

钛粉冷等静压影响烧结性能实验研究

张报清^{1,2}, 孙应³, 李亚东^{1,4}, 李永佳^{1,4}, 沈波涛⁵

(1. 昆明冶金高等专科学校冶金与矿业学院, 云南 昆明 650033; 2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院 云南 昆明 650093; 3. 昆明冶金高等专科学校科技处, 云南 昆明 650033; 4. 昆明市稀疏及贵金属资源综合利用重点实验室, 云南 昆明 650033; 5. 浙江华友钴业股份有限公司 浙江 嘉兴 314500)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。本文选用 TiH₂ 粉作为实验原料, 研究冷等静压不同压制压强和保压时间下 TiH₂ 粉的烧结行为, 揭示压制压强和保压时间对 TiH₂ 烧结试样收缩率和相对密度的影响, 以提高压坯密度和产品性能。研究结果表明: 烧结试样收缩率随压制压强增加减小, 压制压强达到 400 MPa 后, 压制压强对烧结试样相对密度影响不大, 出于制样效率及该冷等静压机压制压强极限考虑, 压制压强不宜超过 400 MPa; 烧结试样收缩率随保压时间增加减小, 当保压时间达到 20 min 后, 烧结试样相对密度随着保压时间的延长变化甚微, 出于制样效率的考虑, 保压时间以 15~20 min 为宜。

关键词: 冶金工程; 钛粉; TiH₂; 冷等静压; 烧结

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.025

中图分类号: TD981;TF124 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)02-0151-06

引用格式: 张报清, 孙应, 李亚东, 等. 钛粉冷等静压影响烧结性能实验研究[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 151-156.

ZHANG Baoqing, SUN Ying, LI Yadong, et al. Sintering performance of titanium powder under cold isostatic pressure[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 151-156.

钛及钛合金在国防和社会经济中应用普遍, 钛产品具有高比强度、耐腐蚀性、低膨胀系数、低密度、低导热率、优异生物相容性、无磁性、超导、超弹性、表面装饰性好、储氢、形状记忆高阻尼等特殊功能及优良特性^[1-2]。我国钛资源丰富, 主要以钒钛磁铁矿、钛铁矿和金红石矿的形式存在, 其中钒钛磁铁矿主要分布在四川攀西地区, 已探明储量达 100 亿 t^[3]。攀枝花钢铁公司采用高炉冶炼工艺处理钒钛磁铁矿只回收铁和钒, 钛全部进入高炉渣中。大量的含钛高炉渣难以堆放且严重污染环境, 含钛高炉渣可通过球磨、氧化、酸解(稀盐酸)、水解、洗涤、过滤、烘干等工艺制备高钛渣, 高钛渣则是生产四氯化钛、钛白粉和海绵钛产品的优质原料^[4-5]。纯度较高的

海绵钛在常温、常压下较软且有韧性, 直接粉碎制取金属钛粉十分困难, 但柔韧的海绵金属钛颗粒与氢气反应后, 生成的 TiH₂ 呈疏松状, 利用钛的氢脆性很容易粉碎, 能在短时间内球磨至纳米晶形态, TiH₂ 粉代替钛粉制备钛合金, 能够提高压坯密度和产品性能, 而氢元素也易在烧结工艺中脱去^[6-8]。粉末冶金冷等静压近净成形—压坯烧结工艺能够解决钛及钛合金传统铸造工艺组织不均匀、宏观成分偏析等问题^[9-11]。本文选用 TiH₂ 粉作为实验原料, 研究冷等静压不同压制压强和保压时间下 TiH₂ 粉的烧结行为, 揭示压制压强和保压时间对 TiH₂ 烧结试样收缩率和相对密度的影响, 有利于制备全致密高性能钛粉末冶金件, 提高钛材料利用率, 降低工艺成本。

收稿日期: 2021-09-15

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金(2022J1032); 昆明冶金高等专科学校科研基金项目(2021XJZK04)

作者简介: 张报清(1983-), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事稀有金属冶金研究。

通信作者: 孙应(1987-), 男, 副教授, 工学硕士, 主要从事冶金熔体物化研究。

1 实验内容

1.1 实验目的

在冷等静压的不同压制压强，不同保压时间下，观察 TiH₂ 粉的烧结行为，揭示保压时间及压制压强等不同实验条件对 TiH₂ 相对密度以及烧结试样收缩率的影响，控制合理的压制参数。

1.2 实验原料

选用 TiH₂ 粉作为实验原料，化学成分见表 1。粉末粒度为-0.045 mm。

表 1 TiH₂ 粉化学成分/%
Table 1 Chemical composition of TiH₂ powder

Ti	H	Al	Si	O	C	N	Fe
95.315	3.97	0.08	0.007	0.46	0.012	0.016	0.14

1.3 实验设备

实验所用设备与型号：冷等静压机（SBH-10）；三维立体混料机（JA2003）；电子天平（JSM-6390A）；扫描电镜（JSM-6390A）；镶嵌机（ZXQ-2BS）；抛光机（P-1A）；金相显微镜（CMM-20E）。

1.4 实验方法与步骤

称取 15 g TiH₂ 粉，装入三维立体混粉机，料筒转速 300 r/min 混粉 8 h，经过模压低压压制成型后放进直径为 20 mm 的橡胶包套中，抽气后密封橡皮套，设定不同的压制压强和保压时间进行冷等静压。压制后从橡皮套内剥离压坯，对压坯进行真空烧结，烧结时真空度为 $\times 10^{-3}$ Pa，烧结温度为 1200 °C，保温时间为 4 h，升温速率为 5 °C/min。对烧结试样进行性能检测及分析。

在冷等静压时，流体传送的压力在各个方面相等，为了不产生明显的相对运动，采用弹性模具（橡皮），容易得到较为密实均匀的压坯；模压时，由于粉末相对运动而产生的摩擦导致压力损失，使压后的样品易产生裂纹、压坯密度分布不均匀。

钛粉压后试样的微观形貌见图 1，由图 1 可知，钛粉大颗粒之间夹杂着一些微小颗粒，颗粒形状不完全规则，晶粒最大尺寸为 25 μm。

排水法测量试样密度采用液体静力天平。设： w_1 为干燥试样在空气中的质量， w_2 为浸油试样在水中的质量， w_3 为浸油试样在空气中的质量， ρ_w^t 为水在温度 t （常温）时的密度，则可计算出温度 t 时试样的密度 ρ_o ，见式 (1)：

$$\rho_o = \frac{w_1}{w_3 - w_2} \rho_w^t \quad (1)$$

烧结金属压坯尺寸变化通常情况定义为：阴模型腔尺寸与烧结零件冷却到室温后尺寸的线性尺寸之差，用百分数表示。采用精度为 0.02 mm 的游标卡尺，卡尺卡紧试样两端面，对试样尺寸进行测量，分别对试样逐个测量 3 次取平均值。式 (2) 中： L_s 为试样烧结后的线长度， L_0 为试样烧结前的线长度， α 为试样收缩率。检测和计算压坯与烧结试样棒的收缩率。

$$\alpha = \frac{(L_0 - L_s)}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

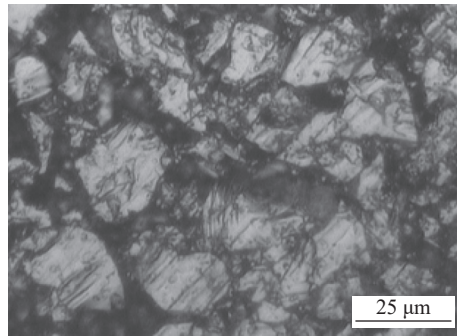


图 1 TiH₂ 粉压后试样微观形貌
Fig.1 Microstructure of TiH₂

2 结果与分析

2.1 压制压强对烧结试样收缩率的影响

烧结试样收缩率与压制压强的关系见图 2。由图 2 可知，收缩率随压制压强增加而降低，压制压强为 150~400 MPa 时，烧结试样收缩率随着压制压强的增大急剧减少。当压制压强在 400~475 MPa 时，随着压制压强的增大，烧结试样收缩率减少缓慢。该冷等静压机最高压强极限为 475 Mpa，但是从图中曲线走势可以看出，当压制压强大于 475 MPa 后，烧结试样的收缩率无较大变化，其原因是高压制压强下使 TiH₂ 颗粒得到充分破碎，破碎形成的 TiH₂ 细颗粒充分填充在大颗粒间的孔隙中，而烧结过程中只有氢逸出，因此烧结后孔隙并不减少。由上分析可知，当压制压强到达一定程度后，烧结试样收缩率减少困难，考虑到制样密度的要求，压制压强的选择应根据实际而定。

2.2 压制压强对烧结试样相对密度的影响

烧结试样相对密度随压制压强变化的关系见图 3。由图 3 可知，随着压制压强的增大，烧结试样相对密度增大。当压制压强为当 150 MPa 时，

烧结试样相对密度为 95.83%（此相对密度为式（1）测量计算的实际密度除以理论密度）。当压制压强大于 400 MPa 后，压制压强对烧结试样相对密度的影响不大，而且压制压强大于 400 MPa 后烧结试样收缩率也基本稳定，所以出于制样效率及该冷等静压机压制压强极限考虑，压制压强不宜超过 400 MPa。

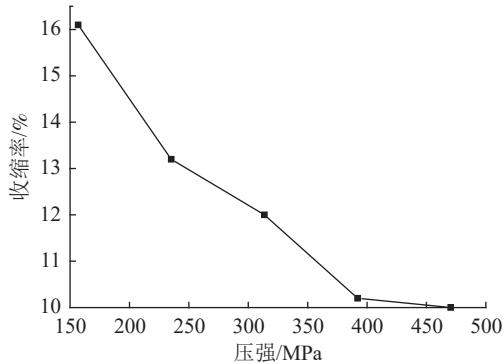


图2 烧结试样收缩率与压制压强的关系

Fig.2 Relationship between sintered specimen shrinkage and pressure

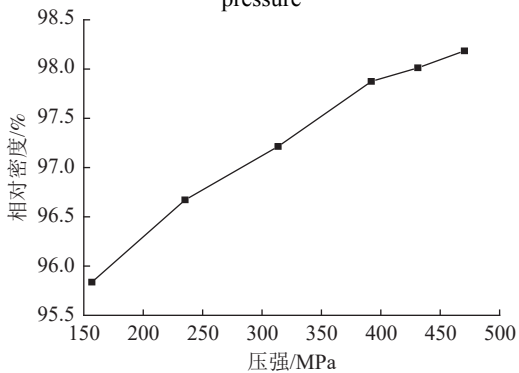
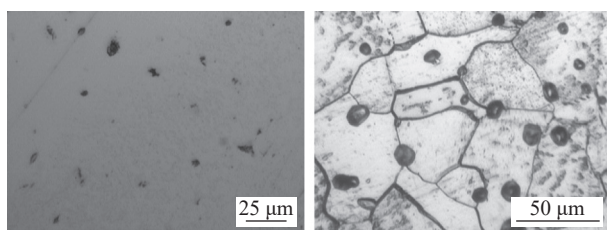


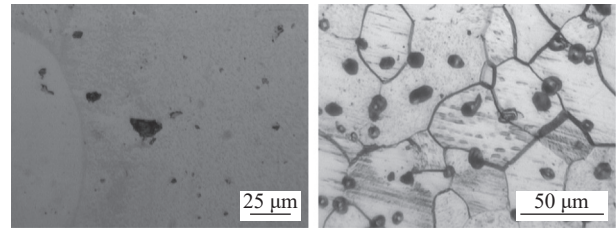
图3 压制压强与烧结试样相对密度的关系

Fig.3 Relationship between pressure and density

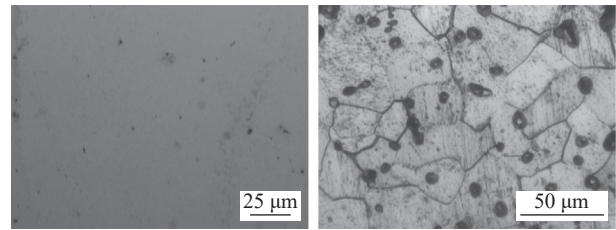
图4为不同压制压强下的烧结坯金相组织，由图可以看出，随着压制压强的增大，烧结坯孔隙大小趋于均匀化、细小化，孔隙分布越来越均匀，空隙之间链接逐渐减小，由长条不规则形缩小为圆形椭圆形规则孔隙，弥散分布于基体的散乱孔隙。当压制压强大于 400 MPa 后，烧结试样孔隙尺寸及数量明显减少，致密化程度越来越高。



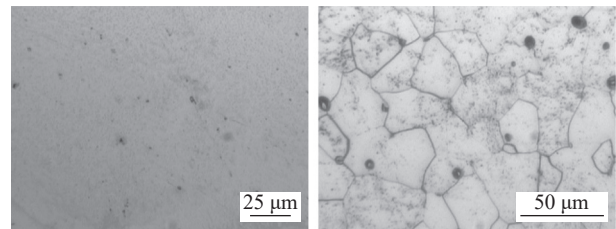
(a) $p=150$ MPa



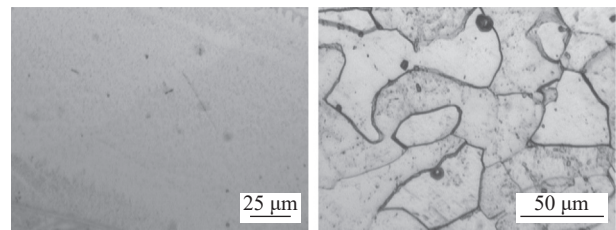
(b) $p=230$ MPa



(c) $p=310$ MPa



(d) $p=400$ MPa



(e) $p=470$ MPa

图4 不同压制压强下的烧结坯金相组织（左侧未腐蚀，右侧腐蚀）

Fig.4 Microstructure under different pressure (left uncorroded, right corroded)

2.3 保压时间对烧结试样收缩率的影响

烧结试样收缩率与不同保压时间的关系见图5。由图5可知，烧结试样收缩率随着保压时间的延长明显降低。(1) 保压时间 <10 min 时，烧结试样收缩率随着保压时间的延长急剧降低。(2) 保压时间 >10 min 时，烧结试样收缩率随着保压时间的延长缓慢降低。(3) 保压时间 >20 min 后，烧结试样收缩率基本稳定，保压时间的延长引起试样收缩率的变化不大，一直保持在 12.7 左右。出于制样效率的考虑，保压时间以 15~20 min 为宜。

2.4 保压时间对烧结试样相对密度的影响

烧结试样相对密度与保压时间的关系见图6。随着保压时间延长，烧结试样的相对密度不断增大。(1) 保压时间 <10 min，随着保压时间的延长，

烧结试样相对密度变化很大。(2) 保压时间>10 min, 随着保压时间的延长, 烧结试样相对密度变化缓慢。(3) 保压时间>20 min, 随着保压时间的延长, 烧结试样相对密度变化甚微。原因分析: 保压时间较短时, 在压制试样颗粒的内部, 没有及时发生塑性变形, 内应力很快被释放, 钛粉颗粒松散堆垛, 其烧结试样相对密度较小; 保压时间足够长时, 钛粉颗粒内部有充足的时间发生塑性变形, 颗粒变形后挤占了孔隙, 卸载后也不会复位, 因此, 烧结试样相对密度较大。综合考虑试样相对密度及制样效率, 保压时间的选择以 15~20 min 为宜。

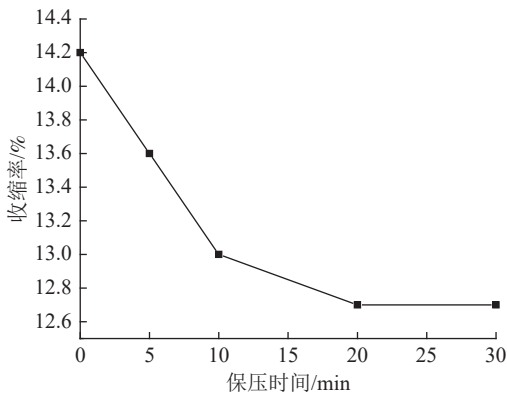


图 5 保压时间与烧结试样收缩率的关系

Fig.5 Relationship between dwell time and contraction rate of sintered specimen

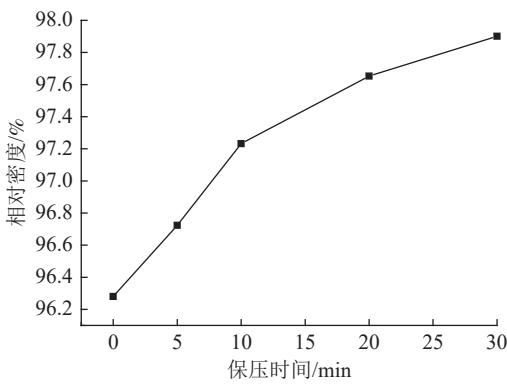


图 6 保压时间与相对密度的关系

Fig.6 Relationship between dwell time and density

图 7 为不同保压时间下的孔隙形貌和烧结坯微观形貌。从图 7 中可知, 烧结坯空隙的大小随着保压时间的延长趋向于均匀化、细小化, 孔与孔之间的链接逐渐减少, 分布也越来越均匀, 属于弥散分布于基体的散乱孔隙, 孔隙由连续长条且不规则状逐渐缩小为规则椭圆形或圆形微孔。保压时间>10 min 时, 孔隙数量明显减少, 孔隙尺寸明显变小, 烧结试样随着保压时间的延长趋于

致密化, 烧结致密化程度越来越高。

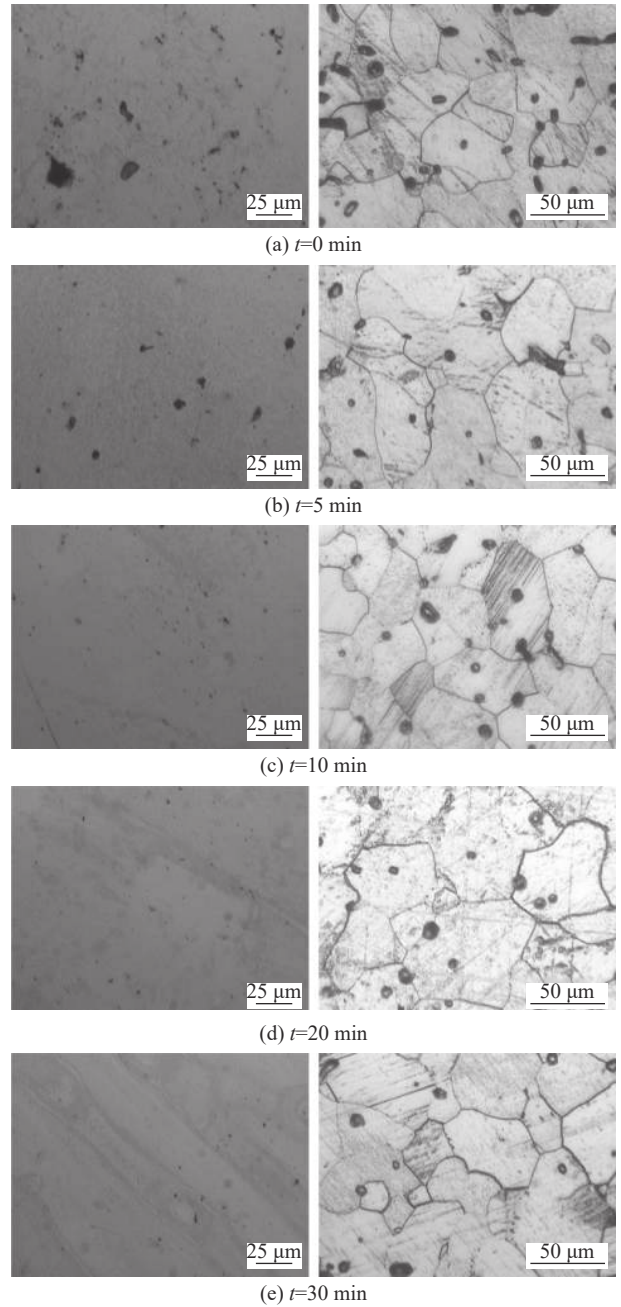


图 7 不同保压时间条件下的金相组织 (左侧未腐蚀, 右侧腐蚀)

Fig.7 Microstructure under different dwell time (left uncorroded, right corroded)

3 结论

(1) 当压制压强>400 MPa 后, 压制压强对烧结试样相对密度影响不大, 烧结试样收缩率也基本稳定, 随着压制压强的增大, 烧结坯孔隙大小趋于均匀化、细小化, 孔隙分布越来越均匀, 空隙之间链接逐渐减小, 当压制压强大于 400 MPa

后，烧结试样孔隙尺寸及数量明显减少，致密化程度越来越高。出于制样效率及该冷等静压机压制压强极限考虑，压制压强不宜超过 400 MPa。

(2) 当保压时间>20 min 后，保压时间的延长引起试样收缩率的变化不大，烧结试样相对密度随着保压时间的延长变化甚微。烧结坯空隙的大小随着保压时间的延长趋向于均匀化、细小化，孔与孔之间的链接逐渐减少，分布也越来越均匀，保压时间>10 min 时，孔隙数量明显减少，孔隙尺寸明显变小，烧结试样随着保压时间的延长趋于致密化。出于制样效率的考虑，保压时间以 15~20 min 为宜。

参考文献：

[1] 邓孝纯, 李慧, 王鹏程, 等. 金属钛的制备工艺[J]. 矿产综合利用, 2020(1):39-42.
DENG X C, LI H, WANG P C, et al. Preparation process of metal titanium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):39-42.

[2] 霍红英, 李瑞萍. 高钛型高炉渣光催化材料研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(4):36-41.
HUO H Y, LI R P. Research process on photocatalytic materials of high titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):36-41.

[3] 严伟平, 曾小波. 攀西地区钒钛磁铁矿资源开发利用水平评估方法研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):79-83.
YAN W P, ZENG X B. Study on the evaluation method of development and utilization level of vanadium-titanium magnetite mine in Panxi district[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):79-83.

[4] 高洋. 高钛高炉渣综合利用现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2019(1):6-10.
GAO Y. Present situation and prospect of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):6-10.

[5] 许莹, 李单单, 杨姗姗, 等. 含钛高炉渣综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021(1):23-31.
XU Y, LI D D, YANG S S, et al. Research progress of comprehensive utilization of Ti-bearing blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):23-31.

[6] 张玮, 尚青亮, 刘捷, 等. 氯化钛粉烧结制备纯钛工艺研究[J]. 材料导报, 2018, 32(S2):379-381.
ZHANG W, SHANG Q L, LIU J, et al. Study on the preparation of pure titanium by titanium hydride powder sintering[J]. Materials Reports, 2018, 32(S2):379-381.

[7] 赵志刚, 李益民, 何浩, 等. 不同粒度组成钛粉的压制行为和烧结性能研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2017, 45(2): 17-22.
ZHAO Z G, LI Y M, HE H, et al. Research on compaction behavior and sintering properties of titanium powder with different size distribution [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2017, 45(2): 17-22.

[8] 胡熊. 高比例钒钛粉烧结技术研究及应用[J]. 重庆科技学院学报:自然科学版, 2021, 23(2):111-116.
HU X. Research and application of sintering technology of high proportion vanadium - titanium powder[J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2021, 23(2):111-116.

[9] 杜苗凤, 张培志, 郭方全, 等. 粉料和冷等静压对凝胶注模成型 Al₂O₃ 陶瓷致密化的影响[J]. 机械工程材料, 2020, 44(10):28-32.
DU M F, ZHANG P Z, GUO F Q, et al. Effect of powder and cold isostatic pressing on densification of Al₂O₃ ceramics molded by gelcasting[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44(10):28-32.

[10] YL A , JZA B . Fabrication of transparent MgAl₂O₄ ceramics by gelcasting and cold isostatic pressing[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4154-4158.

[11] TANG Y Y. Influence of isostatic pressing technology on the production of powder metallurgy materials[J]. New Material and New Technology, 2018, 44(2):68-69.

Sintering Performance of Titanium Powder under Cold Isostatic Pressure

ZHANG Baoqing^{1,2}, SUN Ying³, LI Yadong^{1,4}, LI Yongjia^{1,4}, SHEN Botao⁵

(1. Metallurgy and Mining Engineering Faculty, Kunming 650033, Yunnan, China; 2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 3. Science and Technology Department, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, Yunnan, China; 4. Kunming Key Laboratory of Comprehensive Utilization Resources of Rare and Precious Metals, Kunming 650033, Yunnan, China; 5. Zhejiang Huayou Cobalt Co., Ltd., Jiaxing 314500, Zhejiang, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. In this article, TiH₂ powder was selected as the experimental raw material to study the sintering behavior of TiH₂ powder under different pressing pressure and holding time in cold isostatic pressing, to reveal the effects of pressing pressure and holding time on the shrinkage as well as the relative density of TiH₂ sintered specimens, in order to improve the density of the billet and the performance of the products. The results show that the shrinkage of the sintered sample decreases with the increase of the pressing pressure, and when the pressing pressure reaches 400 MPa, the pressing pressure has little effect on the relative density of the sintered sample. For the consideration of the sample preparation efficiency and the pressing pressure limit of the cold isostatic press, the pressing pressure should not exceed 400 Mpa. The shrinkage of sintered samples decreases with the increase of holding time, and when the holding time reaches 20 min, the relative density of sintered samples changes little with the extension of holding time. For the consideration of sample preparation efficiency, the suitable holding time is 15~20 min.

Keywords: Metallurgical engineering; Titanium powder; TiH₂; Cold isostatic pressure; Sintering

////////////////////////////////////
(上接第 122 页)

Distribution State of Zinc and the Rare Elements Gallium and Germanium in a Zinc Ore

ZHANG Lili, LI Bo, LIANG Dongyun, JIANG Ying, HONG Qiuyang, LI Meirong

(Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, Guangdong, China)

Abstract: This is an article in the field of process mineralogy. The occurrence of zinc, associated dispersed elements Ga and Ge and the distribution characteristics of the main carrier minerals of a zinc ore in China are studied in detail by means of chemical analysis, microscope analysis and MLA mineral automatic quantitative technology. The results indicate that the zinc ore contains Zn 4.87%, Ga 4.10 g/t and Ge 59.00 g/t, no independent minerals of dispersed elements Ga and Ge are found, Ga and Ge mainly occur in sphalerite. The theoretical recovery of Zn, Ga and Ge from sphalerite (including hemimorphite) are about 95%, 56% and 93% respectively. A small part of colloidal and fine grained sphalerite is difficult to obtain dissociation and easy to be lost in tailings, which has a certain effect on the recovery of zinc.

Keywords: Process mineralogy; Zinc ore; Dispersed elements; Ga and Ge; MLA; Occurrence state