

熔盐电解钛粉的粉末冶金性能研究

邓 斌^{1,2}, 穆天柱², 周翔幸¹, 袁铁锤^{1*}

(1. 中南大学粉末冶金研究院, 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083; 2. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:以电解钛粉为原料, 采用模压-烧结的方法制备多孔钛, 对电解钛粉的成型和烧结特性进行了研究, 最后针对制备的多孔钛的力学性能、孔结构、孔径分布及透气率等性能进行了表征。结果表明: 随压制压力的增加, 具有二次颗粒特征的电解钛粉颗粒间搭桥空间逐渐消失, 可通过成型压力和烧结温度的调节获得不同孔隙率和力学强度的多孔钛。电解钛粉与氢化脱氢钛粉相比具有成型性能良好、更易发生烧结致密化、制件孔隙率高、透气率高、杨氏模量高等特点。使用粒径 74~104 μm 的电解钛粉在 70~110 MPa 成型、1 110 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后的多孔钛, 杨氏模量与人体松质骨接近, 透气率和最大孔径满足烧结金属过滤元件 (GBT6887-2019) TG035、TG020 要求, 在人体松质骨植入件以及过滤材料领域有应用前景。

关键词: 多孔钛; 电解钛粉; 模压成型; 烧结; 力学性能

中图分类号: TF124, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0035-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.005

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on powder metallurgical properties of molten salt electrolytic titanium powder

Deng Bin^{1,2}, Mu Tianzhu², Zhou Xiangxing¹, Yuan Tiechui^{1*}

(1. Research Institute of Powder Metallurgy, Central South University, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Electrolytic titanium powder was utilized as the raw material for fabricating porous titanium through press-sintering technique. The forming and sintering characteristics were investigated. Then the mechanical properties, pore structure, pore size distribution and permeability of the prepared porous titanium were characterized. The results show that with the increase of pressing pressure, the bridging space between the particles of electrolytic titanium powder with secondary particle characteristics gradually disappears. Porous titanium powder with different porosity and mechanical strength can be obtained by adjusting the molding pressure and sintering temperature. Compared to HDH titanium powder, electrolytic titanium powder exhibits better molding performance, easier sintering densification, higher porosity, greater permeability, and a higher Young's modulus. A porous titanium was obtained by using electrolytic titanium powder with a particle size of 74~104 μm at 70~110 MPa and then sintering it at 1 110 $^{\circ}\text{C}$, whose Young's modulus is similar to that of human cancellous bone. The permeability and maximum pore diameter meet the requirements of TG035 and TG020 in the standard for sintered

收稿日期: 2024-02-07

作者简介: 邓斌, 1984 年出生, 男, 四川攀枝花人, 高级工程师, 主要从事熔盐电解提钛、钛粉制备相关研究, E-mail: 524123204@qq.com; * 通讯作者: 袁铁锤, 1968 年出生, 男, 湖南新宁人, 教授, 长期从事新材料研发工作, E-mail: tiechuiyuan@csu.edu.cn。

metal filtration elements (GBT6887-2019), indicating promising applications in the fields of human cancellous bone implants and filtration materials.

Key words: porous titanium, electrolytic titanium powder, molding, sinter, mechanical property

0 引言

钛粉工业经过几十年发展,从技术成熟度讲,目前仅有氢化脱氢(HDH)^[1]以及球形钛粉相关工艺^[2-3]具备批量化生产能力,且市场上有一定应用量,但该类工艺以金属钛或钛材为原料,由于现行工业化生产海绵钛方法流程复杂、成本高,导致钛粉价格昂贵。熔盐电解法被认为是一种有望实现低成本提钛,制备钛粉的新工艺,近年来有较多报导,如可溶阳极电解工艺(MER^[4]、USTB^[5-6])、FFC 工艺^[7]等,其中可溶阳极电解工艺对原料具有精炼提纯效果,可以使用低成本原料,在制备成本、钛粉品质上具有一定优势,并且该类工艺已开展半工业级试验,具有较好前景^[8]。

据统计,采用粉末冶金工艺加工成型的钛占钛产品总量的 12%~13%^[9],表明钛粉的粉末冶金应用是一项重要途径。而多孔钛是一种集众多优良特性为一体的优异功能材料,是一种重要的粉末冶金产品,由于其特有的物理特性并且兼具钛的优良化学性质,被广泛应用于化工分离、生物仿生、航空航天以及海洋工程等领域^[10-11]。目前有较多的以钛粉为原料制备多孔钛的报导,具体原料类型有氢化脱氢钛粉/氢化钛粉^[12-13]、球形钛粉^[14-16]等,在众多已公开的制备多孔钛的报导中,由于原料特性的差异,对工艺控制的要求不同,导致制备出的多孔钛性能上也各有差异,最终适用的应用领域也各不相同。因此原料与工艺的匹配也是影响目标材料性能的重要因素。

笔者团队也曾开展过电解钛粉的试制,在电解钛粉原料特性解析的基础上发现其具有堆密度低、二次颗粒等特点,微观形貌具有多孔钛的特性,也有类似研究制备出了具有珊瑚形貌或多孔形貌的电解钛粉^[17-18]。由此表明,熔盐电解钛粉制备多孔钛可能原料,且存在一定的成本及性能优势,但针对电解钛粉的粉末冶金应用方面的研究却无相关报导。

为此笔者以自制电解钛粉为原料,采用模压成型-烧结工艺进行多孔钛试制,开展电解钛粉的粉末冶金性能研究,并与 HDH 钛粉进行比较,一方面探索原料特性与工艺的适配性,另一方面结合性能表

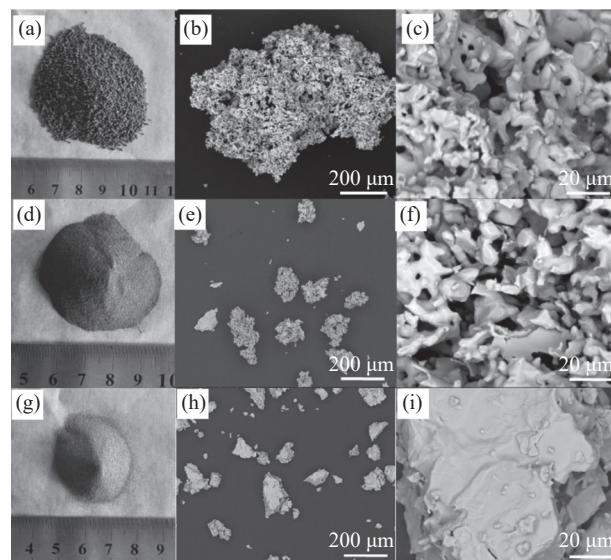
征探索以电解钛粉为原料制备的多孔钛的应用领域,为拓展行业技术路线、开拓电解钛粉应用途径提供技术参考。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验所使用的钛粉为自制电解钛粉,电解钛粉采用熔盐电解工艺获得,粒径范围有两种,分别为 365~833 μm 和 74~104 μm ,另外还与粒径 74~104 μm 的氢化脱氢(HDH)钛粉进行对比。各类钛粉的外观及 SEM 形貌见图 1。两种粒径的电解钛粉的流动性分别为无流动性和 107 s(50 g 计),对应的松堆密度分别为 0.563 g/cm³ 和 0.892 g/cm³,HDH 钛粉流动性为 82 s(50 g 计),松堆密度为 1.52 g/cm³。

从图 1(c)(f) 高倍 SEM 照片可以看出,试验用电解钛粉形貌为细小的颗粒“连接”生长在一起形成的大聚集体,具有二次颗粒的特征,而且自身颗粒就具有多孔特性,与氢化脱氢钛粉的不规则实心颗粒有较大区别。并且电解钛粉还具有松堆密度低、流动性差等特点。表 1 为各种钛粉的化学成分。



(a)(b)(c) 电解钛粉(粒径 365~833 μm); (d)(e)(f) 电解钛粉(粒径 74~104 μm); (g)(h)(i) HDH 钛粉(粒径 74~104 μm)

图 1 钛粉的形貌

Fig. 1 Morphology of titanium powder

1.2 试验方法

使用分析天平称取一定重量的钛粉,于三维混

料机中氩气气氛保护下混料 1 h, 分别装入到直径为 30 mm 和 10 mm 的两种钢模具中, 在给定压力下直接压力成型获得料坯, 料坯在极限真空度 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa 的真空烧结炉内烧结, 保温一定时间后随炉冷却至室温获得多孔钛样品。

1.3 分析表征

使用日本电子 JSM5600LV 型扫描电子显微镜观察原料、多孔钛形貌; 使用游标卡尺测量烧结前料坯尺寸, 质量体积法计算料坯密度, GB/T 5 163-2006 标准方法进行烧结后多孔钛密度的测定, 计算孔隙率(质量体积法); 为表征多孔钛的通孔孔隙率及孔径分布, 使用 Micromeritics AutoPore IV 9 500 压汞仪测试多孔钛孔径分布和孔隙率(压汞仪基于汞的不润湿性, 在压力作用下才能进入孔隙, 在进行压汞测试时, 汞并不能进入样品的闭孔, 因此可以表

征开孔孔隙率), 为消除表面致密层, 压汞测试样品使用 400#砂纸进行表面打磨; 使用 FBP-IV 型多孔材料测试仪按照 GB/T 31 909-2015 标准测试透气率, 按 GB/T 5 249-2013 气泡孔径测试方法对最大孔径进行测试, 测试样品采用直径为 30 mm 模具压制, 烧结后样品尺寸约为 $\varnothing 28.6 \sim 29.9$ mm, 厚度 2.4 ~ 3.1 mm; 使用 YAW-300/5 万能材料试验机进行抗压强度测试, 测试样品采用直径为 10 mm 模具压制, 烧结后样品尺寸约为 $\varnothing 9.6 \sim 9.9$ mm, 厚度 9.8 ~ 10 mm, 对出现压溃峰的样品, 抗压强度为最大压溃力与样品截面积比值, 对没有明显压溃峰的样品, 抗压强度取初始加载曲线的斜率与应力转折平台曲线的交点的应力, 杨氏模量为初始弹性应变区域斜率^[19]。

表 1 钛粉化学成分
Table 1 Chemical compositions of titanium powder

钛粉种类	粒径/ μm	杂质含量/%									
		Ni	Cr	Mn	Na	Ca	Fe	C	N	H	O
电解粉	74 ~ 104	0.04	0.02	<0.01	0.02	0.02	0.04	<0.01	0.010	0.032	0.89
电解粉	365 ~ 833	<0.01	0.01	<0.01	0.02	0.01	<0.01	<0.01	0.007	0.005	0.78
HDH粉	74 ~ 104	0.02	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.05	<0.01	0.010	0.022	0.12

2 结果与讨论

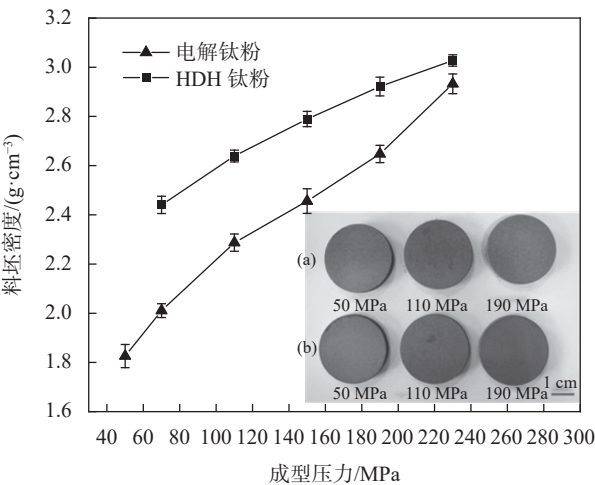
2.1 电解钛粉的压制性能

在 50 ~ 230 MPa 压力范围对粒径为 74 ~ 104 μm 的电解钛粉进行了压制成型试验, 为更清楚地掌握电解钛粉压制特性, 使用了同粒径范围的 HDH 钛粉进行了对比。两种类型钛粉在不同成型压力下获得的料坯的密度如图 2 所示。

从压制的料坯外观形貌看, 两种类型钛粉表面状况均良好, 但氢化脱氢钛粉在低成型压力下成型性较差, HDH 钛粉 50 MPa 成型料坯边角极易破碎, 强度较低。因 HDH 钛粉颗粒为致密实心状, 颗粒受压力挤压时主要依靠不规则壁面相互咬合而成型, 而电解钛粉颗粒由粒径较小的一次颗粒相互连接生长而成, 具有更大的表面积及形状不规则度, 因此受挤压时结合力更强, 所以能够在低成型压力下表现出较好的成型性。

同等压力下氢化脱氢粉料坯密度更高, 两种钛粉的压制过程如图 3 所示。

由于氢化粉料坯孔隙的来源仅为颗粒间的搭桥孔洞, 随压力增加搭桥孔洞空间压缩, 颗粒被挤压变形, 密度上升; 而电解钛粉颗粒为二次颗粒, 其颗粒有大量一次颗粒形成的孔隙, 因此在压制过程中电解钛粉料坯的孔隙来源不仅有二次颗粒搭桥孔洞, 还有原始钛粉一次颗粒间的原有孔隙, 随成型压力的增加, 同氢化脱氢钛粉, 搭桥孔洞空间压缩, 同时还伴随着电解粉一次颗粒原有孔隙的压缩, 因此表现出电解粉料坯随成型压力增加而增大更为迅速的趋势。因此有必要详细研究钛粉压制压力, 烧结制度对孔隙率及其他性能的影响。



(a) 电解钛粉料坯; (b) HDH 钛粉料坯
图 2 不同成型压力获得的料坯密度

Fig. 2 Compact density under different forming pressures

2.2 孔隙率及收缩率

图3(a)为两种粒径的电解钛粉, 74~104 μm 的 HDH 钛粉分别使用不同成型压力压制料坯, 再进行不同温度烧结得到的多孔钛的孔隙率(质量体积法)与成型压力及烧结温度的关系, 烧结时间为 2 h, 图3(b)为各条件下不同样品对应的体积收缩率变化趋势。

结果表明, 电解钛粉料坯随烧结温度的增加孔隙率不同程度地降低, 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 增加至 1 110 $^{\circ}\text{C}$ 时孔隙率降低较为迅速, 但再增加至 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 降低已不明显, 致密化程度有所减缓, 由此表明在 1 110 $^{\circ}\text{C}$ 烧结已基本完成, 再提高温度对增大致密度效果不明显, 但同一温度下, 料坯成型压力对孔隙率影响较大, 说明颗粒间的充分接触可以大幅提高烧结程度; 相同成型压力及烧结条件, 粗粒径电解钛粉较细粒径钛粉获得的多孔钛孔隙率高, 原因为大粒径搭桥孔径更大, 而相同粒径的 HDH 钛粉较电解钛粉制备的多孔钛则致密度明显较高。从图3(b)可以看

出, 粒径 74~104 μm 的电解钛粉压制料坯经 1 000、1 110 $^{\circ}\text{C}$ 及 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后平均收缩率分别为 4%、12% 及 14% 左右, 相同烧结温度时, 随成型压力的增加, 体积收缩率只有略微上涨趋势, 但各类钛粉均表现出较低及较高成型压力收缩率较高的现象, 由此表明烧结温度是引起体积收缩的主要控制因素, 适宜的成型压力范围也能一定程度降低变形量。因 HDH 钛粉一次颗粒粒径较电解钛粉大, 相同烧结温度下, HDH 钛粉烧结后收缩率均低于电解钛粉。从制件的尺寸精度控制讲, 收缩率不宜过大, 过大会引起变形及局部缺陷, 对电解钛粉而言, 较适宜的烧结温度宜控制在 1 110 $^{\circ}\text{C}$ 及以下, 但也需要综合考虑力学、孔径等其他问题。

2.3 烧结钛的多孔结构

2.3.1 烧结温度的影响

图4为电解钛粉和 HDH 钛粉不同烧结温度获得的多孔钛的孔形貌图, 钛粉粒径均为 74~104 μm , 成型压力 110 MPa, 烧结时间 2 h。

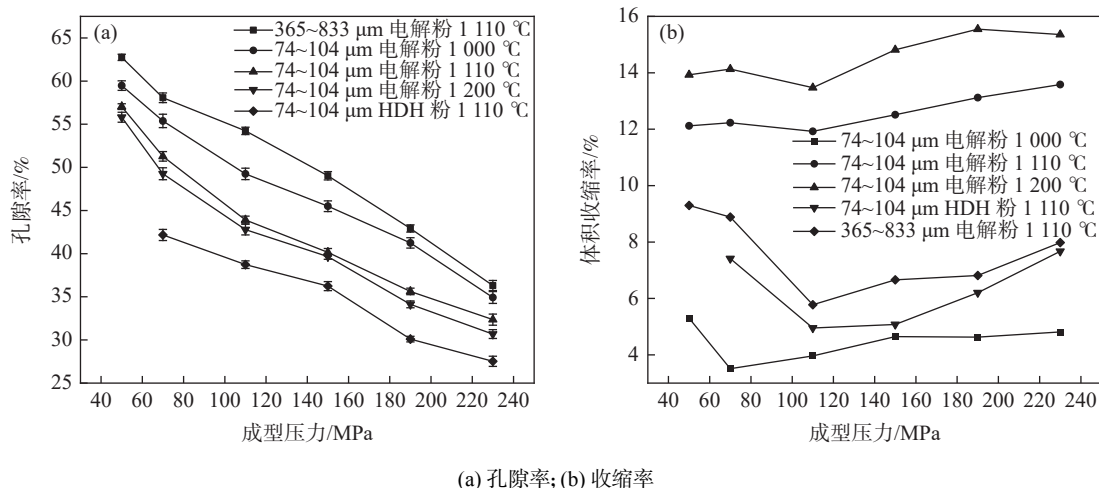


图3 不同成型压力及温度烧结多孔钛的孔隙率及收缩率

Fig. 3 Porosity and shrinkage of sintered porous titanium at different molding pressures and temperatures

图4(a)~(c)表明随温度的升高颗粒间隙逐渐减小, 趋于致密化, 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时还可以看到明显的搭桥孔洞, 随着烧结温度的提高会加快原子扩散的速度, 增加颗粒间接触面上的活性原子, 形成粘结面, 伴随着颗粒之间粘结面的扩大进而形成烧结颈, 粉末颗粒之间的孔隙会逐渐变小, 尤其是二次颗粒间的搭桥孔洞也会随着烧结的进行而减小, 而在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时则出现过烧结现象, 局部出现致密区域。图4(d)~(f)为 HDH 钛粉的烧结过程, 与电解钛粉的烧结过程类似, HDH 钛粉在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时也出现明显的烧结, 并且随温度的升高孔径会逐步减小, 但有区别的是随温度升高致密化程度没有电解钛粉明显。

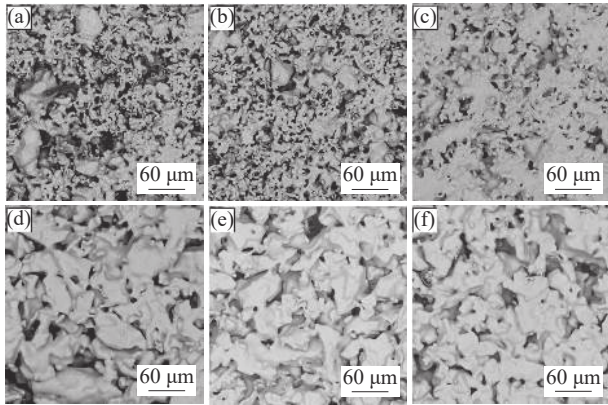
由此说明, 相对 HDH 钛粉一次粒径仅为几微米的电解钛粉更易烧结。

2.3.2 成型压力的影响

前述研究表明随成型压力的增加, 以电解钛粉为原料获得的多孔钛孔隙率会大幅降低, 为探明具体孔结构, 使用扫描电镜对粒径 74~104 μm 电解钛粉以不同成型压力、1 110 $^{\circ}\text{C}$ 温度烧结 2 h 获得的多孔钛孔形貌进行了观察。

从图5结果可以看出, 随压制压力的增加, 多孔钛逐渐致密化, 孔径有减小趋势, 压制压力 170 MPa 后孔径大幅减小。压制压力的增大会使搭桥孔洞重排, 且空间间隙减小, 同时一次颗粒间的间隙也逐步

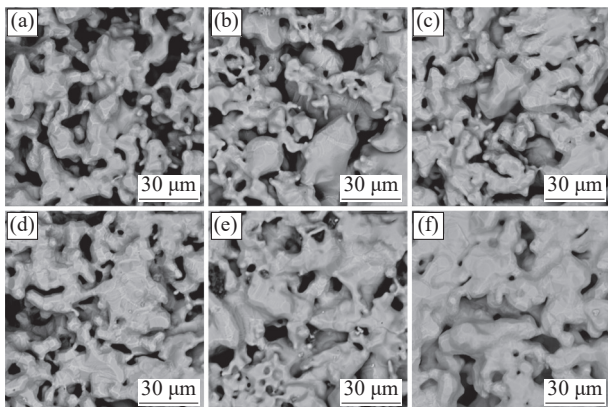
降低, 这个过程使颗粒间的接触面积增大, 接触面积的增加使得原子间的扩散更容易, 烧结颈的形成及长大也更容易。因此成型压力越高越易烧结。



(a)(b)(c) 电解钛粉; (d)(e)(f) HDH 钛粉; 烧结温度分别为
(a)(d) 1 000 °C; (b)(e) 1 110 °C; (c)(f) 1 200 °C

图 4 不同烧结温度下保温 2 h 获得的多孔钛孔形貌

Fig. 4 Pore morphology at different sintering temperatures (sintering holding time 2 h)



钛粉粒径 74 ~ 104 μm; 烧结条件 1 110 °C, 2 h

(a) 50 MPa; (b) 70 MPa; (c) 110 MPa; (d) 130 MPa; (e) 170 MPa; (f) 190 MPa

图 5 电解钛粉不同成型压力获得的多孔钛形貌

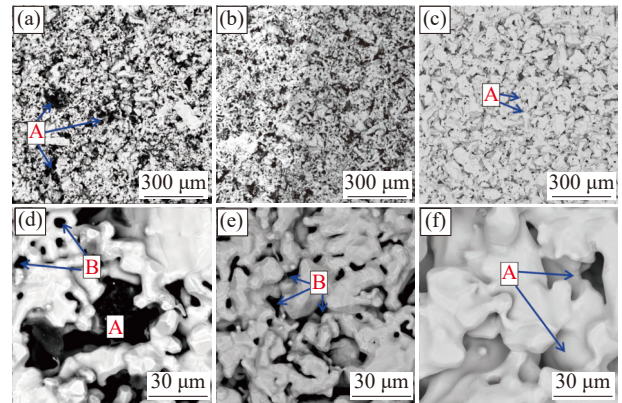
Fig. 5 The morphology of porous titanium obtained by electrolytic titanium powder under different forming pressures

2.3.3 不同钛粉烧结多孔钛的孔结构

图 6 对比了不同粒径的电解钛粉以及氢化脱氢钛粉相同条件下制备的多孔钛孔结构差异, 压制烧结参数分别为 110 MPa、1 110 °C 和 2 h。

结果表明, 粒径 365 ~ 833 μm 电解钛粉制备的多孔钛同时具有 A 类孔(颗粒搭桥孔)和 B 类孔(一次颗粒自身孔), 具有大小孔径交替分布特征, 与刘杰^[20]采用造粒烧结的多孔钛相似; 74 ~ 104 μm 电解钛粉在该条件制备的多孔钛只具有 B 类孔, 而同粒径的 HDH 钛粉只有 A 类孔。如前所述, 电解钛粉的压制过程, 随压力的逐渐增大料坯的 A 类孔孔径逐渐降低, 而当使用的钛粉颗粒粒径在合适的范围,

成型压力足够大时, A 类孔将消失, 如图 6(b)(e) 所示。根据这一原理, 可以通过成型压力和钛粉粒径的选择对孔结构进行调节。对比 HDH 钛粉和电解钛粉制备多孔钛的孔型特征可以发现, HDH 多孔钛的孔壁厚度远大于电解粉多孔钛, 并且单位面积的孔数量较少, 即孔隙率较低, 与 2.2 节结果一致, 这由其对应原料的一次颗粒粒径大小决定。因此电解钛粉更易获得高孔隙率的多孔钛。



(a)(d) 365 ~ 833 μm 电解粉; (b)(e) 74 ~ 104 μm 电解粉;

(c)(f) 74 ~ 104 μm HDH 粉

图 6 不同类型钛粉制备多孔钛孔结构

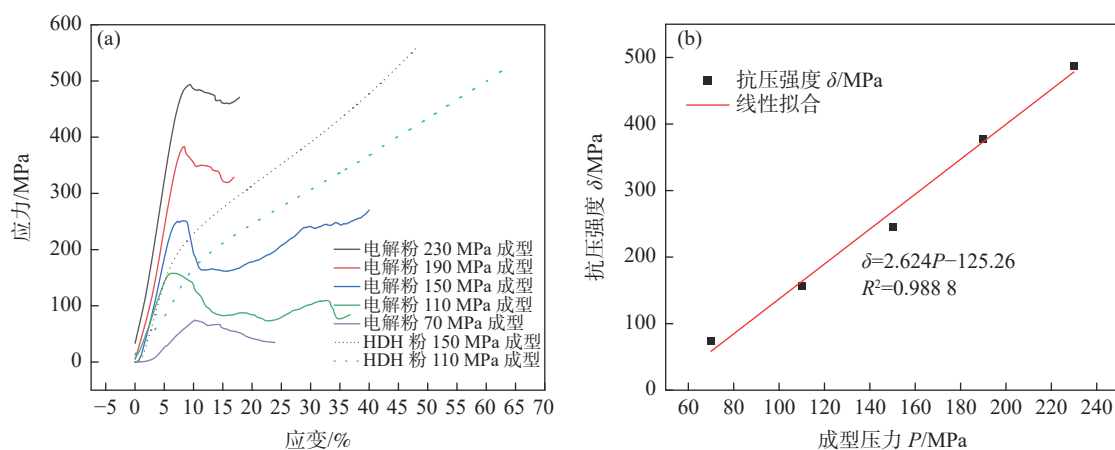
Fig. 6 The structures of the porous titanium prepared using different titanium powder

2.4 烧结钛的力学强度

多孔钛的力学强度也是衡量其性能优劣的重要指标之一, 为探明制备条件与力学强度的关系, 对粒径 74 ~ 104 μm 电解粉和 HDH 钛粉在不同成型压力制备的多孔钛进行了压缩试验, 烧结温度 1 110 °C, 烧结时间 2 h。绘制应力-应变曲线如图 7(a) 所示, 将电解粉制备的多孔钛的抗压强度与成型压力关系进行拟合, 如图 7(b) 所示, 将最大压缩力、抗压强度、杨氏模量汇总于表 2。

以电解钛粉为原料制备多孔钛时, 随成型压力的增加孔隙率降低, 结合前述孔型微观形貌可知烧结颈在逐步增大, 即孔壁在加厚, 因此表现出如图 7(a) 所示的抗压强度逐步增大的趋势, 并且图 7(b) 表明为线性关系, 因此在相同烧结条件下, 可通过控制成型压力获得不同力学强度的多孔钛。相对低氧的 HDH 钛粉制备的多孔钛则没有明显的压溃峰, 相同条件制备的多孔钛具有较低的杨氏模量。

表 2 数据表明, 在 70 ~ 230 MPa 成型压力范围, 经 1 110 °C 烧结后的多孔钛抗压强度为 73.7 ~ 488 MPa, 杨氏模量 0.84 ~ 6.11 GPa, 力学强度范围与人体松质骨接近^[21], 在该领域具有一定的应用前景。



(a) 压缩曲线; (b) 电解粉多孔钛成型压力与抗压强度关系; 钛粉粒径 $74 \sim 104 \mu\text{m}$, 烧结条件 1100°C , 2 h

图7 不同成型压力制备多孔钛压缩力学强度

Fig. 7 Compressive mechanical strength of porous titanium prepared by different forming pressures

表2 不同成型压力的料坯 1100°C 烧结后力学强度
Table 2 Mechanical strength of billets sintered at 1100°C under different forming pressures

原料类型	成型压力 /MPa	最大压缩力 /kN	抗压强度 /MPa	杨氏模量 /GPa
电解钛粉	70	5.264	73.7	0.84
	110	11.043	157	2.79
	150	17.507	245	4.07
	190	27.103	378	5.17
	230	34.459	488	6.11
HDH钛粉	110		174.2	1.51
	150		216.4	3.51

2.5 孔径分布

多孔钛的另一项重要性能参数为孔径分布和通孔率, 如作为过滤材料时孔径分布直接影响过滤精度, 通孔率则对过滤效率有较大影响。前述质量体积法测试的孔隙率是样品的总孔隙率, 并不能判断是否有闭孔和盲孔。

图8为两种粒径电解钛粉以及粒径 $74 \sim 104 \mu\text{m}$ 的 HDH 钛粉以 110 MPa 成型、 1110°C 烧结 2 h 获得的多孔钛的孔径分布, 同时还给出了样品的总孔面积、孔隙率, 分别以孔体积 (Volume) 和孔比表面积 (Area) 为基准计算的中值孔径。表3为不同条件制备的多孔钛的孔隙率、中值孔径 (体积) 等关键信息汇总。

从压汞仪测试的孔径分布可以看出, 电解钛粉和 HDH 钛粉制备的多孔钛均有双峰孔径分布特征, 采用 $74 \sim 104 \mu\text{m}$ 粒径的电解钛粉获得的多孔钛, 主峰孔径分布在 $8 \sim 35 \mu\text{m}$ 范围, 中值孔径 $21.6 \mu\text{m}$, $365 \sim 833 \mu\text{m}$ 粒径的电解钛粉获得的多孔钛主峰孔径范围 $8.1 \sim 54.8 \mu\text{m}$, 中值孔径 $26.4 \mu\text{m}$, $74 \sim 104 \mu\text{m}$

粒径的 HDH 钛粉获得的多孔钛主峰孔径分布在 $10.2 \sim 15 \mu\text{m}$ 范围, 中值孔径 $11.1 \mu\text{m}$, HDH 钛粉相同条件制备的多孔钛孔径分布更为集中。

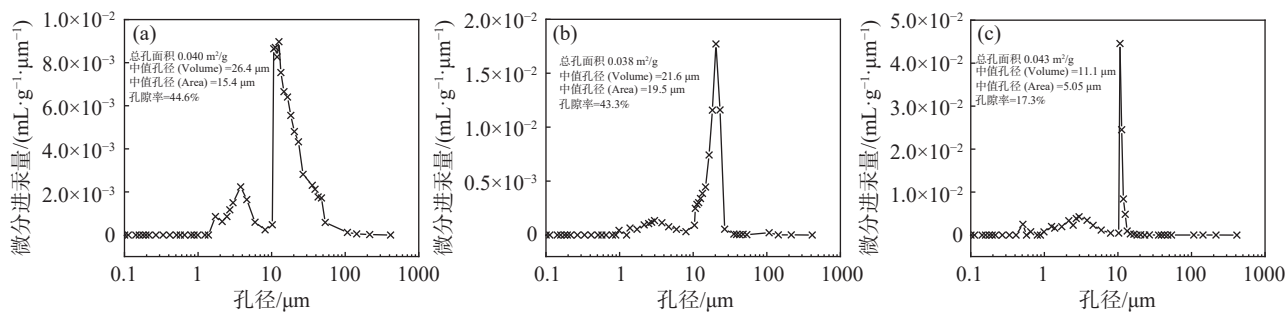
从表3可知, 除电解钛粉 50 MPa 成型样品外, 几乎所有样品采用压汞法测试孔隙率均低于质量体积法结果, 表明存在闭孔, 尤其是 110 MPa 和 190 MPa 成型, 1200°C 烧结的两个样品, 质量体积法测试孔隙率与压汞测试孔隙率存在较大差异, 表明该两个条件制备的多孔钛中存在大量闭孔。 110 MPa 成型, 1110°C 烧结样品的两个数据基本一致, 表明该条件制备的多孔钛孔型基本为通孔。

一般认为, 在烧结温度较低时, 表面扩散为决定因素, 而烧结温度过高, 表面扩散逐渐转变为体积扩散。刚开始产生烧结颈时, 还存在大量通孔, 不断扩散使小孔逐渐合并, 孔径变大, 孔隙率降低, 同时样品宏观上出现体积收缩现象, 如温度过高则会出现剧烈收缩, 产生体积扩散形成闭孔。为避免闭孔, 烧结温度不宜过高, 控制在 1110°C 及以下为宜。

另外, 较低的成型压力会导致颗粒表面接触不充分, 烧结过程中在产生体积扩散时会发生颗粒大幅度迁移, 造成样品收缩程度加大, 局部产生大孔缺陷甚至变形, 对控制尺寸精度不利。相反, 成型压力过高, 颗粒间过度咬合甚至颗粒碎裂, 烧结时也易出现不连通孔。

2.6 透气率和气泡最大孔径

多孔材料作为过滤器件时评价其过滤性能优劣的主要指标有透气率、最大孔径、过滤效率等, 因此对制备样品开展上述指标评价。表4为透气率和气泡孔径测试结果。



(a) 和 (b) 为原料分别为 365 ~ 833 μm 和 74 ~ 104 μm 的电解粉; (c) 为粒径 74 ~ 104 μm 的 HDH 粉;
制备条件为 110 MPa 成型, 1 110 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h

图 8 多孔钛孔径分布

Fig. 8 Pore size distribution of porous titanium

表 3 不同制备条件的钛粉孔隙率及孔径

Table 3 Porosity and pore size of titanium powder under different preparation conditions

原料 类型	钛粉粒径 / μm	制备条件			孔隙率 (质量- 体积)/%	孔隙率 (压汞 法)/%	体积中值 孔径 (压汞法) / μm
		成型压 力/MPa	烧结温 度/ $^{\circ}\text{C}$	烧结时 间/h			
电解 钛粉	365 ~ 833	110	1 110	2	54.2	44.60	26.4
	74 ~ 104	150	1 110	2	40.1	25.91	11.2
	74 ~ 104	110	1 110	2	43.9	43.30	21.6
	74 ~ 104	110	1 200	2	42.1	9.75	10.7
	74 ~ 104	190	1 200	2	36.6	6.66	5.06
	74 ~ 104	50	1 200	2	55.8	68.82	172.5
HDH 钛粉	74 ~ 104	110	1 110	2	39.5	17.31	11.1

表 4 多孔钛的透气率及最大孔径

Table 4 Permeability and maximum pore size of porous titanium

样品 编号	原料 类型	粒径/ μm	制备条件			透气率/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1}$)	气泡 最大 孔径 / μm
			成型 压力/ MPa	烧结 温度/ $^{\circ}\text{C}$	烧结 时间/ h		
1	电解粉	365 ~ 833	110	1 110	2	292	68
2	电解粉	365 ~ 833	70	1 110	2	472	92
3	电解粉	74 ~ 104	110	1 110	2	207	44
4	HDH粉	74 ~ 104	110	1 110	2	100	32

表 4 中气泡最大孔径结果小于压汞法孔径分布中的最大孔径数值, 原因为多孔钛中存在不同程度的闭孔, 压汞测试样品测试前进行了表面打磨, 会把试样表面部分闭孔磨开形成盲孔, 或相邻孔连通形成大直径盲孔, 压汞测试低压段会有少量汞进入样品, 即在孔径分布曲线上表现出小侵入量的大孔径

分布; 而气泡孔径法根据其测试原理只能获得通孔孔径, 因此两种方法表现出差异。

由表 4 可知多孔钛的透气率、最大孔径可以通过原料粒径及制备条件进行调节, 相同制备条件下, 同粒径的电解钛粉较氢化钛粉多孔钛具有更高的透气率, 但孔径较大。测试样品中 2[#]样和 3[#]样分别达到了烧结金属过滤元件国标 (GBT6887-2019) 中 TG035 和 TG020 中透气率和最大孔径要求。由此表明电解粉制备的多孔钛适用于高通量过滤领域。

3 结论

通过对熔盐电解钛粉的粉末冶金性能进行研究, 结果表明低松堆密度且具有二次颗粒特征的电解钛粉可用于模压-烧结制备多孔钛, 压制性能良好, 尤其适用于高孔隙率多孔钛制备, 主要结论如下:

1) 影响电解钛粉烧结致密度的两个主要因素为成型压力和温度, 成型压力和烧结温度过高均易产生闭孔以及发生致密化。

2 电解钛粉与 HDH 钛粉相比具有成型性能良好、更易发生烧结致密化、相同制备条件获得多孔钛的孔隙率高、透气率高、杨氏模量高等特点, 但 HDH 多孔钛孔径分布更为集中, 作为过滤材料时精度更高。

3) 控制成型压力 70 ~ 110 MPa, 烧结温度 1 110 $^{\circ}\text{C}$, 可以获得孔隙率为 43.9% ~ 51.3%、抗压强度 73.7 ~ 157 MPa、杨氏模量 0.84 ~ 2.79 GPa 的多孔钛, 透气率和最大孔径满足烧结金属过滤元件国标 (GBT6887-2019) 中 TG035、TG020 要求, 在人体松质骨植入件领域以及过滤材料领域有应用前景。

参考文献

- [1] Barbis D P, Gasior R M, Walker G P, *et al.* Titanium powders from the hydride-dehydride process[M]//Titanium Powder Metallurgy. Elsevier, 2015: 101-116.
- [2] Allaire, Entezarian, Tsantrizos. Method of production of metal and ceramic powders by plasma atomization: US,US5707419[P]. 1998-01-13.
- [3] Zou Yu, Liao Xianjie, Lai Qi, *et al.* Research status of preparation technology of spherical titanium powder for 3D printing[J]. Materials China, 2019, 38(11): 1093-1101.
(邹宇, 廖先杰, 赖奇, 等. 3D打印用球形钛粉制备技术研究现状[J]. 中国材料进展, 2019, 38(11): 1093-1101.)
- [4] Withers J C, Loutfy R O. Thermal and electrochemical process for metal production: US,US20050294872[P]. 2005-12-06.
- [5] Jiao Shuqiang, Zhu Hongmin. Novel metallurgical process for titanium production[J]. Journal of Materials Research, 2011, 21(9): 2172-2175.
- [6] Jiao Shuqiang, Zhu Hongmin. Electrolysis of Ti_2CO solid solution prepared by TiC and TiO_2 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 438: 243-246.
- [7] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407:361-364.
- [8] Zhang Chao, Liu Na, Zhu Guofeng. Innovative clean titanium reduction process-USTB process[J]. Metal World, 2015(1): 70-73.
(张超, 刘娜, 朱国峰. 新型 USTB 法清洁钛提取技术[J]. 世界金属, 2015(1): 70-73.)
- [9] Wu Yinjiang, Liang Yongren. Progress in titanium powder and titanium powder metallurgy products[J]. Materials China, 2011(6): 44-50.
(吴引江, 梁永仁. 钛粉末及其粉末冶金制品的发展现状[J]. 中国材料进展, 2011(6): 44-50.)
- [10] Wang Jianzhong, Ao Qingbo, Jing Peng, *et al.* Preparation and application of porous titanium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022(5): 51.
(王建忠, 敖庆波, 荆鹏, 等. 多孔钛的制备及应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2022(5): 51.)
- [11] Li Changyi. Porous metal materials and their application in stomatology[J]. Journal of Oral Materials and Instruments, 2023, 32(1): 1-6.
(李长义. 多孔金属材料及其在口腔医学中的应用[J]. 口腔材料器械杂志, 2023, 32(1): 1-6.)
- [12] Pan Zhicheng. Study on the morphology and properties of graded porous titanium prepared by TiH_2 vacuum sintering[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
(潘志铤. TiH_2 真空烧结制备梯度多孔钛形貌及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.)
- [13] Peng Yuqing. Process and properties of ordered porous titanium prepared by sintering TiH_2 [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
(彭玉青. 烧结 TiH_2 制备有序多孔钛工艺与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.)
- [14] Qian M, Xu W, Brandt M, *et al.* Additive manufacturing and postprocessing of Ti-6Al-4V for superior mechanical properties[J]. MRS Bull, 2016, 41 (10): 775-783.
- [15] Trevisan F, Calignano F, Aversa A, *et al.* Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications[J]. J. Appl. Biomater Funct. Mater, 2018,16(2):57-67.
- [16] Laptev A, Vyal O, Bram M, *et al.* Green strength of powder compacts provided for production of highly porous titanium parts[J]. Powder Metallurgy, 2005, 48: 358-364.
- [17] Yan Beilei, Wang Jun, Yang Tao, *et al.* Synthesis of Ti powders with different morphologies via controlling the valence state of the titanium ion in KCl-NaCl molten salt[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 876: 114496.
- [18] Zhu Fuxing, Qiu Kehui, Sun Zhaohui, *et al.* Electrochemical deposition of titanium ions in molten salts[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(4): 12-18.
(朱福兴, 邱克辉, 孙朝晖, 等. 熔盐电解中钛离子电沉积行为研究[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(4): 12-18.)
- [19] Ashby M F, Evans A G, Fleck N A. Metal foams: A design guide [M]. Liu P S, Wang X S, Li Y X translated. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006: 15-16.
- [20] Liu Jie. Preparation and mechanical properties of porous titanium[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
(刘杰. 多孔钛的制备及力学性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.)
- [21] Heary R F, Parvathreddy N, Sampath S, *et al.* Elastic modulus in the selection of interbody implants[J]. Journal of Spine Surgery, 2017, 3(2): 163.