

氢化脱氢法制备粉末技术现状

张家硕¹, 史昆^{1,*}, 李昕祺¹, 王伟龙¹, 邱炜宸¹, 刘泊良¹, 李鸿举¹

(1 中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备铸造技术全国重点实验室, 辽宁省沈阳市, 110022)

*通讯作者: 史昆, 男, 正高级工程师, 硕士。E-mail: shikun77@163.com

摘要: 氢化脱氢法 (Hydride-Dehydride, HDH) 是一种以金属的氢化过程的可逆反应为基础的粉末冶金制粉技术, 因其设备简单、成本较低、适合回收材料等优势, 广泛用于钛、锆、铌等活泼金属的粉末制备。随着粉末冶金与增材制造技术的发展, 对粉末性能的要求不断提高, HDH 法作为一种重要的制粉手段, 其研究与改进也日益受到关注。本文系统综述了 HDH 法的基本原理、在典型金属体系中的应用现状, 并重点分析了流化改性和射频等离子球化处理等后续工艺对粉末性能的提升作用。最后, 对 HDH 法在未来高性能金属粉末制备中的发展趋势进行了展望。

关键词: 氢化脱氢法; 金属粉末; 钛合金; 流化改性; 等离子球化

Current Status of Powder Preparation by Hydride-Dehydride Process

ZHANG Jia-shuo¹, Shi Kun^{1,*}, LI Xin-qi¹, WANG Wei-long¹, Qiu Wei-chen¹,
LIU Bo-liang¹, LI Hong-ju¹

(1. China Academy of Machinery Shenyang Research Institute of Foundry Co.,Ltd, National Key
Laboratory of Advanced Casting Technologies, Shenyang ,China, 110022.)

Abstract: The Hydride-Dehydride (HDH) process is a powder metallurgy technique based on the reversible reaction of metal hydride formation and decomposition. Due to its simplicity, low cost, and suitability for recycling materials, it has been widely employed in the production of powders for reactive metals such as titanium, zirconium, and niobium. With the advancement of powder metallurgy and additive manufacturing technologies, increasing demands have been placed on powder performance. As a key powder production method, the HDH process has garnered growing attention for its research and optimization. This paper provides a systematic review of the fundamental principles of the HDH process and its current applications in representative metal systems. Particular emphasis is placed on the enhancement of powder properties through post-treatment techniques such as fluidized bed modification and radio frequency (RF) plasma spheroidization. Finally, the future development trends of the HDH process for the preparation of high-performance metal powders are discussed.

Keywords: hydride-dehydride process; metal powder; titanium alloy; fluidization modification; plasma spheroidization

文章版权由第 17 届亚洲铸造会议及中国机械工程学会铸造分会所有

1 引言

金属粉末作为粉末冶金、电子束选区熔化技术、激光粉末床熔融技术等制造技术的基础原料，其性能直接影响金属制品的组织结构与力学性能。尤其是在航空航天等高端制造领域，对粉末的纯度、粒度分布、形貌、流动性及氧含量提出了更为苛刻的要求。因此，选择合适的制粉工艺成为金属制品制备的关键一环。^[1-2]

目前工业上广泛采用的粉末制备技术主要包括气雾化（GA）、等离子旋转电极法（PREP）、等离子雾化（PA）、机械合金化（MA）和氢化脱氢法（HDH）等。^[3]其中，HDH 法因其原理简单、设备成本低廉、适合活泼金属粉末制备，以及可有效利用回收材料进行二次加工，成为一种兼具工业适应性与经济可行性的制粉手段。尤其在钛、锆、铌等高活性金属的粉末制备中，HDH 法具有不可替代的优势。^[4-5]

HDH 法基本原理是利用金属在氢气环境中形成氢化物后变脆、易于粉碎的特性，将金属氢化后破碎，配合后续的脱氢处理，得到粒径分布可控的金属粉末。虽然 HDH 法制得的粉末普遍呈不规则形貌，流动性与压实性能不及球形粉末，但通过后续球化改性工艺，可大幅提升其在电子束选区熔化技术、激光粉末床熔融技术等先进增材制造领域的适用性。^[6-9]近年来，随着后续球化处理与改性工艺的发展，HDH 法再次受到关注。本文旨在整理 HDH 制粉的技术现状，展望 HDH 制粉技术未来的发展方向。

2 HDH 法在典型金属体系中的应用

2.1 钛及钛合金

HDH 法最早于 1955 年应用于钛粉制备，目前仍是工业用钛粉的主要制备手段之一，广泛应用于钛及钛合金粉制备。^[10]氢化脱氢法制备钛粉的反应过程符合典型的气-固相反应特征，其动力学行为可由图 1 所示。^[11]

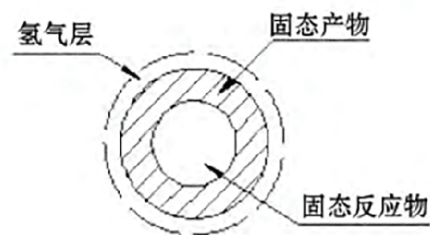
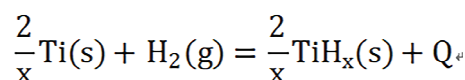


图 1 钛氢化过程基本动力学行为^[11]

Fig. 1. Fundamental kinetic behavior of the titanium hydriding process^[11]

整个过程主要划分为氢化与脱氢两个阶段。氢化阶段氢气分子首先通过 TiH_x 表面的边界层实现外部传质，然后在颗粒表面发生物理吸附与化学吸附，解离为氢原子并通过扩散机制穿越 TiH_x 生成层，进入钛基体表面发生反应生成氢化物。其反应式如下：



脱氢阶段则是在真空或惰性气氛中加热至一定温度后， TiH_x 中的氢原子从晶格中脱附，并通过扩散穿越产物层最终释放到气相，完成脱氢过程。氢化与脱氢过程对氢浓度和温度变化高度敏感，是决定反应速率和效率的关键因素。

赖奇等^[12]，针对于纯钛吸氢过程进行了深入的研究。实验表明，氢化过程与温度密切相关，400℃下，氢化反应不完全。当氢化温度控制在 400-500℃时，钛表面迅速生成 $TiH_{1.942}$ ，500℃以上时反应趋于平稳，系统已接近热力学平衡，同时固体氢化钛的颗粒随反应温度的提高而减小。通过第一性原理模拟进一步揭示了微观机制：氢原子优先占据 α -Ti 晶格结构中的八面体间隙位置，较四面体间隙更具稳定性，对应的固溶热值更低。在持续吸氢过程中，氢原子浓度不断升高，引起晶体体积扩张，最大体积膨胀率可达 3.84%。该结构变化显著增强了材料脆性，是 $TiH_{1.942}$ 便于机械粉碎的内因。

周可心等^[13]，对传统氢化脱氢工艺进行了多项优化改进。在氢化阶段，采用自蔓延高温合成（SHS）技术替代传统的稳态加热加氢方法。通过钛与氢的放热反应实现钛的快速氢化，发现采用 SHS 氢化效率高且时间短。实验中将氢气压力提升至 0.25MPa，氢化温度控制在 350-500℃，成功获得氢质量分数达 4.662%的 δ 相 $TiH_{1.971}$ 氢化钛，

高于理论值 4.040%。破碎过程中，采用了闭环气流研磨的方式，在氩气环境下通过高速气流冲击破碎氢化钛粉末，替代了传统钢球球磨。有效减少金属污染，并实现更均匀的粒度分布。脱氢过程中，将传统真空脱氢改为减压点燃工艺。通过在脱氢炉中点燃释放的氢气，结合阶梯式升温，减少了 O、N、C 等杂质元素的引入，同时降低了能耗并延长设备寿命。脱氢后钛粉表面光滑，晶格体积收缩 19.4%。

2.2 锆与锆合金

锆粉主要应用于核工业领域，其对纯度与杂质控制要求极高。^[14]氢化脱氢工艺广泛应用于锆及锆合金制粉。^[15-16]目前，锆合金中的氢扩散会形成四种不同晶体结构的氢化物，分别是 δ -氢化物($ZrH_{1.5-1.7}$)、 γ -氢化物(ZrH)、 ϵ -氢化物(ZrH_2)和 ζ -氢化物(Zr_2H)，其中 ζ -氢化物(Zr_2H)是亚稳态，往往会自行分解。^[17]锆氢相图如图 2 所示。^[18]氢化过程中最终形成的是 ZrH_2 。海绵锆的最大吸氢量，即氢质量分数为 2.14%。在 400-800℃ 下，锆吸收氢气会发生如下一系列的相变，即： α -Zr $\rightarrow\beta$ -Zr $\rightarrow\delta$ -Zr $\rightarrow\epsilon$ -Zr。吸氢过程中， α -Zr 逐步转化为 ϵ -Zr。氢化后的锆基体体积发生膨胀，约膨胀 15%，晶格发生了严重的扭曲变形，材料内部产生残余应力，引发微裂纹的萌生。当晶界析出氢化物形成连续的网状结构时，材料内部产生持续的拉伸应力。拉伸内应力大于金属键的结合强度时，会破坏金属塑性，产生脆性。脱氢过程中，当温度达到 540℃ 时 ZrH_2 开始分解，730℃ 达到最大分解速率。脱氢温度往往采用最大分解速率温度，继续增加温度虽然可以缩短脱氢时间，但在较高的脱氢温度下粉末极易团聚结块，需要加强球磨破碎强度。这会提升制备锆粉的技术难度，也浪费了能源，增加了粉末增氧增氮的可能性。^[19]

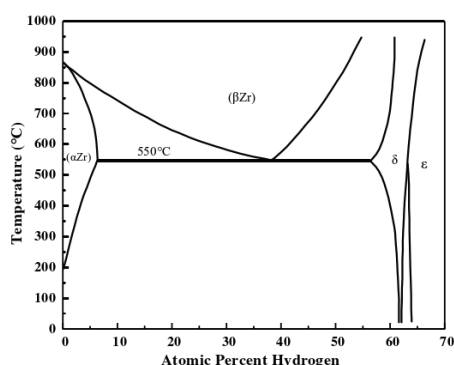


图 2 锆氢相图^[18]

Fig. 2 Zirconium-hydrogen phase diagram^[18]

Liu H 等^[15]优化了氢化、球磨和脱氢的工艺参数。并在氢化过程中额外增加了真空活化步骤。真空活化辅助氢化过程模型如图 3 所示，活化过程去除了海绵锆块表面的氧源，破坏了 ZrO_2 膜的连续性，在粉体表面形成了微裂纹，为氢扩散提供通道，促进了氢化反应进程，降低 ZrH_2 的氧含量。并提升 ZrH_2 中的氢含量，提升氢含量至接近理论值，即 2.14wt.%。经过 30min 的球磨和 650℃ 下 60min 的脱氢处理后，成功制备了氢含量为 9ppm，氧含量为 0.21wt.% 高纯度超细 Zr 粉末。

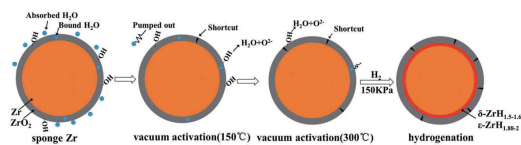


图 3 真空活化辅助氢化过程模型^[15]

Fig. 3 Illustration of the optimized vacuum activation assisted hydrogenation process^[15]

2.3 铌及铌合金

相较于钛和锆，铌较难氢化，铌氢相图如图 4 所示^[20]，氢在金属铌中有着多种存在形式。氢化脱氢过程，铌氢系统主要形成 α 相和 β 相(在大于 38% 氢摩尔分数时出现)。其中 α 为无序固溶体，氢原子任意地占据铌体心立方结构中的四面体间隙位置。如果氢含量超出了固溶度的限制会产生氢化相 β 。 β 相为有序固溶体，它的晶格为面心正交结构，其中氢占据正交结构中四面体间隙位置。 β 相具有很高的脆性，会促进裂纹扩展从而导致脆性断裂，导致了铌的氢脆。^[21]

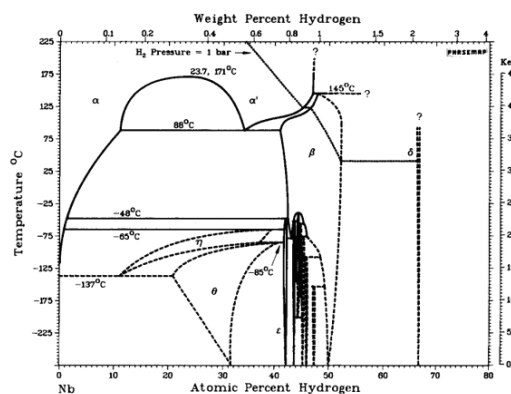


图 4 铌氢相图^[20]

Fig. 4 Niobium-hydrogen phase diagram^[20]

氢化脱氢过程中铌铪最终完全氢化为 β 相, 即 $\text{NbH}_{0.95}$, 氢化动力学模型如图 5 所示。^[23]最大吸氢量, 即氢质量分数为 0.99%。450℃为铌发生氢化反应的最低温度。氢化温度达到 550℃时, 氢化反应已经能够比较完全的进行。800℃的脱氢温度下, 铌的脱氢反应难以发生。当温度升至 850℃和 900℃时, 经过两小时高真空环境的脱氢处理, 铌的氢化物能够实现完全脱氢。^[22]

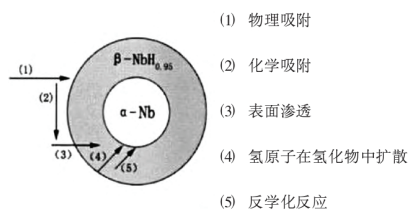


图 5 铌氢化过程基本步骤示意图^[23]

Fig. 5 Schematic diagram of the fundamental steps in the niobium hydriding process^[23]

梁宏源等^[23]开发出控氧氢化法和高温氢化法相结合的工艺。引入镁粉降低氢化过程中的氧化问题, 实现了大规格铌铪一次彻底氢化, 解决铌铪氢化效果差, 氢化料需要二次氢化的问题。成功将制粉过程杂质含量增幅由初始的 120-200g/t 降低到 30g/t 以下。铌粉氧含量低于 500g/t, 降低 60%以上。同时铌粉中镁含量下降 50%-80%, 使铌粉纯度达到 99.9%。

2.4 其他金属体系

钽、稀土等金属体系亦具备采用 HDH 法制备粉末的可行性。刘银元等^[5]针对氢化脱氢过程中传统降氧工艺中因团聚导致的钽粉氧含量偏高问题, 通过合成含羧基、咪唑基和磺酰亚胺基的改性剂包覆纳米镁粉, 利用羧基的酸性去除杂质, 同时咪唑基和磺酰亚胺基通过氢键作用抑制纳米镁粉团聚, 显著提升其分散性和降氧效率。刘雨等^[24]通过实验量化了氢化过程和球磨工艺的关键参数, 解决了传统方法的效率瓶颈, 为稀土粉末的低成本、高质量生产, 但并未对脱氢过程进行深入研究, 仅仅制备了较细的氢化金属粉。尽管钽、稀土等金属体系通过 HDH 法制备, 过程较为复杂, 尚未在钽、稀土等金属体系广泛产业化, 但未来随着研究深入与工艺改进, HDH 法有望广泛使用。

3 氢化脱氢球化改性技术

HDH 粉末虽然具有成本低、杂质少等优势, 但颗粒呈不规则状, 流动性差, 不适用于部分高端应用场景 (如 3D 打印)。因此, 粉末的后处理球化技术成为关键研究方向。

3.1 流化床表面改性

流化改性是一种利用流态化技术对材料进行物理或化学处理的方法, 通过气体或液体流动使固体颗粒悬浮并呈现类流体行为, 从而优化材料的性能。对于采用 HDH 制备的金属粉末而言, 其改性过程依赖气-固流化。依靠惰性气流将氢化粉末或完成氢化脱氢的粉末颗粒悬浮于反应器中, 使其在类液态状态下不断发生高频率的碰撞、摩擦及表面扩散作用。在特定的温度和气氛条件下, 这些动态作用可促使颗粒产生局部塑性变形, 甚至轻微熔融, 优化粉末形貌和表面特性, 使形状趋于球形, 显著改善其流动性、分散性和打印适用性。^[6]

陈佳男等^[7]采用高纯氩气在 450-900℃ 范围内对氢化脱氢后的 Nb521 合金粉末进行流化改性处理, 成功制备出适用于激光选区熔化技术的近球形 Nb521 合金粉末。流化处理显著提升了粉末的球形度和粒度, 粉末流动性指数提高至 66, 铺展均匀性较原始粉末大幅度提升, 缓解了粉末的团聚和搭桥现象。纯度有轻微的上升, 氧含量经流化后降至 0.22wt%, 氮、碳元素并未增加。

3.2 射频等离子体球化技术

射频等离子体球化 (Plasma Spheroidization) 的基本原理是将氢化脱氢 (HDH) 法制备的粉末送入高温等离子体流场中, 粉末颗粒受热熔融后, 熔融的液滴在表面张力和极高的温度梯度共同作用下迅速凝固形成球形粉体。等离子体球化对进粉粒径、能量密度与气氛控制要求较高, 但其可显著提升粉末的打印适用性。^[8]

送粉速率、载气流量以及球化功率是影响球化效果的关键工艺参数。刘博文^[9]以钎合金屑料为原料, 采用氢化脱氢工艺制备钎合金粉末, 并送入射频感应等离子体球化设备中, 钎合金粉末的球化率随着送粉速率和载气流量的增加而显著降低, 球化功率的增加对球化率的提高有促进作用。优化工艺所制得的球形钎合金粉末具有高球形度, 球化率超过

90%，且粉末颗粒内部结构致密。纯度较高，氢含量为 900ppm，氧含量为 2800ppm。

4 结论与展望

本文综述了 HDH 法的应用现状，分别在钛、锆、铌、钽、稀土等金属体系中阐述了其的主要工艺原理，介绍了氢化脱氢过程中的关键参数，最后介绍了流化处理与等离子体球化等改性工艺的主要工艺原理及工程应用价值。

HDH 法目前已成功应用于钛、锆、铌的产业化应用。但在钽及稀土金属领域的产业化应用仍存在诸多问题。未来需加强对钽、稀土等金属体系氢化和脱氢机制的深入研究，优化工艺参数，降低 O、N、C 等有害元素的引入，提升粉末纯度，实现工业化应用。HDH 法与球化改性技术的结合亦将成为研究热点。通过 HDH 预处理+球化改性，生产能够应用于高端制造领域的高纯净，高球形度粉末，兼顾成本与性能，进一步提高氢化脱氢法在高新领域中的应用。

参考文献:

- [1] 韩寿波,张义文,田象军,等.航空航天用高品质 3D 打印金属粉末的研究与应用[J].粉末冶金工业, 2017, 27(6):8.
- [2] Jiao M, Long H, Xiao B, et al. Electron Beam Powder Bed Fusion Additive Manufacturing: A Comprehensive Review and Its development in China[J]. Additive Manufacturing Frontiers, 2024: 200177.
- [3] 崔子振,李启军,梅恩,等.粉末冶金钨合金的研究进展[J].铸造技术, 2025(3).
- [4] Zhou X, Yuan T, Xu Y. Complex-shaped titanium components fabricated via metal injection molding using hydride-dehydride titanium powder[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2024, 126: 220-229.
- [5] 刘银元,魏鹏飞,黄沙飞.一种低氧钨粉的制备工艺:202410553054[P][2025-05-25].
- [6] Zheng Y, Zhang J, Liu Y, et al. Dehydrogenation and spheroidization of titanium hydride powder based on fluidization principle[J]. Heat Treatment and Surface Engineering, 2020, 2(1): 22-29.
- [7] 陈佳男, 丁旺旺, 朱科研, 等. 3D 打印用近球形 Nb521 合金粉末的流化制备[J].粉末冶金技术, 2022, 40(2): 126-130.
- [8] 应真鸿, 谭冲, 施麒, 等. 射频等离子体制备增材制造用球形钛钨合金粉末[J]. 钢铁钨钛, 2021, 42(3): 64-73.
- [9] 刘博文.射频等离子球化技术制备钨合金粉末的研究[D].四川大学,2021.
- [10] 杨芳, 李延丽, 申承秀, 等. 钛及钛合金粉末制备与成形工艺研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(4): 330-337.
- [11] 王尊, 杨绍利. 氢化脱氢工艺制备钛粉研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2014, 42(5): 23-27.
- [12] 赖奇, 彭富昌, 陈映志, 等. 钛的吸氢制备及其能量分析[J]. 钢铁钨钛, 2024, 45(6): 34-38.
- [13] 周可心, 杨占鑫, 王俊博, 等. 自蔓延高温合成氢化-脱氢制备钛粉工艺优化[J]. 粉末冶金技术, 2025, 43(1): 109-115.
- [14] Jiang N, Bian H, Song X, et al. Recent Advances in joining of zirconium and zirconium alloy for nuclear industry[J]. Metals and Materials International, 2024, 30(10): 2625-2654.
- [15] Liu H, Lian L, Liu Y. Vacuum activation assisted hydrogenation-dehydrogenation for preparing high-quality zirconium powder[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2019, 34(6): 630-636.
- [16] 车恩林, 王振宏, 苏宁, 等. 氢化脱氢工艺在锆-2 合金粉末制取中的应用[J]. 真空, 2024, 61(1): 83-86.
- [17] 李越鑫. 锆氢体系性质和氢原子扩散的第一性原理研究[D]. 中北大学, 2021.
- [18] 聂海龙. Zr-H 合金氢化物析出相场法研究[D]. 中北大学, 2024.
- [19] 康建刚,江垚,贺跃辉,等. 氢化-脱氢法制备锆粉及其性能表征 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20 (04): 655-660.
- [20] Smith J F. The H- Nb (Hydrogen-Niobium) and D- Nb (Deuterium-Niobium) systems[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1983, 4(1): 39-46.
- [21] 龙晋桓. 铌氢系统的结构稳定性、力学性能和相变[D]. 南昌航空大学,2014.
- [22] 程阳. 电子束熔炼铌氢化脱氢制备细颗粒低氧铌粉的研究[D]. 郑州大学, 2018.
- [23] 梁宏源,程越伟,郭顺,等.靶材用铌粉制备方法研究[J]. 云南冶金, 2024, 53(1):118-123.
- [24] 刘雨,陈宇昕,郭海涛,等.氢化法制取稀土金属粉工艺试验[J].冶金与材料, 2024, 44(2):40-42.