

钒钛材料与应用

射频等离子体制备球形钛粉及其在粉末注射成形中的应用

胡凯^{1,2}, 邹黎明², 毛新华², 刘瑞洋², 胡可², 段柏华¹

(1.中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 2.广东省材料与加工研究所, 广东广州 510650)

摘要: 采用射频等离子体球化技术对不规则形貌的氢化脱氢(HDH)钛粉进行球化处理, 研究了不同载气流量、送粉速率和鞘气流量对钛粉形貌和性能的影响。此外, 分别以原始 HDH 钛粉和球化钛粉为原料进行了粉末注射成形(MIM)试验, 研究了烧结样的微观组织及理化性能。研究结果表明: 采用射频等离子体球化技术制备的球形钛粉的粉末特性较 HDH 钛粉有较大的提升, 在制备过程中送粉速率、载气流量、鞘气流量等因素对粉末球化效果有较大影响, 采用球化钛粉制备的 MIM 产品性能要优于 HDH 钛粉制备的 MIM 产品。

关键词: 钛粉; 氢化脱氢钛粉; 射频等离子体球化; 粉末注射成形; 力学性能

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)01-0036-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.01.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of Spherical Titanium Powder by RF Plasma and Its Application in Powder Injection Molding

Hu Kai^{1,2}, Zou Liming², Mao Xinhua², Liu Ruiyang², Hu Ke², Duan Bohua¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2.Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, Guangdong, China)

Abstract: The hydrogenated dehydrogenation (HDH) titanium powder with irregular morphology was spheroidized by RF plasma. The effects of carrier gas flow, powder feeding rate and sheath gas flow on the morphology and properties of titanium powder were studied. In addition, powder injection molding (MIM) experiments were carried out with raw HDH titanium powder and spheroidized HDH titanium powder as raw material respectively, and the microstructure, physical and chemical properties of the sintered samples were studied. The results show that the powder characteristics of spherical titanium powder prepared by RF plasma spheroidization technology are greatly improved compared with those of the HDH titanium powder. In the preparation process, the powder feeding rate, carrier gas flow rate, sheath gas flow rate and other factors have a great influence on the spheroidization of the powder. The MIM sample prepared from the spherical titanium powder has better performance than the MIM sample prepared from the HDH titanium powder.

Key words: titanium powder, hydrogenated dehydrogenation (HDH) titanium powder, RF plasma spheroidization, powder injection molding, mechanical properties

收稿日期: 2019-11-05

基金项目: 广州市国际合作专项(201907010030), 广东省国际合作专项(2018A050506010), 广东省重大科技专项(2018B090904004), 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项(2019GDASYL-0402006), 广东省直科研机构创新能力建设项目(2013B060600006)。

作者简介: 胡凯(1994—), 男, 湖南常德人, 硕士生, 长期从事金属粉末注射成形方面的研究工作。E-mail: 2474628491@qq.com。

0 引言

金属钛作为一种优质轻型金属结构材料, 具有高强度、良好的生物相容性、抗氧化性能、耐腐蚀性等特点, 广泛应用于航空航天、生物医用、化工、军工等领域^[1-2]。由于钛的热导率低, 所以其机加工性能不好, 从而增加了钛的加工制备成本, 严重限制了其大规模应用^[3]。此外, 钛的化学性质活泼, 容易与 C、N、O、H 等发生强烈的反应^[4]。而这些元素的存在会严重影响钛产品的力学性能, 所以在冶炼的时候需要真空环境, 从而增加设备支出。因此, 降低钛产品成本, 改进钛加工工艺一直是研究的重点。

金属粉末注射成形 (Metal Injection Molding, MIM) 是一种将现代塑料注射成形技术引入到粉末冶金领域而形成的一种近净成形技术^[5-7]。该技术在制备小型复杂形状产品方面具有明显的成本优势^[8], 可有效解决钛产品加工难度大的问题。目前, 钛 MIM 用原料粉末为高品质的球形钛粉, 主要采用无坩埚感应熔炼气雾化方法 (Electrode induction melting gas atomization, EIGA) 制备, 价格较昂贵^[9]。近年来, 有研究者采用射频等离子体球化法制备球形钛粉。结果证明该方法制备的钛粉球形度好, 流动性高, 粒度分布窄, 是制备球形钛粉的有效途径^[10-12]。但上述研究采用的是国产自制试验设备, 工艺参数不稳定, 且参数变量较少。

笔者以不规则的氢化脱氢钛粉 (HDH) 为原料, 采用加拿大引进的射频等离子体球化制粉设备制备出高球形度的钛粉。研究了不同工艺参数对钛粉球形度和性能的影响。并且对球化钛粉和 HDH 钛粉制备 MIM 样品的组织结构和性能进行了对比。

1 试验

1.1 原料

试验采用的原料粉末为 -325 目 (0.045 0 mm) 的 HDH 钛粉, MIM 采用聚甲醛基粘结剂体系, 粘结剂体系主成分为聚甲醛 (POM), 其他粘结剂组元还包括乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)、高密度聚乙烯 (HDPE)、硬脂酸 (SA), 四种粘结剂质量比分别为 88 : 5 : 5 : 2。各组元主要性质如表 1 所示。

1.2 粉末球化及 MIM 试验

采用加拿大产 TEKNA-40 kW 射频等离子体制粉系统对原料 HDH 钛粉进行球化处理。以氩气为载气将 HDH 钛粉经送粉探针载入等离子体高温

区, 在等离子体高温和高热传导作用下, 颗粒迅速表面熔融或汽化, 并快速进入球化反应室, 熔融或汽化的钛粉在鞘气的极冷与自身表面张力作用下自然收缩球化, 制得球形钛粉。分别采用原始 HDH 钛粉和球形钛粉进行 MIM 试验, 测试两组不同粉末的振实密度, 然后根据振实密度与理论密度的比值大致确定其装载量 (金属粉末占喂料的体积比)。两种粉末的装载量分别为: HDH 钛粉 (50%)、球形钛粉 (60%)。将粘结剂和原料粉末按照装载量计算重量, 称量后在真空密炼机中进行混炼, 混炼时间设置为 70 min, 混炼温度设置为 190 °C, 辊轴转速设置为 30 r/min。使用破碎机将喂料破碎, 在 JPH80E 型注射机上注射出符合国标的拉伸样。注射生坯在 HT-220LTZL 型催化脱脂炉中采用硝酸作为催化介质进行催化脱脂。脱脂后的样品在 ZHJ-90-16W 型真空烧结炉中烧结出最后成品。

表 1 粘结剂各组元性质
Table 1 Character of binder component

组分	物理性能	
	熔点 / °C	密度 / (g · cm ⁻³)
POM	175	1.42
HDPE	150	0.95
EVA	80	0.96
SA	66	0.96

1.3 性能测试

采用阿基米德排水法测量样品密度, 并计算其相对密度; 使用 DMI3000M 型金相显微镜观察样品的金相组织; 使用 STA 409 PC/PG 型差热分析仪进行 DSC-TG 测试; 使用 ZHU-S 型维氏显微硬度计来测试样品的维氏硬度; 使用 LECO CS600 碳硫测定仪及 ONH836 氧氮测定仪来测量粉末碳、氧含量; 使用 Instron8801 拉伸机进行拉伸试验; 使用 Smart-Lab2 代 XRD 衍射仪进行物相分析; 使用 JXA-8100 扫描电镜观察粉末和烧结样品形貌。

2 结果与讨论

2.1 射频等离子体工艺参数对粉末特性的影响

2.1.1 载气流量对粉末特性的影响

图 1 为不同载气流量下射频等离子体球化粉末的形貌及特性。从图 1 可以看出, 图 1b 中的粉末球形度是最高的, 只有极少量的未被球化的颗粒, 而图 1a 和图 1c 中都有较多不规则未被球化的粉末颗粒。主要原因在于, 载气流量大小直接影响原料颗

粒射入等离子体高温区的速度和粉体分散状态,进而决定了颗粒在等离子体内的滞留时间、运动轨迹与分散状况。当载气流量过小时,团聚的粉体得不到有效的分散,粉末颗粒仍然团聚在一起,所以球形度低;当载气流量过大时,粉末通过高温区的时间较短,并且运行轨迹紊乱,很多粉末没有充分熔融,得

不到有效的球化,所以球形度也不高。由此可以看出载气流量应该控制在一个适当的范围才能尽可能地提高球化率。从图1d可见,载气流量在2.0 L/min时的粉末流动性最好,也对应其具有最好球化效果。此外,当载气流量在2.0 L/min时,球化钛粉的松装密度和振实密度是最高的。

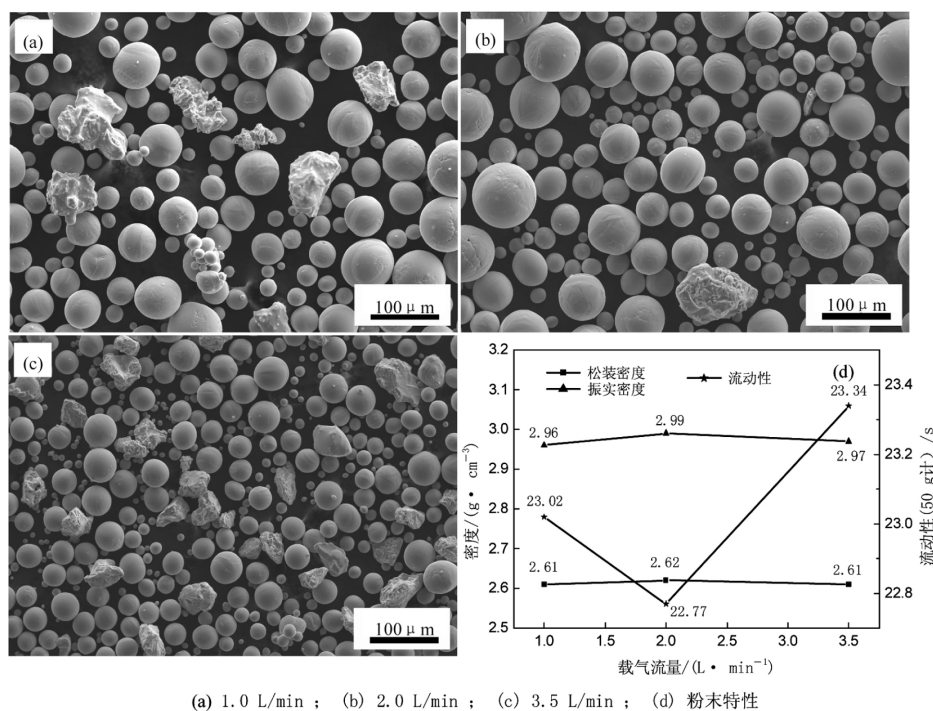


图1 不同载气流量下钛粉的形貌及特性

Fig.1 SEM image and characters of titanium powders at different carrier gas flow rates

2.1.2 送粉速率对粉末特性的影响

图2是不同送粉速率下射频等离子体球化粉末的形貌及特性,从图2可以发现,随着送粉速率的增加,未被球化的粉末颗粒数逐渐增加,这一结果出现的原因在于,当送粉速率较高时,粉末颗粒的运动轨迹杂乱,颗粒间碰撞加剧继而偏离了等离子体高温区,粉末的吸热不足,熔融不充分,所以球化率较低^[13-14],而在低速率下则相反。可见,保持较低的送粉速率更有利于粉末颗粒充分球化。由图2d可见,随着送粉速率的增加,球化粉末的流动性表现为下降的趋势。但是,松装密度和振实密度随之增加,原因可能在于不同形貌的粉末互相填充空隙效果更好。

2.1.3 鞘气(He)流量对粉末特性的影响

图3是不同He气流量下射频等离子体球化粉末的形貌及特性。从图3可以看出,随着鞘气流量的增加,粉末颗粒的球形度逐渐升高,主要原因在于He气的加入可以增大等离子体的热导率,利于等离

子体与钛粉间热能的传递,可见,在一定范围内,He气的流量越大,越有利于粉末球化。图3d中粉末特性表明当He气流量在15 L/min时,其流动性是最好的。

2.1.4 球化对粉末特性的影响

图4为射频等离子体球化前后的粉末形貌。由图4可知,HDH钛粉的粉末颗粒平均粒径在70 μm左右,粉末形貌不规则,表面有明显的褶皱和裂纹,并且有团聚的现象。而射频等离子体球化处理后的粉末平均粒径在40 μm左右,粉末形状呈现为球形,表面光滑圆润,且球形度较高,粉末颗粒间不存在团聚现象,分散性优异。对球化处理前后粉末特性进行表征可以发现,球化后粉末的松装密度、振实密度和流动性相比于球化前的HDH钛粉都有极大的改善,碳含量降低为0.14%,氧含量降低到了 $1\,000 \times 10^{-6}$ 以下,为 947×10^{-6} (表2),而部分国产设备制备的球形钛粉氧含量只能控制在 $2\,000 \times 10^{-6}$ ^[12]。这

主要是因为粉末的球化过程是在氩气环境中进行的, 密闭性好, 颗粒在经过等离子体高温区时颗粒迅

速表面熔融或汽化, 表面氧化层被去掉, 所以氧含量相比于原料粉末有所降低。

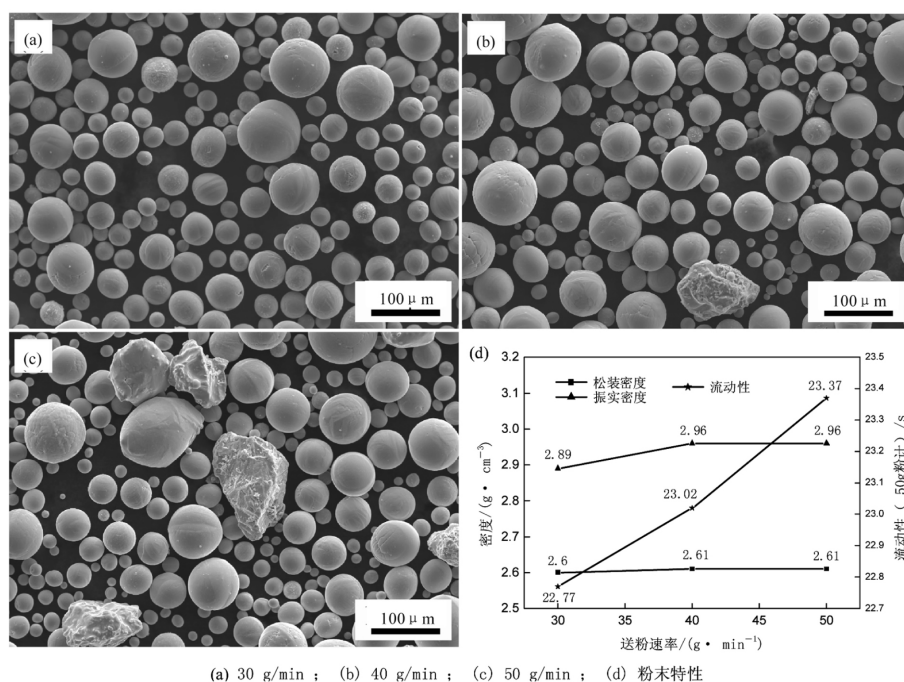


图 2 不同送粉速率下钛粉的形貌及特性

Fig.2 SEM image and characters of titanium powders at different feeding rates

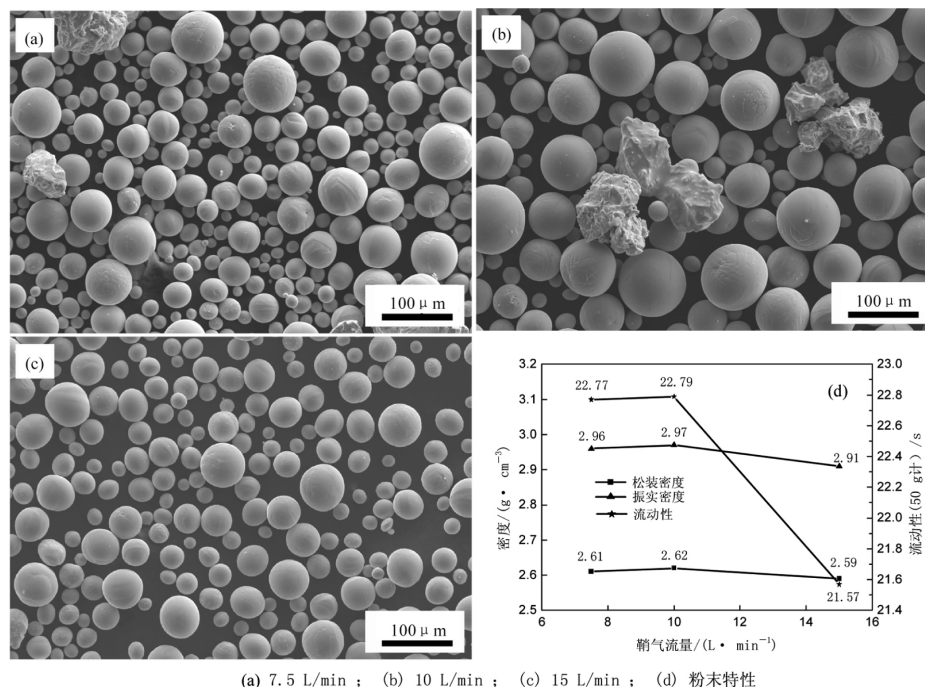


图 3 不同 He 气流量下钛粉的形貌及特性

Fig.3 SEM image and characters of titanium powders at different He gas flow rates

优化工艺参数: 载气流量为 2.0 L/min、送粉速率为 30 g/min、鞘气流量为 15 L/min。

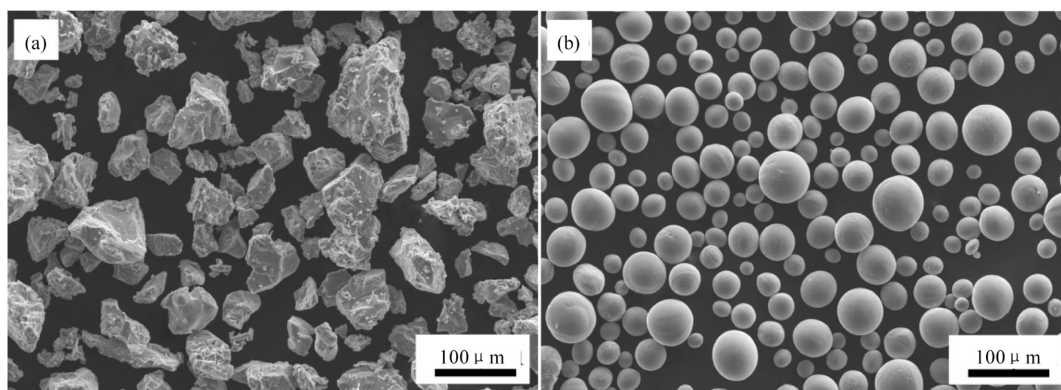
2.2 粉末形貌对钛 MIM 组织与性能的影响

2.2.1 烧结工艺的制定

图 5a 为采用 HDH 钛粉制备注射喂料的 DSC-TG 曲线, 图 5b 为采用球化后钛粉制备注射喂料

的 DSC-TG 曲线。可以看出, HDH 钛粉的 DSC 曲线有两个较为明显的吸热阶段, 第一个阶段是 163.3~172.2 °C; 第二个阶段是 311.3~411.3 °C。对应的 TG 曲线有两次明显的质量变化阶段, 第一个阶段是 235.4~405.9 °C, 质量损失了 17.62%; 第二个阶段在 405.9~475 °C, 质量损失 2.1%。球化

后钛粉的 DSC 曲线可以看到有两个明显的吸热阶段: 第一个阶段在 163.6~170.5 °C; 第二个阶段在 280.7~410.5 °C。对应的 TG 曲线有两次明显的质量变化阶段, 第一个阶段在 265~402.4 °C, 质量损失 13.78%, 第二个阶段在 402.4~481.9 °C, 质量损失 1.08%。



(a) 优化前
(b) 优化后
优化工艺参数: 载气流量为 2.0 L/min、送粉速率为 30 g/min、鞘气流量为 15 L/min

图 4 球化前后粉末形貌

Fig.4 SEM of titanium powders before (a) and after (b) spheroidization

表 2 球化前后粉末特性

Table 2 Powder characters before and after spheroidization

粉末	粉末粒径/ μm		松装密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	振实密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	流动性(以 50 g 钛粉计) /s	C 含量/%	O 含量 $\times 10^6$
	D_{50}	D_{90}					
球化前	17.8	35.3	1.87	2.27	41.56	0.015	1 093
球化后	16.6	28	2.59	2.91	21.57	0.014	947

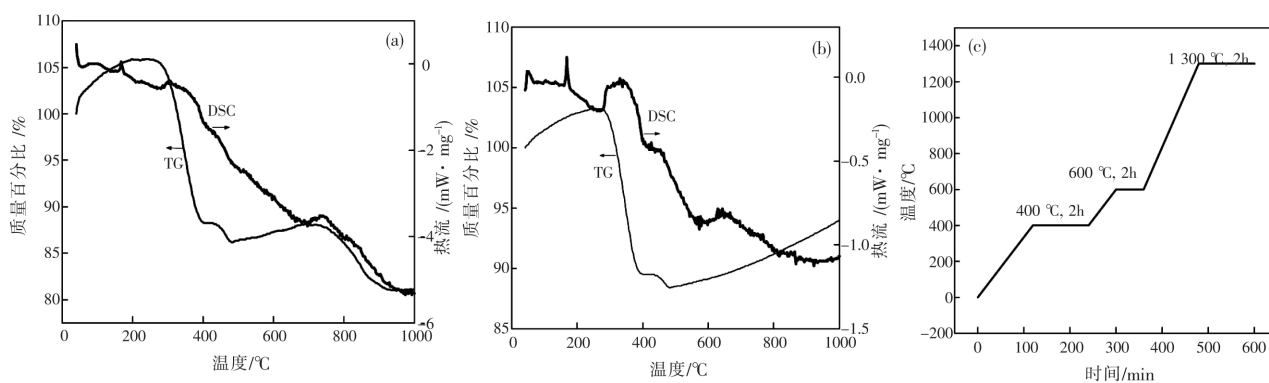


图 5 钛粉注射成形喂料 DSC-TG 曲线及烧结工艺路线

Fig.5 DSC-TG curve of feedstock and sintering process for titanium powder injection molding

图 5 显示二者失重阶段大致相同, 在 235.4~405.9 °C 结合粘结剂各组元的分解温度可以推断这个阶段主要是分解温度较低的 POM 和 SA 分解挥发, 402.4~481.9 °C 这个阶段主要是 EVA 和 HDPE 发生了分解。由此制定的烧结工艺如图 5c 所示。

2.2.2 微观组织

图 6 为采用两种不同粉末制备的烧结样的扫描图像。如图 6a 所示, 采用 HDH 钛粉制备的烧结样的微观组织由不规则的 α -Ti(区域 A) 组成, 晶间伴随有少量的 β -Ti(区域 B), 此外表面有许多析出物

存在呈现为条状或片状,部分析出物的长度达到 10 μm 。采用球化钛粉制备的烧结样是典型的网篮组织^[15],如图 6b 所示,原始 β 晶界破碎, α 相主要呈现为片状,部分呈现为针状,主要是因为烧结时随炉冷却速度较慢有关,大量的取向相同的板条状 α 相组成的集束交错排列,和 HDH 钛粉制备的烧结样类似,球化钛粉的烧结样也存在析出物,但析出物形

貌为长条状,长度大约为 5~20 μm 。为证明析出物的元素组成,对析出物的成分进行了分析。图 6c 为两种烧结样的 XRD 分析结果,结果表明,两种烧结样都存在 TiC 和 α -Ti 相, β -Ti 由于含量太少,无法检测出。其中,采用 HDH 钛粉制备的烧结样存在大量的 TiC,采用球形钛粉制备的烧结样主要成分是 α -Ti, TiC 的含量相对较少。

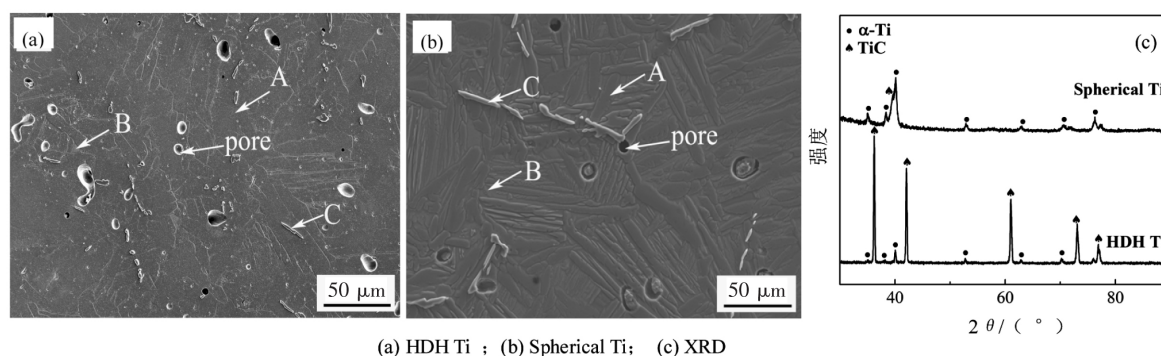


图 6 烧结样的 SEM 图及 XRD 结果

Fig.6 SEM image and XRD patterns of sintered samples

表 3 为两种烧结样 C 区域的能谱分析结果。对于这两种样品,C 区域即析出物元素组成为 Ti 和 C,推测析出物极有可能是 TiC 相,对析出物附近区域的面扫结果(如图 7 所示)也证明在析出物处有明显的 C 元素富集效应。分析 TiC 相出现的原因可能是在烧结过程中,残留粘结剂中 C 元素和 Ti 元素

在高温下原位复合生成了 TiC 硬质相^[16-17]。

表 3 烧结样 C 区域的元素组成

Table 3 Chemical composition of area C in sintered samples

样品	C 含量/%	Ti 含量/%
HDH Ti	14.34	85.66
Spherical Ti	13.71	86.29

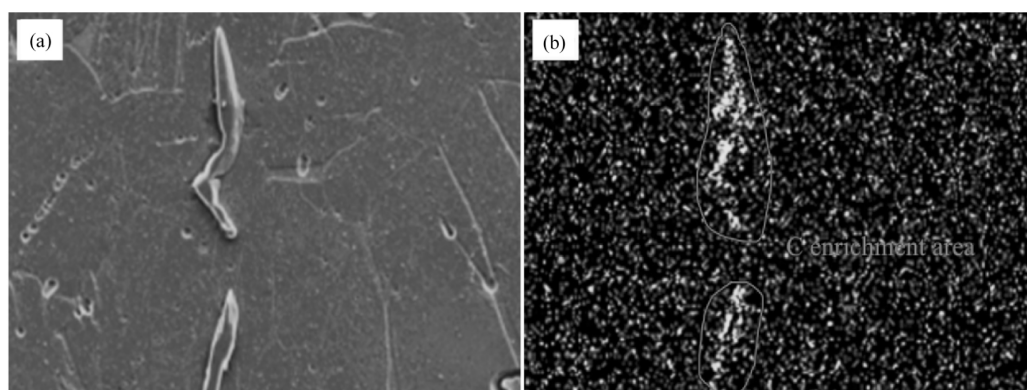


图 7 烧结样面扫图

Fig.7 EDS mapping of sintered sample

2.2.3 力学性能

表 4 为两种烧结样的力学性能及杂质含量。从表 4 可以看出,采用 HDH 钛粉制备的烧结样的杂质含量(C/O 含量)要远远高于球化钛粉制备的烧结样。其原因在于,首先,HDH 钛粉的形貌不规

则,在催化脱脂过程中,不规则的粉末容易堵塞粘结剂的挥发通道,导致其催化脱脂率低于球形钛粉制备的样品;其次,HDH 钛粉表面有较多的裂纹存在,粘结剂容易进入裂纹中,这样势必容易增加残留粘结剂的含量,进而导致最终杂质含量的增

加。过高的杂质含量加剧了样品的脆性^[18],导致其拉伸性能不佳,抗拉强度和延伸率都低于球化钛粉制备的烧结样。但是另一方面,较高的杂质含量提高了样品的抗压应力的能力,所以可以看

到 HDH 钛粉制备的烧结样显微硬度高于球化钛粉制备的烧结样。球化钛粉制备烧结样的拉伸性能大幅超过 HDH 钛粉制备的烧结样,并且超过了四级纯钛的性能要求。

表 4 烧结样力学性能和杂质含量
Table 4 Mechanical properties and impurities content of sintered sample

样品	C 含量/ %	O 含量/ %	收缩率/ %	相对密度/ %	抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	延伸率/ %	硬度 (HV)	脱脂率/ %
HDH Ti	0.33	0.76	19.27	96.74	582	467	2.9	398	92.86
球形钛	0.15	0.34	96.76	15.35	838	729	5.3	330	99.14
Ti grade 4	0.08	0.4			550	483	15	221	

3 结论

1) 氢化脱氢钛粉(HDH)经过射频等离子体球化处理后,粉末形貌和特性得到极大的改善。粉末由不规则形状变为球形,粉末颗粒表面裂纹和褶皱消失,表面粗糙度降低。同时球化后粉末的氧含量有所降低。探究几种工艺参数对球化的作用效果后发现,当载气流量为 2.0 L/min、送粉速率为 30 g/min、鞘气流量为 15 L/min 时,粉末的熔融程度最为充分,球化效果最佳。

2) 采用球化钛粉,通过 MIM 技术制备的烧结样在杂质含量的控制上要优于采用 HDH 钛粉制备的烧结样。并且,其抗拉强度也要优于后者。以两种粉末作为原料的 MIM 产品都由 α -Ti 和少量的 β -Ti 组成,其中,球化钛粉制备的 MIM 产品微观组织为网篮状,HDH 钛粉制备的 MIM 产品的微观组织由不规则的片状 α -Ti 和少量的晶间 β -Ti 组成,在烧结过程中两种粉末制备的样品均出现了 TiC 相。最终产品均为 TiC 颗粒增强的钛基复合材料。

参考文献

- [1] Froes F H S. Advances in titanium metal injection molding [J]. Powder Metallurgy & Metal Ceramics, 2007, 46(5-6): 303-310.
- [2] Cui C, Hu B, Zhao L, et al. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development [J]. Materials & Design, 2011, 32.3: 1684-1691.
- [3] Christoph Leyens, Manfred Peters. Titanium and titanium alloys [M]. Wiley, 2005.
- [4] Zhao Yongqing, Chen Yongnan, Zhang Xuemin. Phase transformation and heat treatment of titanium alloy [M]. Changsha: Central South University Press, 2012.
(赵永庆, 陈永楠, 张学敏. 钛合金相变及热处理 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012.)
- [5] German R M. Progress in titanium metal powder injection molding [J]. Materials, 2013, 6(8): 3641-3662.
- [6] Qian M. Metal injection moulding (MIM) of titanium and titanium hydride reviewed at PM Titanium 2013 [J]. PIM Int, 2013, 8: 67-74.
- [7] Esteban P G, Bolzoni L, Ruiz-Navas E M, et al. PM processing and characterisation of Ti-7Fe low cost titanium alloys [J]. Powder Metallurgy, 2011, 54(3): 242-252.
- [8] German R M, Hens K H. Identification of the effects of key powder characteristics on powder injection molding [J]. Metal Powder Report, 1992, 47(10): 55.
- [9] Anderson I E, Terpstra R L. Progress toward gas atomization processing with increased uniformity and control [J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 326.1: 101-109.
- [10] Zhang Haibao, Bai Liuyang, Hu Peng, et al. Single-step pathway for the synthesis of tungsten nanosized powders by RF induction thermal plasma [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2012, 31(31): 33-38.
- [11] Boulos M. Plasma power can make better powders [J]. Metal Powder Report, 2004, 59(5): 16-21.
- [12] Wang Jianjun. Study on the process and numerical simulation of spherical powders prepared by radio frequency plasma [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
(王建军. 射频等离子体制备球形粉末及数值模拟的研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2015.)

(下转第 53 页)

PO₄/C 的性能显著下降, 这可能是因为过烧, 导致材料结构变化出现了缺陷, 从而电化学性能下降。

2) 煅烧温度为 750 °C 时, 正极材料 LiFePO₄/C 的结构更稳定, 电化学性能测试中, 该材料电化学阻抗更小, 可逆性更高, 电极极化也较小。

3) 煅烧温度为 750 °C 下的正极材料 LiFePO₄/C 表现出良好的放电性能, 在不同电流密度下 0.1C、0.2

C、1C、2C 和 5C 的放电比容量分别为 150.5、142.2、128.1、117.8 和 105.4 mAh/g; 循环性能方面以 5C 电流密度循环 10 次, 容量保持率为 97.7%。

综上, 采用冷冻干燥法制备正极材料 LiFePO₄/C 的最佳烧结温度为 750 °C, 该条件下正极材料 LiFePO₄/C 的综合性能表现更好。

参考文献

- [1] Liu Liying, Xiao Wenxue, Guo Jianfeng *et al.* Nanocomposite LiFePO₄ · Li₃V₂(PO₄)₃/C synthesized by freeze-drying assisted sol-gel method and its magnetic and electrochemical properties [J]. Science China-Materials 2018, 61(1): 39–47.
- [2] Tian Xiaohui, Chen Zhonghua, Zhu Yanbin *et al.* 3D graphene aerogel framework enwrapped LiFePO₄ submicron-rods with improved lithium storage performance [J]. Journal of Alloys and Compounds 2019, 810.
- [3] Tu Xiaofeng, Zhou Yingke, Song Yijie. Freeze-drying synthesis of three-dimensional porous LiFePO₄ modified with well-dispersed nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science 2017, 400: 329–338.
- [4] Zhecheva E, Mladenov M, Zlatilova P *et al.* Particle size distribution and electrochemical properties of LiFePO₄ prepared by a freeze-drying method [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2010, 71(5): 848–853.
- [5] Liu Liying, Cao Zujie, Cui Yanyan *et al.* Nanocomposites LiM_xFe_{1-x}PO₄/C synthesized via freeze drying assisted sol-gel routine and their magnetic and electrochemical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds 2019, 779: 339–346.
- [6] Veronica Palomares, Aintzane Goni, Lzaskun Gil de Muro *et al.* New freeze-drying method for LiFePO₄ synthesis [J]. Journal of Power Sources 2007, 171(2): 879–885.
- [7] Jiang Guodong, Hu Zhihai, Xiong Jian *et al.* Enhanced performance of LiFePO₄ originating from the synergistic effect of graphene modification and carbon coating [J]. Journal of Alloys and Compounds 2018, 767: 528–537.
- [8] Lv Yiju, Huang Bin, Tan Jiaxu *et al.* Enhanced low temperature electrochemical performances of LiFePO₄/C by V³⁺ and F-co-doping [J]. Materials Letters 2018, 229: 349–352.
- [9] Hari Raj, Anjan Sil. Effect of carbon coating on electrochemical performance of LiFePO₄ cathode material for Li-ion battery [J]. Ionics 2018, 24(9): 2543–2553.
- [10] Xi Xiaoli, Chen Guanglei, Nie Zuoren *et al.* Preparation and performance of LiFePO₄ and LiFePO₄/C cathodes by freeze-drying [J]. Journal of Alloys and Compounds 2010, 497(1–2): 377–379.
- [11] Jinsub Lim, Jiyeon Gim, Jinju Song *et al.* Direct formation of LiFePO₄/graphene composite via microwave-assisted polyol process [J]. Journal of Power Sources 2016, 304: 354–359.
- [12] Gao Libin, Xu Zhengrui, Zhang Shu. The co-doping effects of Zr and Co on structure and electrochemical properties of LiFePO₄ cathode materials [J]. Journal of Alloys and Compounds 2018, 739: 529–535.

编辑 杨冬梅

(上接第 42 页)

- [13] Wang Jianjun, Hao Junjie, Guo Zhimeng *et al.* Preparation of spherical niobium powder by RF induction plasma [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy 2014(3): 361–366.
(王建军, 郝俊杰, 郭志猛, 等. 射频等离子体制备球形铌粉 [J]. 粉末冶金材料科学与工程 2014(3): 361–366.)
- [14] Sheng Yanwei, Guo Zhimeng, Hao Junjie *et al.* Characteristics of spherical Ti-6Al-4V powders prepared by RF plasma processing [J]. Journal of University of Science & Technology Beijing 2012, 34(2): 164–168.
(盛艳伟, 郭志猛, 郝俊杰, 等. 射频等离子体制备球形 Ti-6Al-4V 粉末性能表征 [J]. 北京科技大学学报 2012, 34(2): 164–168.)
- [15] Zhao Yongqing. Metallographic map of titanium and titanium alloys [M]. Changsha: Central South University Press 2011.
(赵永庆. 钛及钛合金金相图谱 [M]. 长沙: 中南大学出版社 2011.)
- [16] Huang L J, Geng L, Xu H Y *et al.* In situ TiC particles reinforced Ti6Al4V matrix composite with a network reinforcement architecture [J]. Materials Science & Engineering A 2011, 528(6): 2859–2862.
- [17] Qi J Q, Sui Y W, Chang Y *et al.* Superior ductility in as-cast TiC/near-α Ti composite obtained by three-step heat treatment [J]. Vacuum 2016, 126: 1–4.
- [18] Dehghan-Manshadi A, Bermingham M, Dargusch M *et al.* Metal injection moulding of titanium and titanium alloys: Challenges and recent development [J]. Powder Technology 2017, 319: 289–301.

编辑 杨冬梅