

不同粒径 Ti 粉的高速压制行为和烧结性能 *

闫志巧^{1,2)} 陈峰¹⁾ 蔡一湘¹⁾

1) 广州有色金属研究院, 广州 510650

2) 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083

摘要 以平均粒径为 150, 75, 48 和 38 μm 的 4 种 Ti 粉为原料 (依次定义为 A, B, C 和 D 粉末), 采用高速压制技术进行成形, 考察粉末粒径对压坯密度、最大压制力和脱模力的影响, 进一步研究粉末的高速压制特性和压坯的烧结性能. 结果表明, 高速压制的压坯密度与粉末粒径和松装密度有关. 冲击能量较小时, 压坯密度主要取决于松装密度, 而冲击能量较高时, 则主要取决于粉末粒径. 在冲击能量 ≤ 761 J 下成形时, 具有最大松装密度的 B 粉末所获得的压坯密度最高; 进一步增大冲击能量, 平均粒径最大的 A 粉末所获得的压坯密度最高. 粉末粒径对压坯密度和最大压制力具有相似的影响, 并且 4 种粉末的最大压制力和压坯密度之间的关系均符合黄培云压制方程; 但粉末粒径对脱模力无明显影响. 试样的烧结密度随粒径的细化而增加, 同时伴随着不同程度的晶粒长大. 4 种压坯经 1250 $^{\circ}\text{C}$ 真空烧结后, 最终均获得了近全致密的试样.

关键词 高速压制, Ti 粉, 粒径, 密度, 黄培云压制方程

中图法分类号 TF124.36

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)03-0379-06

HIGH VELOCITY COMPACTION BEHAVIOR AND SINTERED PROPERTIES OF Ti POWDERS WITH DIFFERENT PARTICLE SIZES

YAN Zhiqiao^{1,2)}, CHEN Feng¹⁾, CAI Yixiang¹⁾

1) Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510650

2) State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083

Correspondent: YAN Zhiqiao, Tel: (020)61086627, E-mail: zhiqiaoyan@sina.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51004040) and Open Research Fund of State Key Laboratory of Powder Metallurgy (No.20110952K)

Manuscript received 2011-09-28, in revised form 2012-02-13

ABSTRACT The Ti powder forming is more difficult through traditional pressing methods due to inductile and high hardening rate of Ti. Some advanced forming methods, although, are effective for increasing the green density, such as hot-pressing and isothermal-statistic pressing, they are too expensive. In our previous research, it has been demonstrated that compacting high green density of Ti powders would be achieved by high velocity compaction (HVC) which seems to be an attractive candidate that has an excellent balance between performance and cost in forming Ti powders. In this paper, the four Ti powders with average particle size of 150, 75, 48 and 38 μm , namely A, B, C, and D powder, were separately pressed by HVC technology. The influences of particle size on the green density, the maximum impact force and withdraw force in compacting were investigated. The compactability features of the four powders in HVC and the properties of sintered samples were studied. The results show that the green density of compacts obtained by HVC method is related with both particle size and apparent density. At relatively small impact energy, the green density of compacts is mainly determined by the apparent density of powders. While at larger impact energy, it is mainly determined by the particle size. For powders pressed at impact energy lower than 761 J, the highest

* 国家自然科学基金项目 51004040 和粉末冶金国家重点实验室开放课题 20110952K 资助

收到初稿日期: 2011-09-28, 收到修改稿日期: 2012-02-13

作者简介: 闫志巧, 女, 1980 年生, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00612

green density is obtained for compacts made of B powders which has maximum apparent density. With higher impact energy, the highest green density is obtained for compacts made of A powder which has maximum particle size. It is found that the influence of particle size on the maximum impact force is similar to those on the green density, and for the four powders the relationships between the maximum impact force and the green density all comply with Huang Pei-yun equation. Particle size shows no observable influence on withdraw force. The sintered density increases with decreasing particle size of powders, accompanying with grain growth of different degrees. After vacuum sintering at 1250 °C, nearly fully dense samples can be prepared for the compacts of four powders.

KEY WORDS high velocity compaction, Ti powder, particle size, density, Huang Pei-yun equation

Ti 及钛合金具有密度小、比强度高和耐蚀性能好等优良特性, 在航空航天、舰船、化工、汽车和医疗器械等领域得到广泛应用, 尤其是在汽车工业和民用领域的应用正日益扩大, 如 Ti 已应用于高档轿车、赛车、运动器材、生物材料和手表等日用品^[1]. 然而传统的 Ti 制备工艺复杂、生产成本低, 严重地阻碍了 Ti 材的应用和发展. 粉末冶金是一种近净成形、低成本的材料制备技术, 但 Ti 塑性差、加工硬化速率高的特性使其用传统的模压方法成形十分困难, 压坯致密度通常低于 85%, 需要进一步借助热压或热等静压等工艺提高密度^[2,3], 导致制造成本急剧升高. Saito^[4] 指出, 如果 Ti 材的性价比不能与铁基合金相比的话, 那么 Ti 很难在民用领域得到广泛应用. 因此, 寻求高性能、低成本的制备技术一直是 Ti 材的发展目标. 而一种新型的粉末冶金成形技术——高速压制(HVC)技术的出现则有望解决 Ti 难致密和制造成本高的难题.

HVC 技术是瑞典的 Hoganäs 公司和 Hydropulsor AB 公司在 2001 年共同提出的一种高效率、低成本制备高性能粉末冶金零件的新技术^[5,6]. 该技术生产零件的过程与传统模压工序相同, 模具设计也相似, 所不同的是 HVC 是通过由液压控制的重锤产生的强烈冲击波而瞬间实现粉末的致密化, 兼具动态压制的高冲击能量和传统压制的高效平稳等共同特征, 具有成本低、压坯密度高且分布均匀、低弹性后效和高精度等特点^[7,8], 可应用于金属^[9]、陶瓷^[10]和高分子聚合物^[11,12]等粉末的高致密成形. 以铁基粉末为例, 成形密度传统工艺为 7.1 g/cm³, 温压为 7.3 g/cm³, 高速压制为 7.5 g/cm³. 而高速压制的生产成本比传统模压稍高, 比温压稍低^[13,14]. 从生产成

本与制品密度之间的性价比考虑, HVC 是制备高密度、高性能粉末冶金零部件的一种最佳选择, 因此具有明显的技术和经济优势. 目前, 国内外 HVC 技术的研究主要围绕 Fe^[15,16], Al^[17] 和 Cu^[18] 等成形性好的粉末开展, 而对传统模压难成形粉末(如 Ti 粉^[19-21]、Mo 粉)的高速压制研究较少. 本文考察了 4 种不同粒径 Ti 粉的高速压制行为及烧结性能, 为高速压制技术的研究提供指导, 同时为 HVC 技术制备钛合金和钛基复合材料奠定基础.

1 实验材料及方法

原料粉末为氢化脱氢制备的 4 种不同粒径的 Ti 粉. 粉末的性能和微观形貌分别见表 1 和图 1. 成形设备为 HYP35-7 型高速冲击压机, 模具为直径 20 mm 的圆柱模具. 粉末充填前用硬脂酸锌的酒精溶液进行模壁润滑. 根据脱模力的大小调整压制时的冲程为 6—12 mm. 所成形成压坯随后进行 1250 °C, 1.5 h 的真空烧结. 用 Archimedes 法测试压坯和烧结试样的密度, 并根据纯 Ti 的理论密度(4.506 g/cm³) 计算相对密度. 借助光学显微镜(OM) 观察烧结试样的组织形貌, 采用标准金相截点法测定烧结试样的晶粒尺寸.

2 实验结果与讨论

2.1 压坯密度

4 种粉末的压坯密度如图 2 所示. 整体来讲, 随冲击能量的增加, 压坯密度增加. 4 种粉末通过高速压制最终可获得的最大压坯相对密度均大于 90%. 相对而言, 细粉末的压坯密度较低. 在本研究所采用的冲击能量范围内, 当冲击能量相同时, D 粉末的压坯密度最低, 其次为 C 粉末. A 和 B 粉末的压坯密度较高, 但二者的密度曲线有交

表 1 Ti 粉的性能

Table 1 Characteristics of Ti powders

Powder type	Average particle size μm	D_{10} μm	D_{50} μm	D_{90} μm	Apparent density g/cm^3	Oxygen content, mass fraction, %
A	150	31.4	78.54	198.19	1.15	0.18
B	75	17.43	36.12	62.69	1.21	0.25
C	48	12.94	25.76	53.06	1.08	0.34
D	38	13.97	25.31	41.48	1.07	0.45

Note: D_{10} , D_{50} and D_{90} represent particle diameters at 10%, 50% and 90% points on an accumulation curve of a particle size distribution when the total weight is 100%

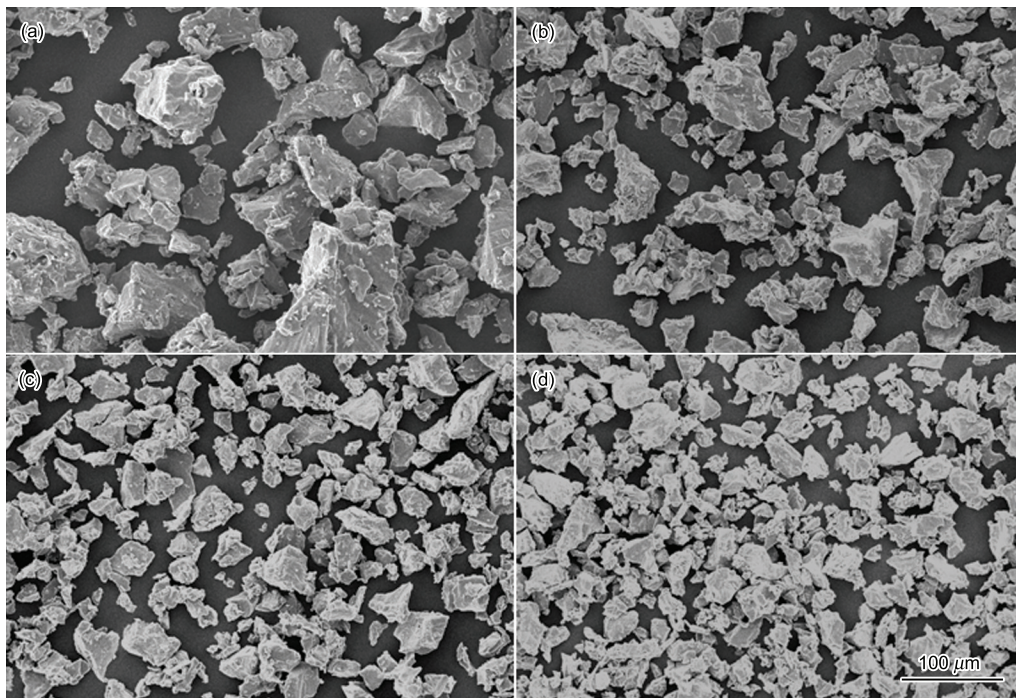


图 1 4 种 Ti 粉的微观形貌

Fig.1 SEM images of four Ti powders

(a) A powder (b) B powder (c) C powder (d) D powder

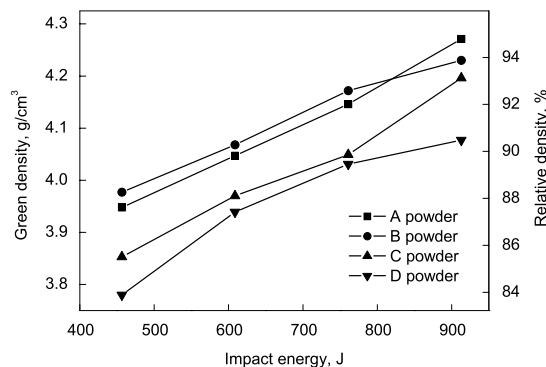


图 2 压坯密度与冲击能量的关系

Fig.2 Relationship between green density and impact energy

叉。在冲击能量 ≤ 761 J 时, B 粉末压坯密度最高; 而冲击能量 > 761 J 时, A 粉末压坯密度最高。

粉末的压制效果不仅与其粒径有关, 而且和松装密度有关。通常粉末越细, 其颗粒间的摩擦阻力会越大, 导致所获得的压坯密度越小。而松装密度的增加, 可以提升粉末的填充性能, 减少颗粒间的搭桥现象和压制过程中颗粒的滑移距离, 有利于提高压坯密度。D 粉末的平均粒径和松装密度最小 (表 1), 在相同的压制条件下其压坯密度最低。而对比 A 和 B 粉末的压坯密度 - 冲击能量曲线可以看出, 在较小的冲击能量 (≤ 761 J) 下, B 粉末压坯密度更高。B 粉末虽然粒径显著小于 A 粉末, 但其松装密度高于 A 粉末, 这表明在较小冲击能量时, 压坯密度受松装密度

影响更明显。进一步增大冲击能量时, 外加能量使颗粒之间发生了较充分的滑移和重排, 致密化阻力主要来自于颗粒间的摩擦阻力, 此时压制效果受松装密度的影响基本消除, 而主要取决于粉末粒径。因此, 冲击能量 > 761 J 时, 具有最大粒径的 A 粉末的压坯密度最高。总体来讲, 在高速压制过程中, 压坯密度与粉末粒度呈现出正相关性, 即粉末粒度越细小, 最终可获得的最大压坯密度也越低。而粉末松装密度在低冲击能量阶段会有一些影响, 但对高冲击能量阶段影响不大。

Wang 等^[22] 压制不同粒径的 Fe 粉时, 发现粒径 $75 \mu\text{m}$ 粉末的压坯密度均高于粒径 150 和 $48 \mu\text{m}$ 的粉末, 其原因可能与粉末的松装密度及压制过程中采用的能量较小有关。此外, O 含量也会影响 Ti 粉的压制性能。随 O 含量的增加, 粉末的强度与硬度提高, 塑性降低, 故 O 含量高的粉末压缩性差, 制得的压坯密度较低。本研究中所用的 4 种粉末中, D 粉末的 O 含量最高, 为 0.45% , 这也是其压坯密度最低的原因之一。

2.2 最大压制力和脱模力

在 4 种粉末的高速压制过程中, 最大压制力均随冲击能量的增加而逐渐增大 (图 3)。对比图 2 和图 3 发现, 最大压制力与冲击能量变化趋势和压坯密度与冲击能量的变化趋势一致。这是由于随冲击能量的增加, 促进了颗粒的滑移和重排, 减少了孔隙, 使得试样的生坯密度逐渐增大, 同时孔隙的减少也有利于加速冲击波在压坯内的

传播,其表现出的结果即为监测到的最大压制力增大.由图 4 可以看出,压制过程中的最大脱模力与粉末粒径和冲击能量之间均无显著的关联性.整体来讲,脱模力虽然相对较大,但仍然在模具可承受的范围之内.以 A 粉末为例,脱模力在 86—110 kN 之间变化,为最大冲击力(355 kN)的 24%—31%.王建忠等^[23]研究高速压制 Fe 粉时,其脱模力仅为最大冲击力的 3.0%—5.5%.一方面是由于 Fe 粉比 Ti 粉有更好的塑性;另一方面,高速压

制的 Fe 粉里加了 0.5%(质量分数)的硬脂酸锌,有效降低了脱模力.而为了避免 Ti 粉污染,本研究采用了纯粉末.

2.3 Ti 粉的高速压制特性

考察了高速压制 Ti 粉的峰值压力与压坯密度之间的关系,发现 4 种粉末的压制行为均很好地符合黄培云压制方程^[24](图 5,线性相关系数 $R > 0.99$):

$$m \lg \left(\ln \frac{(\rho_m - \rho_0)\rho}{(\rho_m - \rho)\rho_0} \right) = \lg P - \lg M \quad (1)$$

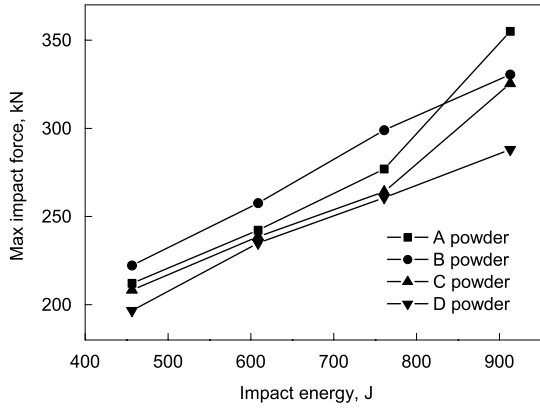


图 3 最大压制力与冲击能量之间的关系

Fig.3 Relationship between max impact force and impact energy

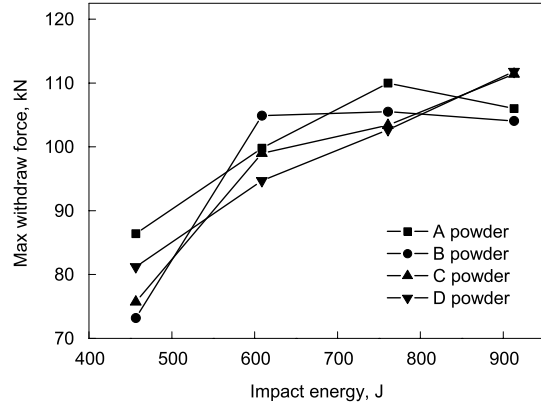


图 4 最大脱模力与冲击能量之间的关系

Fig.4 Relationship between max withdraw force and impact energy

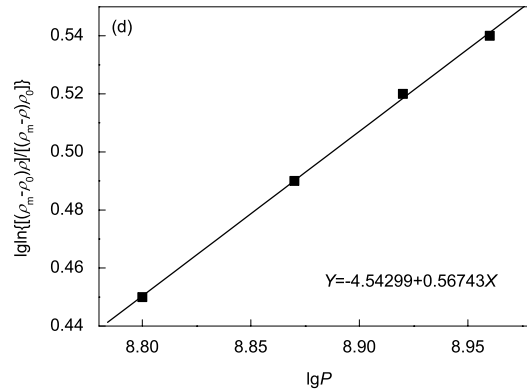
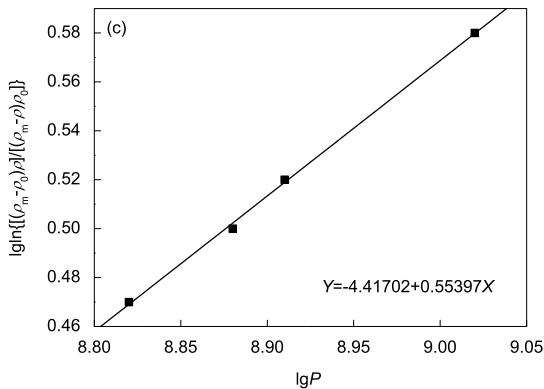
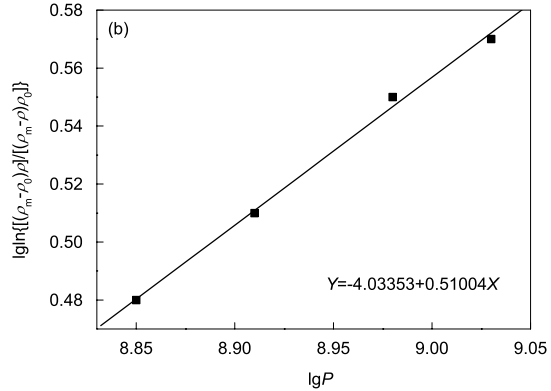
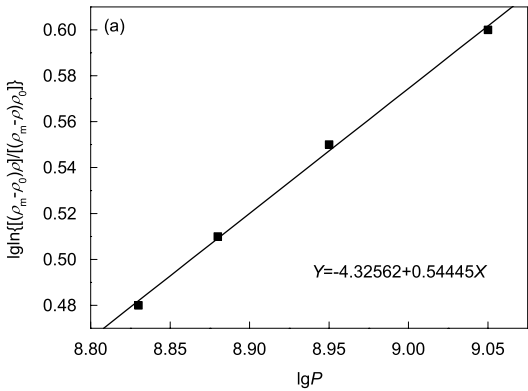


图 5 4 种 Ti 粉的黄培云压制方程

Fig.5 Huang Pei-yun equation of four titanium powders
(a) A powder (b) B powder (c) C powder (d) D powder

式中, ρ 为压坯密度, g/cm^3 ; ρ_0 为粉末的松装密度, g/cm^3 ; ρ_m 为材料的理论密度, g/cm^3 ; P 为压制压力, MPa, 这里指冲击波的峰值压力与试样横截面积的比值; m 为加工硬化指数; M 为压制模量, MPa.

根据拟合直线的斜率和截距可分别计算出加工硬化指数 m 和压制模量 M , 结果列于表 2. 由表可以看出, 4 种粉末的 m 值均大于 1, 表明在高速压制过程中均发生了一定的加工硬化. 该计算结果与粗粉末在压制过程中承受了更大冲击力的实验监测结果是一致的. 而 D 粉末的压制模量最高, 则表明该粉末最难压制, 这也与压坯密度结果相吻合. 因此, 高速压制 Ti 粉的最大压制力与压坯密度之间的关系符合黄培云方程, 黄培云方程可以很好地指导纯 Ti 粉末高速压制工艺参数的制定.

2.4 烧结性能

4 种压坯试样的烧结密度如图 6 所示. 烧结体的密度与粉末粒径大小呈负相关性, 即随粉末粒径的减小, 烧结密度增加, A, B, C 和 D 4 种粉末压坯的最大烧结密度分别为 98.7%, 99.2%, 99.5% 和 99.7%. 这主要是由于粉末越细, 粉末的活性越高, 相同的条件下烧结越容易达到致密化 [25]. 结合图 2 可以看出, 具有最低压坯密度的 D 粉末的烧结密度最高, 具有较高压坯密度的 A 和 B 粉末的烧结密度较低. 因此, 在本研究中, 相对粗粉末而言, 细粉末通过高速压制获得的密度虽然较低, 却已经足够获得致密的烧结体.

4 种烧结试样的微观形貌如图 7 所示. 可以看出, 试

样主要为长条状 α 相, 无显著孔隙, 仅残留部分针孔. 相对于 A 粉末的烧结试样, 其它 3 种试样的晶粒尺寸较大, A 粉末试样的晶粒尺寸最小, 仅为 $31.9 \mu\text{m}$, B, C 和 D 3 种试样的晶粒尺寸分别为 $74.1, 79.0$ 和 $62.3 \mu\text{m}$. 这应是由细小的粉末活性高, 烧结过程中晶粒长大速度较快引起的. 由此看来, 对于不同粒度的粉末, 本研究目前所采用的烧结制度还有较大的优化空间.

表 2 图 5 中拟合直线的 m 和 M 值

Table 2 Values of m and M of fit lines in Fig.5

Powder type	m	M , MPa	R
A	1.837	88.09	0.99908
B	1.961	80.96	0.99872
C	1.805	94.06	0.99943
D	1.762	101.45	0.99958

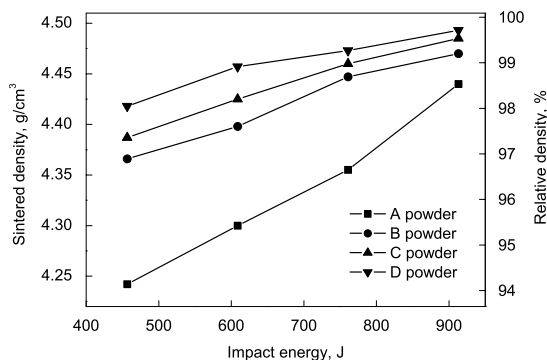


图 6 4 种压坯试样的烧结密度

Fig.6 Sintered density of four green compacts

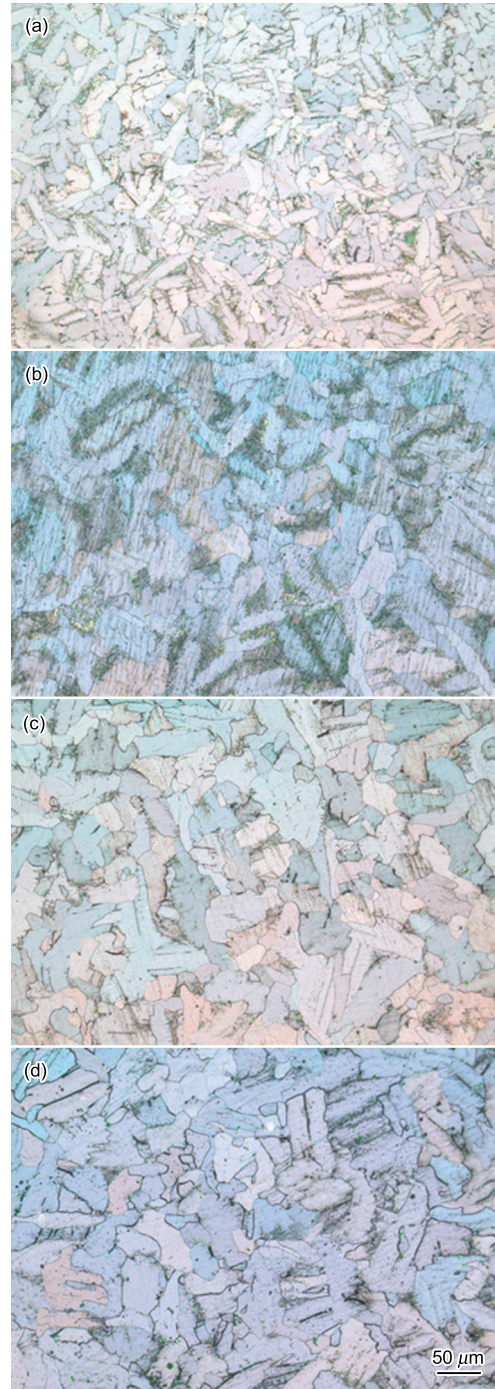


图 7 4 种烧结试样的微观形貌

Fig.7 OM images of four sintered samples

- (a) A powder
- (b) B powder
- (c) C powder
- (d) D powder

3 结论

(1) 高速压制的压坯密度与粉末粒径和松装密度有关. 冲击能量较小时, 压坯密度主要取决于松装密度, 而冲击能量较高时, 则主要取决于粉末粒径. 当冲击能量 ≤ 761 J 时, 具有最大松装密度的 B 粉末的压坯密度最高; 冲击能量 > 761 J 时, 平均粒径最大的 A 粉末的压坯密度最高.

(2) 粉末粒径对压坯密度和最大压制力的影响相似, 而粉末粒径与脱模力之间无显著关系.

(3) 不同粒径粉末在高速压制过程中的最大压制力与压坯密度之间均符合黄培云压制方程.

(4) Ti 粉高速压制坯体的烧结密度随粉末粒径的减小而增加, 同时伴随不同程度的晶粒长大. A, B, C 和 D 4 种粉末压坯的烧结致密度依次为 98.7%, 99.2%, 99.5% 和 99.7%; 晶粒尺寸依次为 31.9, 74.1, 79.0 和 62.3 μm .

参考文献

- [1] Liu Y, Chen L F, Tang H P, Liu C T, Liu B, Huang B Y. *Mater Sci Eng*, 2006; A418: 25
- [2] Abkowitz S, Abkowitz S M, Fisher H, Schwartz P J. *JOM*, 2004; 56: 37
- [3] Liu G C, Shi Y S, Wei Q S, Wang J W. *Key Eng Mater*, 2010; 450: 206
- [4] Saito T. *JOM*, 2004; 56: 33
- [5] Skoglund P. *Powder Metall*, 2001; 44(3): 15
- [6] Grant C E. *Met Powder Rep*, 2001; 56: 6
- [7] Sethi G, Hauck E, German R M. *Mater Sci Technol*, 2006; 22: 955
- [8] Barendvanden B, Christer F, Tomas L. *Powder Metall*, 2006; 49: 107
- [9] Doremus P, Guennec Y L, Imbault D, Puente G. *Proc Imech, Part E: J Process Mech Eng*, 2010; 224: 177
- [10] Souriou D, Goeriot P, Bonnefoy O, Thomas G, Dore F. *Powder Technol*, 2009; 190: 152
- [11] Azhdar B, Stenberg B, Kari L. *Polym Test*, 2006; 25: 114
- [12] Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Doré F. *Polymer*, 2007; 48: 6374
- [13] Shen Y X, Xiao Z Y, Wen L P, Pan G R, Li Y Y. *Powder Metall Ind*, 2006; 16(3): 19
(沈元勋, 肖志瑜, 温利平, 潘国如, 李元元. 粉末冶金工业, 2006; 16(3): 19)
- [14] Qu X H, Yin H Q. *Mater China*, 2010; 29: 45
(曲选辉, 尹海清. 中国材料进展, 2010; 29: 45)
- [15] Wang J Z, Qu X H, Yin H Q, Yi M J, Yuan X J. *Powder Technol*, 2009; 192: 131
- [16] Chen J, Xiao Z Y, Li C J, Tang C Y, Xu Y, Zhang F B. *Powder Metall Ind*, 2010; 20(6): 18
(陈进, 肖志瑜, 李超杰, 唐翠勇, 许阳, 张富兵. 粉末冶金工业, 2010; 20(6): 18)
- [17] Yuan X J, Zhuo Y X, Yin H Q, Guan J, Khan D F, Qu X H. *Rare Met Mater Eng*, 2011; 40: 086
- [18] Wang J Z, Qu X H, Yin H Q, Zhou S Y, Yi M J. *Chin J Nonferrous Met*, 2008; 18: 1498
(王建忠, 曲选辉, 尹海清, 周晟宇, 易明军. 中国有色金属学报, 2008; 18: 1498)
- [19] Yan Z Q, Chen F, Cai Y X. *Powder Technol*, 2011; 208: 596
- [20] Yan Z Q, Chen F, Cai Y X, Cui L. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 227
(闫志巧, 陈峰, 蔡一湘, 崔亮. 金属学报, 2010; 46: 227)
- [21] Eriksson M, Andersson M, Adolfsson E, Carlström E. *Powder Metall*, 2006; 49: 77
- [22] Wang J Z, Yin H Q, Qu X H. *Front Mater Sci China*, 2009; 3: 319
- [23] Wang J X, Qu X H, Yin H Q, Zhou S Y. *Chin J Mater Res*, 2008; 22: 589
(王建忠, 曲选辉, 尹海清, 周晟宇. 材料研究学报, 2008, 22: 589)
- [24] Huang P Y. *Powder Metallurgy Principle*. 2nd Ed., Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 184
(黄培云. 粉末冶金原理 (第 2 版). 北京: 冶金工业出版社, 1997: 184)
- [25] Kang S J L. *Sintering: Densification, Grain growth, and Microstructure*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005: 53