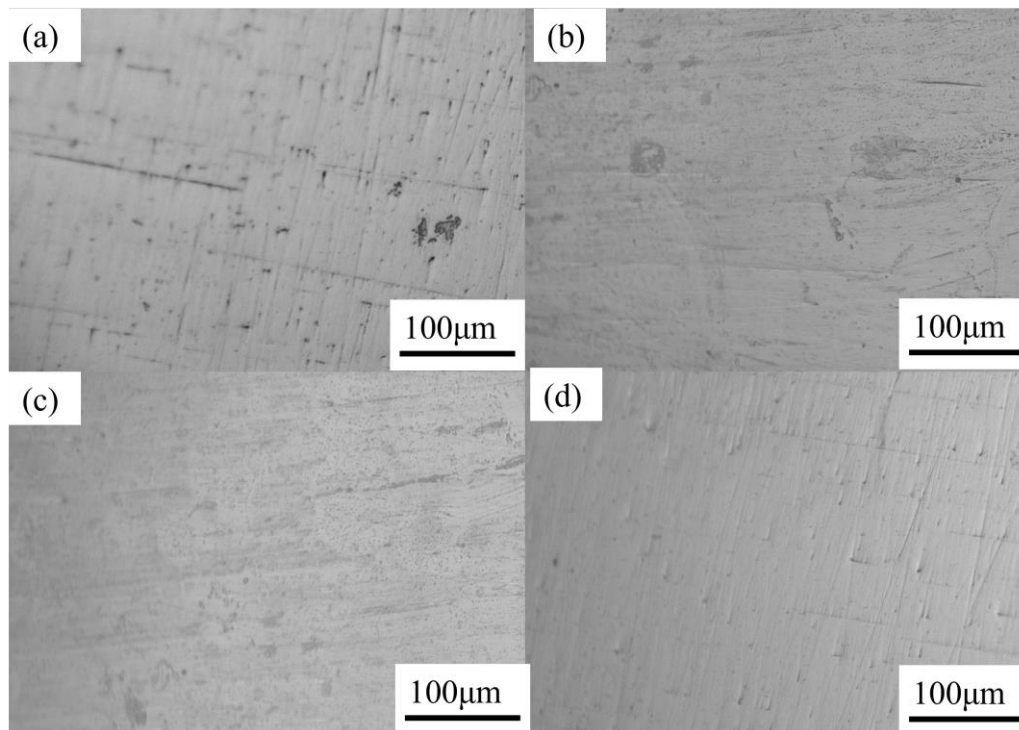


图 6-2 不同激光功率下试样抛光图：

(a) 600 W；(b) 800 W；(c) 1000 W；(d) 1200 W

不同功率下 TC4/Cu 复合材料微观组织如图 6-3 所示。随着激光功率的增大，组织的密度逐渐降低，晶粒尺寸逐渐变大。组织密度降低是因为一次枝晶臂间距与功率成正比，激光功率更高时枝晶臂间距更大导致密度降低。而晶粒尺寸也越来越大，是因为随着功率的增加，熔池温度提高，冷却凝固所需时间变得越长，形成的熔池更深，组织生长空间增大，拥有了更充裕的生长时间。最终表现出组织从颗粒胞状晶、细枝状向粗大树枝状组织转变的趋势，在 600 W、800 W 功率下表面组织表现为数量较多的胞状晶组织，晶界明显，主要是因为熔池受到的能量较低，所形成的熔池较浅，组织在凝固过程中的长度和宽度方向都没有充分时间长大，形成的枝晶尺寸较细小表现为细小的颗粒，同时生长方向因为激光功率较低所受到热影响较小，枝晶的成长速度缓慢，就会形成胞状晶组织。当激光功率为 1000 W 时，组织开始出现横向或纵向生长的趋势，形成细树枝状组织。当激光功率为 1200 W 时，细树枝晶继续生长，形成粗大树枝状组织。

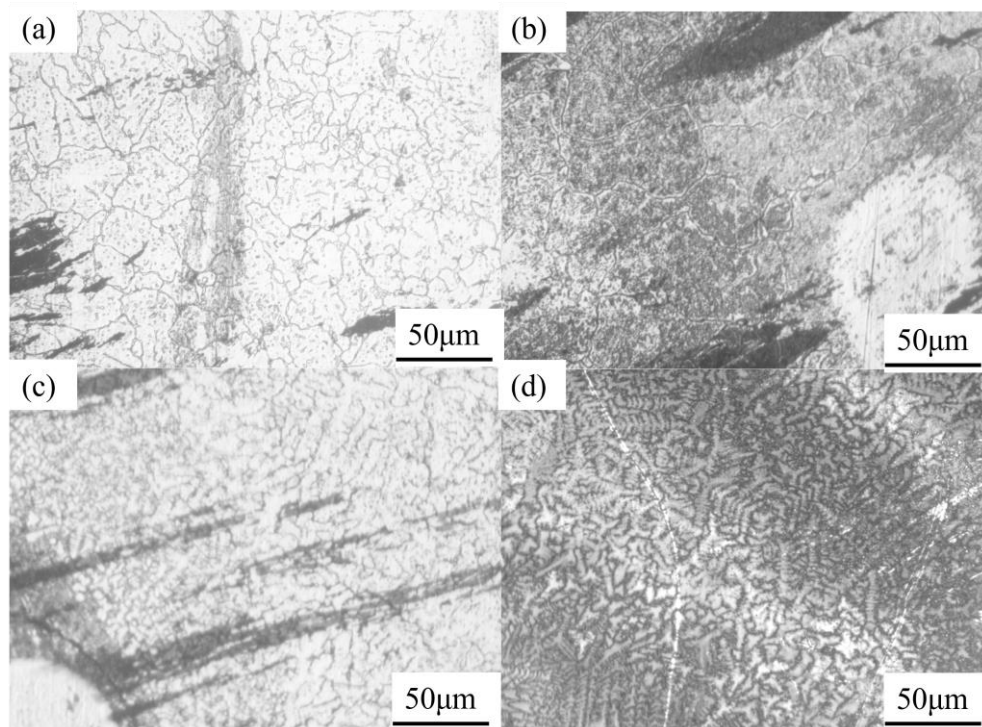


图 6-3 不同激光功率下试样的微观组织图:

(a) 600 W; (b) 800 W; (c) 1000 W; (d) 1200 W

TC4/Cu 复合材料的 XRD 图谱如图 6-4 所示。与标准 PDF 卡相比, α -Ti 的 2θ 位置向稍高的布拉格角偏移, 在 40° 时强度最强, 出现了较为明显的 α/α' 衍射峰, 还发现了较明显的 Ti_2Cu 衍射峰, 此外还存在少部分 Cu 相, 可以推断出大部分的 Cu 以 Ti_2Cu 相的形式存在, 少部分未熔化的 Cu 在合金材料中。

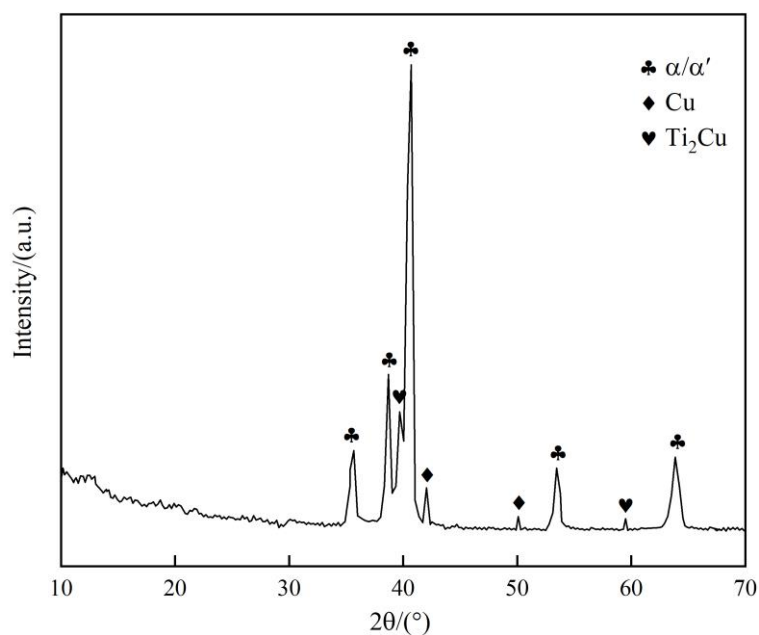


图 6-4 TC4/Cu 复合材料的 XRD 图

高的激光功率带来的较高温度增加了 Cu 在 α 马氏体中的固溶能力。但 Cu 的原子半径 0.145 nm 小于 Ti 的原子半径 0.147 nm。Cu 原子取代 Ti 原子之后在 α 马氏体上发生固溶，会造成 Ti 晶体畸变，降低了 Ti 晶格的晶面间距，衍射角 2θ 增加。所以可以观察到大量 α -Ti，同时发现少量析出相 Ti_2Cu ，在 α -Ti 的晶界处沉淀，但未发现 β -Ti 相，这是因为在冷却过程中，高温下的 β -Ti 会向 α -Ti 和 Ti_2Cu 转变。

TC4/Cu 复合材料的 EDS 点扫如图 6-5 所示，各点的元素成分含量如表 6-2 所示。可以看出点 A 处 Cu 元素含量较高且呈现为圆形区域，推测该区域为未溶解的 Cu 颗粒，在 DED 的过程中，由于铜粉对红外激光的高反射，在试样中存在未溶解的铜粉颗粒。点 B 对应的 Ti 和 Cu 元素质量分数分别为 66.72% 和 25.78%，可以看出生成相中 Cu 元素含量是比较高的，结合图 6-4 XRD 图谱可知，该区域组织主要为 Ti_2Cu 析出相。点 C 处也含有少量的 Cu 元素，说明 Cu 元素已经扩散到 Ti 基合金中。

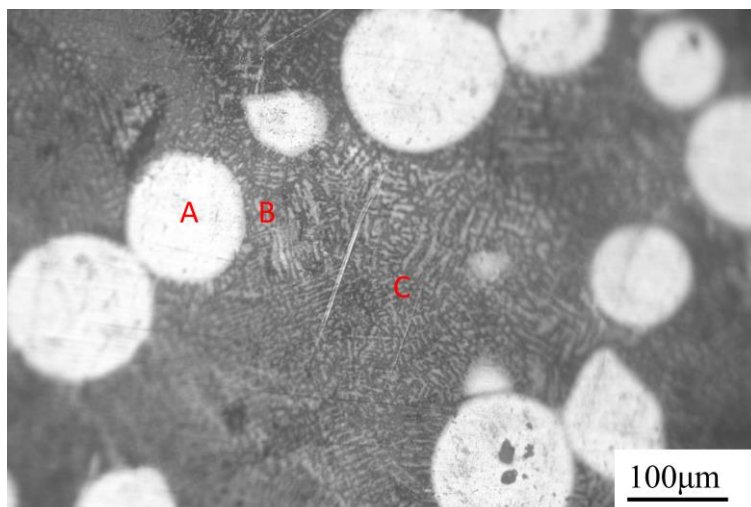


图 6-5 TC4/Cu 复合材料的点扫位置图

表 6-2 TC4/Cu 复合材料 EDS 成分分析(wt.%)

point	Ti	Al	V	Cu
A	10.33	1.27	0.78	87.62
B	66.72	4.16	3.34	25.78
C	75.24	5.56	3.05	16.15

6.4 TC4/Cu 复合材料致密度

不同激光功率与 TC4/Cu 复合材料的致密度关系如图 6-6 所示，该致密度数值可由公式 2-1 计算得出。

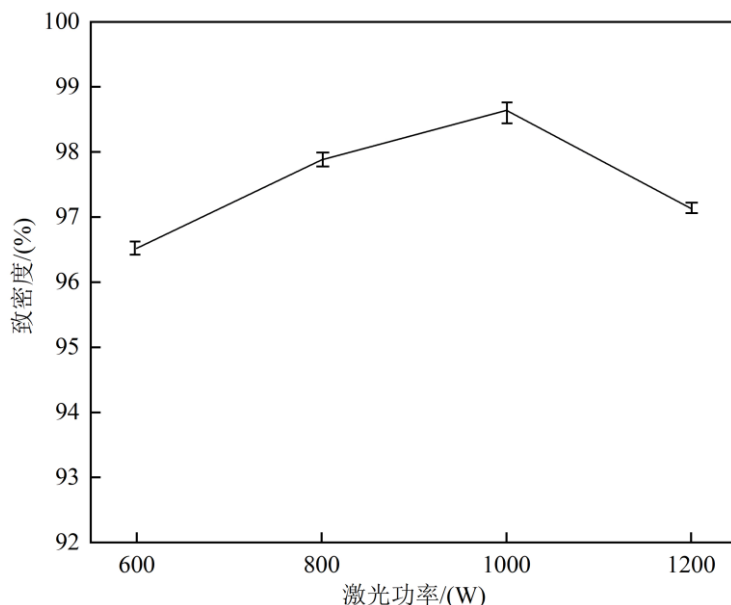


图 6-6 不同激光功率与试样致密度的关系图

可以看出，随着激光功率的增加，试样致密度呈现先增加后降低的趋势。当激光功率为 600 W、800 W 时，激光能量密度低，导致试样中出现气孔、裂纹和未熔化的粉末，所以致密度有所降低；当激光功率增加到 1000 W 时，致密度最高达到 98.64%，这是因为此时的激光能量密度大，有利于粉末的熔化，每道熔池都能紧密结合，孔隙率减少，提高了材料的致密度；当激光功率增加到 1200 W 时，致密度反而降低到 97.13%，这是因为过剩的激光能量密度会使得粉末发生气化，这会降低粉末对激光的吸收率，造成气孔、裂纹等缺陷。总的来说，DED 所制备的 TC4/Cu 复合材料都具有较高的致密度，但还不能达到 99% 以上的致密度，这是因为铜粉末对红外光的高反射所导致的。

6.5 TC4/Cu 复合材料显微硬度

不同激光功率与试样显微硬度的关系如图 6-7 所示。可以看出，随着激光功率的增加，试样的显微硬度先增加后减小的趋势，当激光功率为 1000 W 时，试样显微硬度最高达到了 461 HV，这是因为在打印过程中，生成了 Ti_2Cu 相，发生了第二相强化，所以材料硬度最高。

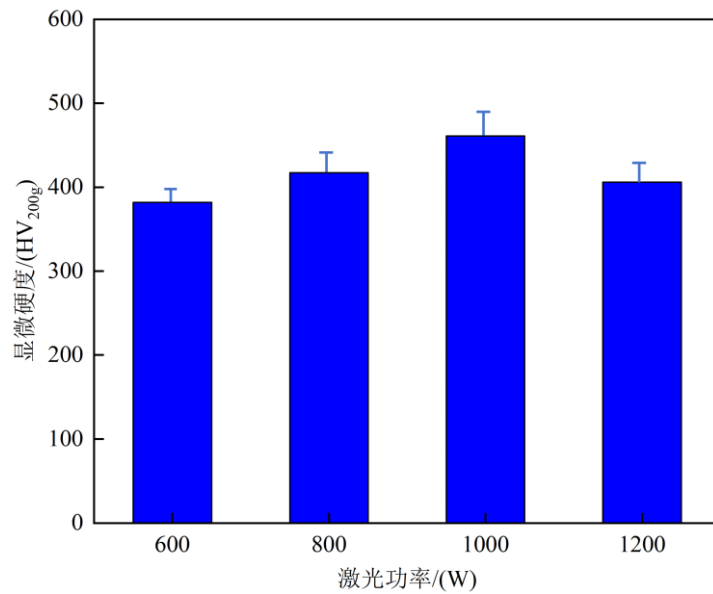


图 6-7 不同激光功率与试样硬度的关系图

6.6 TC4/Cu 复合材料的缺陷研究

6.6.1 未熔合粉末

打印过程中出现的未熔合铜粉颗粒如图 6-8 所示。当激光功率较低时，就难以使得铜粉颗粒完全熔化，虽然钛合金熔点比铜的熔点高约 600 °C，但是由于铜粉对红外激光的高反射率以及铜的高导热性，大部分激光会被铜粉颗粒反射，少部分被吸收激光所带来的热量，也会被迅速传导至周围的 TC4 粉末，这就会造成未熔化铜粉颗粒夹杂在试样中间。DED 工艺是一层一层的扫描，当激光功率低、扫描速度高或送粉量过大时，都会导致粉末熔化不充分，从而使熔池和熔池之间的不能紧密结合，未熔化粉末一般存在于熔池与熔池的交界处，较低的激光能量不能使已熔化的金属液完全填充到熔池与熔池的交界处，就会导致这些未熔化粉末保留在打印的试样中。可以通过适当增大激光功率、降低扫描速度及送粉量，确保粉末充分熔化。

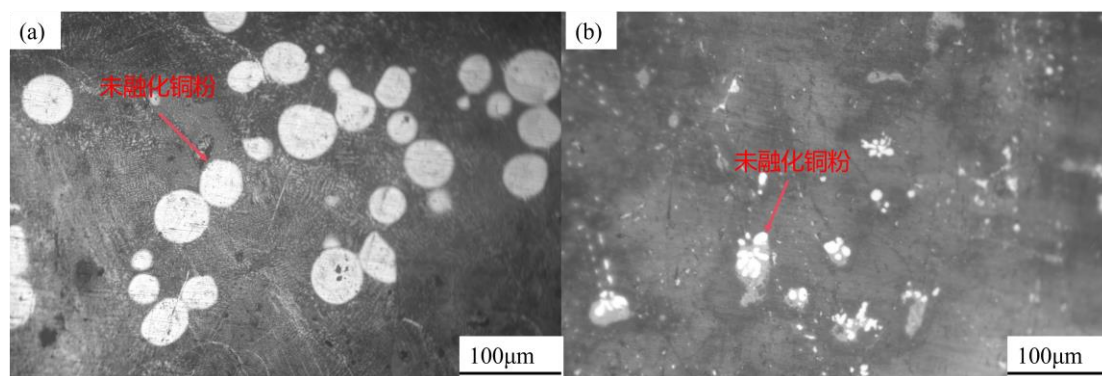


图 6-8 未熔化粉末图

6.6.2 气孔及裂纹

打印过程中出现的气孔及裂纹缺陷如图 6-9 所示。气孔的产生主要有两个原因，第一个原因是激光功率过大，过大的能量密度会卷入气体到熔池中，由于成型过程的快速冷却作用，这些卷入的气体不能及时逸出打印试样；第二个原因是低的激光功率导致能量密度不足以将合金粉末完全熔化，导致金属液体无法及时填充，从而产生不规则的气孔，一些大的气孔在成型过程中甚至可能会导致裂纹的产生。打印过程中出现的另一个缺陷就是裂纹。合金的凝固区间较大，凝固过程中熔池中的金属液体供给不足，从而产生裂纹。DED 成型过程中的快速熔化、快速冷却特点，这就会形成较大的温度梯度以及残余应力，这些都会导致裂纹的产生。通过调整工艺参数，适当增大激光功率，降低送粉速度，都可以有效的减少气孔和裂纹的产生。

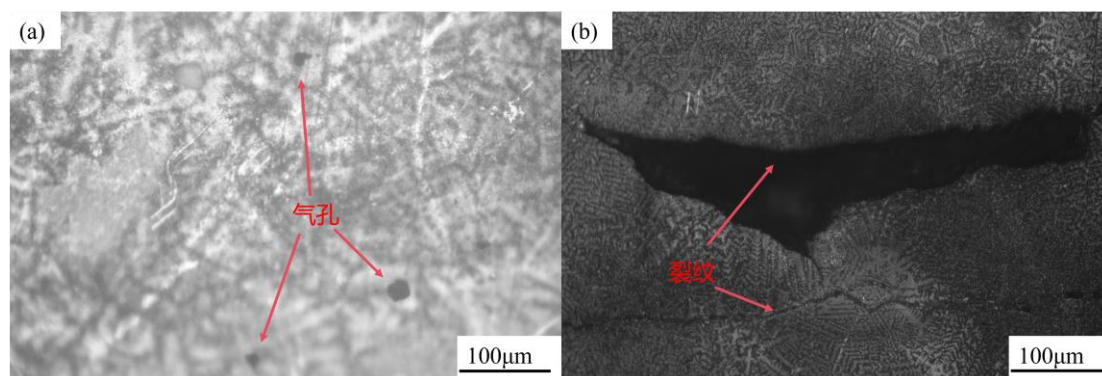


图 6-9 气孔及裂纹图

6.7 本章小结

本章主要研究了激光功率对定向能量沉积成型 TC4/Cu 复合材料微观组织及缺陷影响。研究结果如下：

(1) 随着激光功率的增加，试样表面气孔及裂纹先减少再增多，激光功率为 1000W 时，试样表面最光滑，致密度最高；随着激光功率的增加，TC4/Cu 复合材料凝固时间自然变得越长，形成的熔池更深，组织生长空间增大，表面组织从颗粒胞状晶、细枝状向粗大树枝状组织转变的趋势。根据 XRD 图谱可以推测出大部分的 Cu 以 Ti_2Cu 相的形式存在，少部分仍以 Cu 单质的形式在合金材料中。

(2) 激光功率增加到 1000 W 时，致密度最高达到 98.64%，显微硬度最高达到了 461 HV。此时的激光能量密度大，有利于粉末的熔化，每道熔池都能紧密结合，孔隙率减少，提高了材料的致密度，并且铜原子置换出 Ti 原子，生成了 Ti_2Cu 相，起到第二相强化的效果。

(3) 不同的激光功率会导致 DED 打印过程中出现不同的缺陷。激光功率较低时，试样内部会出现未熔化的铜粉颗粒缺陷。激光功率过大，又会产生一些气孔和裂纹缺陷。通过调整工艺参数，适当增大激光功率，降低送粉速度，可以有效减少缺陷的产生。

第 7 章 结论与展望

7.1 结论

本文针对 3D 打印用铜粉的性能要求，在众多粉末制备技术中，选择真空气雾化法作为本试验粉末的制备方法。首先通过“Ansys Fluent”软件模拟了雾化过程中的流场结构，确定了最佳气流夹角与雾化气压的取值范围，为后续实际生产提供理论基础；然后利用真空气雾化设备制备了纯铜粉末，研究了不同雾化工艺参数对粉末性能的影响，成功优化工艺参数；最后对最优工艺参数制备的粉末筛分并进行性能测试，并对铜粉进行 DED 工艺研究。所得结论如下：

(1) 研究了不同雾化气流夹角、雾化气压对雾化气流场结构的影响。在雾化气流夹角范围为 $15^{\circ}\sim 60^{\circ}$ ，雾化气流场为漏斗状的结构，由于气流的抽吸作用在喷嘴下方形成回流区，最佳的气流夹角为 30° ，此时云图最完整、面积最大，有利于细粉的制备。当气压在 1.5 MPa-4.5 MPa 逐渐增大时，回流区气流速度减慢，气流场面积变大，雾化有效区域增大，有利于提高制粉效率。

(2) 研究了不同雾化压力、熔体温度、导流管直径对铜粉性能的影响。对比优化的最佳工艺参数为：雾化气压 3.0 MPa、熔体温度 1250°C ，导流管直径 5 mm，此参数下所制备的铜粉具有最佳性能，粉末粒度呈正态分布，中位径粒径 D_{50} 为 $38.85\text{ }\mu\text{m}$ ，15-150 μm 粉末收得率超过 75.77%，流动性为 17.5 s/50g，松装密度为 4.86 g/cm^3 ，振实密度为 5.71 g/cm^3 ，粉末中只存在极少量不规则粉末，整体形貌规则。

(3) 研究了不同粒度区间的铜粉对其工艺性能、冷却速度、微观形貌、表面组织的影响规律，并对试验过程中出现的缺陷粉末进行了分析。铜粉的 XRD 图谱与标准 PDF 卡片衍射峰角度、强度一致，氧含量为 400 PPM。各粒度段粉末粒度均呈正态分布，其中粒度范围在 15-53 μm 和 53-150 μm 的粉末流动性为 17.4 s/50g 和 18.3 s/50g，均能满足 3D 打印要求。粒径和冷却速度呈反比例关系，当粉末粒径的增大，冷却速度会逐渐减小。随着铜粉粒度范围的减小，粉末中的卫星粉、不规则粉末逐渐减少，球形度提高；表面组织从胞状晶和树枝晶共存逐

渐转变为单一胞状晶，最后晶界消失转变为蜂窝状微晶组织。小粒径液滴冷却速度快，所需形核功小、形核率高，液固转变速度极快，导致粉末表面组织来不及生长就冷却凝固成粉末；大粒径冷却速度慢，粉末表面和内部凝固收缩差异变大，导致粉末表面粗糙度提高。

(4) 初步研究了纯铜粉末复合 TC4 粉末定向能量沉积工艺。激光功率为 1000 W 时，试样表面最光滑，致密度最高为 98.64%，随着激光功率的增大，表面组织从从颗粒胞状晶、细枝状向粗大树枝状组织转变。大部分的 Cu 以 Ti_2Cu 相的形式存在，起到第二相强化的作用，显微硬度最高达到了 461 HV，表明了纯铜粉末 3D 打印的可行性，所制备的铜粉可以满足 3D 打印要求。

7.2 展望

本试验将数值模拟技术和真空气雾化技术有机结合，成功制备出了符合 3D 打印用的铜粉，但是由于研究条件的受限，还存在以下不足：

(1) 本试验只针对纯铜粉末的制备，后续可推广应用到铜合金粉末、铁基合金粉末、钛合金粉末。

(2) 采用定向能量沉积技术，只对 20% Cu 含量的 TC4/Cu 复合材料进行了初步研究，后续可研究不同 Cu 含量的合金对其组织与力学性能的影响。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要[N].人民日报,2021-03-13(001).
- [2] 姜业欣, 姜花芬, 解浩峰, 等.先进铜合金材料发展现状与展望[J].中国工程科学,2020,22(05):84-92.
- [3] 刘瑞蕊, 周海涛, 周啸, 等.高强高导铜合金的研究现状及发展趋势[J].材料导报,2012,26(19):100-105.
- [4] 德国“工业 4.0”与“中国制造 2025”的比较及启示[J].中国地质大学学报(社会科学版),2015,15(05):71-79.
- [5] 周济. 智能制造——“中国制造 2025”的主攻方向[J]. 中国机械工程,2015,26(17):2273-2284.
- [6] 曹勇家, 钟海林, 郝权等.粉末冶金生产工艺的两大发展[J].粉末冶金工业,2011,21(01):45-53.
- [7] 柳朝阳, 赵备备, 李兰杰, 等.金属材料 3D 打印技术研究进展[J].粉末冶金工业,2020,30(02):83-89.
- [8] 张学军, 唐思熠, 肇恒跃, 等.3D 打印技术研究现状和关键技术[J].材料工程,2016,44(02):122-128.
- [9] 李方正.中国增材制造产业发展及应用情况综述[J].工业技术创新,2017,04(04):1-5.
- [10] Yuan T, Ren X L, Chen S J, etc. Al–Zn–Mg–Cu alloy with both high strength and high plasticity fabricated with wire arc additive manufacturing[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2023, 28(1): 81-88.
- [11] Jin X, Gu X, Quan F, etc. CoCrFeMnNi high-entropy alloy powder with excellent corrosion resistance and soft magnetic property prepared by gas atomization method[J]. Materialwissenschaft and Werkstofftechnik, 2019, 50(7): 837-843.
- [12] Jia W M, Chen S Y, Wei M W, etc. Characteristics and printability of K417G nickel-base alloy powder prepared by VIGA method[J]. Powder Metallurgy, 2019,

- 62(1): 30-37.
- [13] Zhu X, Chen J G, Chen P Q, etc. Preparation and characterization of nanosized W-Cu powders by a novel solution combustion and hydrogen reduction method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 793: 352-359.
- [14] Liu X, Guo Z C, Xue J L, etc . Microstructures and mechanical properties of the Al-Cu-Sc alloys prepared by ultrasound-assisted molten salt electrolysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 818: 152870.
- [15] Ye Y H, Chen H, Ye Y C, etc.Silica-Supported Copper (II) Oxide Cluster via Ball Milling Method for Catalytic Combustion of Ethyl Acetate[J]. Catalysts, 2022, 12(5): 497-505.
- [16] 谭芳香, 黄以伟. 水雾化法制备铜及铜合金粉 [J]. 金属功能材料, 2021, 28(03): 18-22.
- [17] 刘文胜, 彭芬, 马运柱, 等. 气雾化法制备金属粉末的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(03): 53-57.
- [18] 王山山, 胡强, 赵新明, 等. 气雾化法制备 Fe-6.5%Si-x%Ni 合金粉末及其性能的研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(11): 1231-1236.
- [19] 马聪慧, 王长军, 沈韬, 等. VIGA 法制备的 M2052 锰铜合金粉末及其 SLM 打印件的性能[J]. 金属热处理, 2020, 45(10): 140-147.
- [20] Sun L G, Liu Y, Li J, etc. Morphology and microstructure of Fe-Cr-W-B alloy powders prepared by argon gas atomization[J]. vacuum , 2022, 200: 111046.
- [21] Wei M W, Chen S Y, Sun M, etc. Atomization simulation and preparation of 24CrNiMoY alloy steel powder using VIGA technology at high gas pressure[J]. Powder Technology, 2020, 367: 724-739.
- [22] 吴嘉伦, 夏敏, 王军峰, 等. 电极感应熔炼气雾化法制备粉末冶金增材制造原材料金属粉末的研究综述[J]. 材料导报, 2023, 37(21): 185-192.
- [23] 杨启云, 吴文恒, 张亮, 等. EIGA 雾化法制备 3D 打印用 Ti6Al4V 合金粉末 [J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(03): 8-12.
- [24] Jong M P, Tae W N, Hyung K P, etc. Preparation and characterization of spherical

- niobium silicide-based powder particles by electrode induction gas atomization[J]. Materials Letters, 2019, 243: 5-8.
- [25] Takafumi D Y, Hiroyuki T, Akiko T S, etc. Magnetocaloric particles of the Laves phase compound HoAl_2 prepared by electrode induction melting gas atomization[J]. Magnetism and Magnetic Materials, 2022, 547: 168906.
- [26] Sebastien G C, Elena U K, Alexandre B B, etc. Ti-5Fe spherical powder alloy prepared by electrode induction gas atomization processes (EIGA) for additive manufacturing of biomedical implants[J]. Materials Letters, 2023, 352: 135238.
- [27] Baraa Q, Pierre C, Jean P B, etc. Swirling supersonic gas flow in an EIGA atomizer for metal powder production: Numerical investigation and experimental validation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2023, 311: 117814.
- [28] 隋毅, 冯义成, 张煜, 等. 等离子旋转电极雾化制粉研究现状[J]. 黑龙江科学, 2023, 14(14): 61-63.
- [29] 宋子威, 于燕, 朱义新, 等. PREP 法制备 CoCrMoW 合金粉末的特性及显微组织[J]. 材料导报, 2022, 36(10): 129-133.
- [30] Cui Y J, Zhao Y F, Haruko N, etc. Effects of process parameters and cooling gas on powder formation during the plasma rotating electrode process[J]. Powder Technology, 2021, 393: 301-311.
- [31] Han Z Y, Zhang P X, Lei L M, etc. Morphology and particle analysis of the Ni_3Al -based spherical powders manufactured by supreme-speed plasma rotating electrode process[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 13937-13944.
- [32] Kaplanskii Y Y, Zaitsev A A, Sentyurina Z A, etc. Logachev, The structure and properties of pre-alloyed $\text{NiAl-Cr}(\text{Co, Hf})$ spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2018, 7(4): 461-468.
- [33] Yin J O, Chen G, Zhao S Y, etc. Microstructural characterization and properties of Ti-28Ta at.% powders produced by plasma rotating electrode process[J]. Journal

- of Alloys and Compounds, 2017, 713: 222-228.
- [34] 曾克里, 罗浩, 朱杰, 等.丝材等离子雾化钛合金粉末研究进展[J].粉末冶金工业,2021,31(06):1-12.
- [35] Zhang Q B, Yu D P, Zhang P, etc. Modeling and analysis of the plasma primary atomization for controllable preparation of high-quality spherical metal powders[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2022, 309: 117753.
- [36] 刘畅.钛合金粉体等离子雾化制备设备及工艺研究[D].沈阳: 沈阳工业大学,2019.
- [37] 吴文恒, 王涛, 范玓.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.
- [38] 张飞, 高正江, 马腾, 等.增材制造用金属粉末材料及其制备技术[J].工业技术创新,2017,04(04):59-63.
- [39] Liu C, Li X, Shu S, etc. Numerical investigation on flow process of liquid metals in melt delivery nozzle during gas atomization process for fine metal powder production[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(10): 3192-3204.
- [40] 王博亚, 卢林, 吴文恒, 等.气雾化制粉技术研究进展[J].粉末冶金工业,2019,29(05):74-80.
- [41] Zou H P, Xiao Z Y, etc. Pre-breakup mechanism of free-fall nozzle in electrode induction melting gas atomization[J]. Materials Today Communications, 2021, 29: 102778.
- [42] 关书文, 刘世昌, 时坚, 等.气雾化制备金属粉末的研究进展及展望[J].铸造,2022,71(02):136-142.
- [43] 张维涛.双级耦合雾化法制备合金粉末的研究[D].兰州: 兰州理工大学,2013.
- [44] 覃思思, 余勇, 肖明清, 等.真空紧耦合气雾化方法制备的超细 FeCo50 软磁合金粉末[J].磁性材料及器件,2018,49(03):1-3.
- [45] 黄培云.粉末冶金原理[M].北京: 冶金工业出版社,2004.
- [46] 李浩轩.微细雾化喷嘴雾化特性实验及数值模拟研究[D].湖南: 湖南科技大

学,2022.

- [47] Zhang M, Zhang Z M. Numerical simulation study on cooling of metal droplet in atomizing gas[J]. Materials Today Communications, 2020, 25, 101423.
- [48] Wang P, Liu J Q, Dong Y N, etc. Investigation on close-coupled gas atomization for Fe-based amorphous powder production via simulation and industrial trials: Part II. Particle flight and cooling during secondary atomization[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26, 9480-9498.
- [49] 郭快快, 商硕, 陈进, 等.数值模拟雾化气压对 GH4169 合金粉末粒径的影响[J].东北大学学报(自然科学版),2020,41(06):807-811.
- [50] 王长军, 刘雨, 曹呈祥, 等.增材制造用气雾化制粉工艺数值模拟及机理分析[J].粉末冶金工业,2021,31(04):22-28.
- [51] Kalpana H A, Majid H, Sharon P, etc. Numerical simulation of high-pressure gas atomization of two-phase flow: Effect of gas pressure on droplet size distribution[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(11): 2726-2732.
- [52] Kaiser R, Li C G, Yang S S, etc. A numerical simulation study of the path-resolved breakup behaviors of molten metal in high-pressure gas atomization: With emphasis on the role of shock waves in the gas/molten metal interaction[J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(3): 623-630.
- [53] Salvador F J, Ruiz S, Marco C E, etc. Analysis on the effects of turbulent inflow conditions on spray primary atomization in the near-field by direct numerical simulation[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2018, 102: 49-63.
- [54] 何杰, 马士洲, 张兴高, 等.增材制造用金属粉末制备技术研究现状及展望[J].机械工程材料,2020,44(11):46-52+58.
- [55] Zhang L C, Xu W Y, Zhou L, etc. Mechanism of rapidly solidified satellites formation in gas atomized powders: Simulation and characterization[J]. Powder Technology, 2023, 418: 118162.
- [56] Mohammad R J, Hesam P, Leonardo I, etc. Comparative assessment of gas and water atomized powders for additive manufacturing of 316 L stainless steel:

- Microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance[J]. *Materials Characterization*, 2023, 204: 113204.
- [57] Yu H C, Zhang G Q, Li X T, etc. The Fe₇₉Si₈B₁₃ and Fe₇₅Si₈B₁₃Nb₃Cu₁ powder prepared by gas-water two-phase coupled rapid-setting sedimentation atomization (WGC) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 935(2): 167895.
- [58] 陈莹莹, 肖志瑜, 李上奎, 等. 3D 打印用金属粉末的制备技术及其研究进展 [J]. *粉末冶金工业*, 2018, 28(04): 56-61.
- [59] 张国庆, 张义文, 郑亮, 等. 航空发动机用粉末高温合金及制备技术研究进展 [J]. *金属学报*, 2019, 55(09): 1133-1144.
- [60] 柳戌昊. 浅谈雾化法制取金属粉末技术 [J]. *技术与市场*, 2008, (05): 56-58.
- [61] 刘治平, 王柏意. 国外水雾化制粉进展 [J]. *湖南冶金*, 1993, (04): 50-55+65.
- [62] 汤鹏君, 任哲峥, 杨克勇, 等. 气雾化法制备 3D 打印金属粉末的工艺研究进展 [J]. *机械工程材料*, 2023, 47(11): 87-95.
- [63] 马尧, 王旭, 胡宇, 等. 真空气雾化制备 MIM 用 316L 粉末研究 [J]. *热喷涂技术*, 2017, 9(01): 60-64.
- [64] 蔡智勇, 刘宁, 朱协彬, 等. 氮气雾化法制备纯铜粉末的显微形貌及性能研究 [J]. *安徽工程大学学报*, 2020, 35(03): 9-13.
- [65] Beckers D, Ellendt N, Fritsching U, etc. Impact of process flow conditions on particle morphology in metal powder production via gas atomization [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(1): 300-311.
- [66] 刘再西, 卢德宏, 王长军, 等. 气雾化参数对 SLM 用 1720 MPa 级马氏体时效钢粉末特性的影响 [J]. *金属热处理*, 2022, 47(09): 54-59.
- [67] 王博亚, 卢林, 吴文恒, 等. 紧耦合气雾化技术制备选区激光熔化用 18Ni300 合金粉末的研究 [J]. *粉末冶金技术*, 2020, 38(03): 222-226.
- [68] Gao C F, Xiao Z Y, Zou H P, etc. Characterization of spherical AlSi10Mg powder produced by double-nozzle gas atomization using different parameters [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(02): 374-384.
- [69] Ozbilen S. Influence of atomising gas pressure on particle shape of Al and Mg

- powders[J]. Powder Technology, 1999, 102(02): 109-119.
- [70] 孔水龙, 石磊, 厉峰, 等. 真空气雾化制备 18Ni300 马氏体时效钢粉末及其组织变化[J]. 粉末冶金工业, 2021, 31(05): 11-15.
- [71] Ozbilen S. Influence of superheat temperature on particle size and shape of gas atomized copper powder[J]. Powder Report, 1992, 47(01): 49.
- [72] 陆亮亮. 3D 打印用球形钛粉气雾化制备技术及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [73] 郑明月. 气雾化法制备增材制造用钛合金粉末研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [74] 尹燕, 董开基, 李治恒, 等. 激光熔覆用 Fe-Cr 合金粉末的紧耦合真空气雾化制备技术[J]. 中国激光, 2021, 48(14): 145-153.
- [75] 张艳红, 董兵斌. 气雾化法制备 3D 打印金属粉末的方法研究[J]. 机械研究与应用, 2016, 29(02): 203-205.
- [76] Zhang L, Chen X W, Li D, etc. A comparative investigation on MIM418 superalloy fabricated using gas- and water-atomized powders[J]. Powder Technology, 2015, 286: 798-806.
- [77] 董开基. 紧耦合真空气雾化制备 Fe-Cr 合金粉末工艺及性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- [78] 赵少阳, 谈萍, 李增峰, 等. 增材制造用球形 TiAl 合金粉末制备工艺研究[J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(06): 488-493+498.
- [79] 李响, 曾克里, 何鹏江, 等. 紧耦合气雾化参数对 3D 打印用金属粉末性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2021, 39(02): 172-176.
- [80] Li Q, Huang Y Y. Numerical Simulation Research of Air-Assisted Atomizer Internal Gas Flow Field Based on Fluent[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 3360(599-601): 377-380.
- [81] 陈美玲. 基于 CFD 的真空气雾化喷嘴参数对流场特性和粒径分布影响的研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2022.
- [82] Yan Q S, Zhang F X. The Numerical Simulation of Flow Field of Target Type

- Impinging Stream Nozzle Based on Fluent[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1700(490-495): 1501-1505.
- [83] Yeo K H, Ahn H S, Han H K. Mechanical Milling of Prealloyed Cu-Cr Powders Prepared by Gas Atomization[J]. *Advanced Materials Research*, 2007, 91(26-28): 469-472.
- [84] Feng Y, Qiu T. Preparation, characterization and microwave absorbing properties of FeNi alloy prepared by gas atomization method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 513: 455-459.
- [85] 赵晓飞. 气雾化铁基非晶合金粉末的工艺优化与性能评价[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- [86] Carrington M, Daure J, Ratia V, etc. Microstructural characterisation of Tristelle 5183 (Fe-21%Cr-10%Ni-7.5%Nb-5%Si-2%C in wt%) alloy powder produced by gas atomisation[J]. *Materials Design*, 2018, 164: 107548.
- [87] 盛艳伟, 徐骏, 张少明, 等. 气体雾化法制备 BNi-7 钎料粉末的研究[J]. *焊接*, 2014, (09): 15-18+73.
- [88] 张维涛. 双级耦合雾化法制备合金粉末的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
- [89] Hao P, Lihua Z, Junyi C, etc. Size-dependent microstructure evolution and formation mechanisms during the gas atomization process of FGH4113A Ni-based superalloy powder[J]. *Vacuum*, 2023, 209: 111751.
- [90] 李继展, 范志超, 向抒林. 雾化法制备 25Cr35NiNb 合金粉末性能研究[J]. *粉末冶金工业*, 2023, 33(05): 10-16.
- [91] 杨娜, 黄玮, 王玉琦, 等. 铜及其合金梯度结构制备及性能研究进展[J]. *铜业工程*, 2024, (01): 67-80.
- [92] 王映翹, 杨密, 王茵, 等. 铜及铜相关蛋白在肿瘤中的研究进展[J]. *肿瘤代谢与营养电子杂志*, 2022, 9(02): 265-270.
- [93] Zonghao Li, Hongyan Hu, Jing Zhou, etc. Enhancement in mechanical properties, antimicrobial properties and osseointegration ability of porous TC4-5Cu alloys prepared via additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Research and*

Technology, 2024, 29:3011-3023.

- [94] 郑肃, 李雨阳, 陈鹏起, 等.铜及铜合金增材制造技术现状和发展趋势[J].有色金属加工,2024,53(01):23-31.
- [95] 王迪, 卫洋, 田印仟, 等.应用于增材制造的纯铜/铜合金材料研究前沿进展[J].工业技术创新,2023,10(03):9-23.
- [96] Wang J B,Zhou X L,Li J H, etc.A comparative study of Cu–15Ni–8Sn alloy prepared by L-DED and L-PBF: Microstructure and properties[J].Materials Science and Engineering: A, 2022,840:142934.
- [97] Sunil R, Priyadarshini J, Domenico A R, etc.Wear and material characterization of CuSn10 additively manufactured using directed energy deposition[J].Additive Manufacturing Letters, 2023,6:100136.
- [98] Yao C L,Shim D S.Corrosive properties of CuNi2SiCr fabricated through directed energy deposition on a nickel-aluminum bronze substrate[J].Journal of Alloys and Compounds, 2022,918:165776.

攻读硕士学位期间发表的学位论文目录

- 1.朱本章，朱协彬.真空气雾化法制备纯铜粉末工艺及性能研究[J].安徽工程大学学报,2024,39(05).（已录用）

致 谢

时间不声不响的流逝，曾经以为毕业还是很遥远的事，突然发现三年的研究生生活即将结束。在这三年里经历了挫折、迷茫、无助，却让我收获了自信、自主、学识，更充满了对未来生活的期待！在学位论文完成之际，借此机会对那些在科研、学习、生活中帮助我的人表示真诚的感谢。

感谢我的导师朱协彬教授。我这一届毕业的研究生是朱老师所带的最后一届，朱老师仍然对我严格要求，在课题的选题、研究方案的制定、毕业论文的撰写，朱老师都会层层把关，并给出了有价值的意见。为了课题的顺利的进行，朱老师曾带我前去各个公司实地考察，这种认真负责的职业精神在一位老教授身上显得格外耀眼。再次感谢朱老师三年来对我科研、生活上的帮助。

感谢对我帮助的所有人。感谢安徽鑫科新材料科技股份有限公司技术部卢燕、姚廷鑫、王杰等人在试验设备上提供的重要帮助，感谢增材制造研究院提供的一个合适写作环境，感谢我的室友胡继月、张文强、吕四振在日常生活中给我带来快乐，感谢我的师兄韩顺顺、崔陈、彭浩源、张东坤、刘博文等以及我的同门汪国成、江平、苏玉东在科研和学习中给我带来帮助，感谢各位评审老师对我的论文提供的宝贵意见。

最后感谢我的父母一直支持着我，他们理解、宽容我，在未来的工作生活中，我会更加努力，不辜负父母的期待！