

# 不同钛粉末的 PIM 烧结性能研究

罗铁钢<sup>1,2</sup>, 毛新华<sup>1,2</sup>, 符乃科<sup>1</sup>, 蔡一湘<sup>1</sup>, 王娟<sup>1,2</sup>, 刘可英<sup>1</sup>

(1. 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650)

(2. 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室, 广东 广州 510650)

**摘要:** 针对复杂形状纯钛件的精密制备, 采用粉末注射成形技术, 设计了几种不同粉末组成, 制备成催化脱脂型喂料, 再经粉末注射成形, 烧结成制品。系统研究了烧结工艺参数对钛烧结件致密度、碳氧含量、显微组织和力学性能的影响。结果表明: 采用球形粉末和不规则粉末搭配喂料的试样综合性能较好, 经 1250 °C 真空烧结 2 h 后, 致密度为 95.7%, 其 C、O 含量分别为 0.14% 和 0.46%, 抗弯强度为 1141 MPa, 720 MPa, 延伸率为 4.5%, 晶粒细小均匀, 并呈现韧性断裂特征。

**关键词:** 粉末注射成形; 催化脱脂; 钛; 烧结; 密度

中图分类号: TF124

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-104-05

针对制造形状及结构复杂、尺寸精度高且一致性好的零部件, 粉末注射成形技术 (Powder Injection of Molding, PIM) 有着常规粉末冶金和机加工无法比拟的优势, 受到了各国研究者的高度关注<sup>[1]</sup>。钛具有极高的比强度、良好的力学性能、优良耐腐蚀性能以及很好的生物相容性, 是航空、航天、医疗器械等领域的理想材料<sup>[2-5]</sup>。但是传统方法制备钛零部件的成本极其昂贵, 限制了钛件的更广泛应用。采用粉末注射成形技术可以经济地制备复杂形状钛零器件, 是拓展钛件应用的主要研究方向之一。

粘结剂的加入与脱除是 PIM 技术工艺的特色和核心<sup>[6-8]</sup>, 不同的粘结剂种类, 决定了不同的脱除方法和效率。催化脱脂作为一种快速脱脂工艺, 其脱脂效率能达到 1~4 mm/h, 是溶剂脱脂+热脱脂工艺的 10~20 倍。目前, 国内钛大多数 PIM 零件加工商采用进口昂贵的 BASF 钛喂料, 这极大地限制了国内 PIM 产业的发展。因此, 能够研发出一种新的钛催化脱脂型粘结剂将有利于推动 PIM 产业的发展。

本实验对比研究了不同钛粉末喂料的烧结性能, 得出钛件最佳性能的制备工艺, 旨在形成一种低成本规模制备民用钛零部件的新方法。

## 1 实验方法

### 1.1 原材料的选取

选用氢化脱氢钛粉末的主要特性: 中位径  $D_{50}$  为

24.36  $\mu\text{m}$ , 理论密度为 4.51  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 振实密度为 1.94  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 松装密度为 1.18  $\text{g}/\text{cm}^3$ , C 含量 0.02%, O 含量 0.51%, N 含量 0.02% (质量分数, 下同)。球形钛粉末的主要特性: 中位径  $D_{50}$  为 34.46  $\mu\text{m}$ , C 含量 0.01%, O 含量 0.13%, N 含量 0.01%。

选用的粘结剂组元分别为市购分析纯 POM、HDPE、EVA、SA 和 X, 粘结剂各组元配比为  $m(\text{POM}):m(\text{HDPE}):m(\text{EVA}):m(\text{SA}):m(\text{M}) = 86:5:5:2:2$ 。

设计的几种喂料为: P1 为氢化脱氢钛粉制备的喂料, P2 等离子雾化球形钛粉制备的喂料; P3 氢化脱氢钛粉与等离子雾化球形钛粉按一定比例混合制备的喂料; B 为市购 BASF 钛喂料。

### 1.2 实验方法

按粉末装载量为 48%, 将粉末和粘结剂在自制混炼装置上进行混合, 所得喂料采用 CEAST-5000 型毛细管流变仪测试喂料流变性能, 喂料经制粒后在 JPH80E 型注塑机上注射成形, 再在 HT-220LTZL 催化脱脂炉中采用  $\text{HNO}_3$  作为催化介质对注射生坯进行催化脱脂, 脱脂温度分别为 110, 120, 130 °C, 最后在 ZSJ-40X40X120 真空烧结炉中烧结成制品, 烧结温度分别为 1180, 1200, 1220, 1250, 1280 °C, 保温时间 2 h。采用 Archimedes 法测定制品密度, 分别采用 LECO CS600 碳硫测定仪及 TC600 氧氮测定仪来测量粉末碳、氧含量, 采用 JXA-8100 扫描电镜观察形貌。

收稿日期: 2016-12-06

基金项目: 广州市科技计划项目 (201510010085); 广东省科技基础条件建设领域项目 (2014B030301012); 广东省产学研合作项目 (2014B090904070); 广东省省属科研机构改革创新领域 (2016B070701024); 广州市创新平台建设与共享项目 (201509010003)

作者简介: 罗铁钢, 男, 1970 年生, 博士, 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650, 电话: 020-61086627, E-mail: luotiegang@126.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结制品致密度

在 1180~1280 °C 烧结 2 h 后，几种喂料制备的钛件致密度见图 1。从图中可以看出，随着烧结温度的升高，致密度提高。在 1250 °C 以上时，致密度变化不大。P1 试样的致密度明显低于其他试样，这主要是因为其装载量不高的情况下，球形粉末之间原始孔隙较大，烧结致密化难度较大，从而致密化程度较低。P3 试样的最大致密度达到 95.7%，这是因为不同粒度的粉末搭配，减少了粉末之间的原始孔隙，提高了生坯密度，从而烧结后的密度也增加了。

### 2.2 烧结制品的 C、O 含量

对于钛件，碳能在一定范围内起到强化作用，但在提高钛强度的同时会降低其塑性。氧的存在严重影响钛及其合金的力学性能，尤其是塑性。当氧固溶于晶格间隙中时，固溶强化使钛的强度升高，塑性降低；当氧的含量超过溶解度时，在晶界处形成脆性相 TiO<sub>2</sub>，会萌生裂纹造成脆性断裂，受其影响，强度和延伸率都会下降。

由表 1 可以看出，P2 试样和 B 试样烧结制品的氧含量较低，这主要是其原料粉末的初始氧含量较低。P1 试样的初始氧含量为 0.51% 的 HDH 钛粉，因此烧结制品氧含量也较高，但氧增量控制在 0.2% 左右，这说明该烧结工艺是可行的。P3 试样由于原料采用两种粉末混搭制备，烧结制品的氧含量处于两者之间，为 0.46%。

当烧结温度升高时，脱脂坯中残留的碳会进一步分解或和真空炉中的氧反应，因而碳增量会下降；另一方面，在预烧结阶段，当温度上升到 450 °C 左右时，脱脂坯中残留的碳也会与钛进行反应，在晶粒内部生成 TiC 杂质相，如图 2 和图 3 所示，使碳元素留在了烧结制品中，会使碳含量增加。从表 2 中可得，4 种

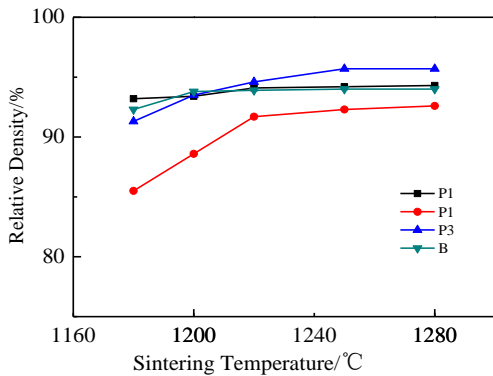


图 1 烧结温度对致密度的影响

Fig.1 Effects of sintering temperature on density

表 1 烧结试样的氧含量及增量

Table 1 Oxygen content and increment of sintered sample (ω/%)

T/°C	P1	P2	P3	B	ΔP <sub>1</sub>	ΔP <sub>2</sub>	ΔP <sub>3</sub>
1180	0.71	0.27	*	0.22	0.20	0.14	*
1200	0.71	0.26	0.46	0.24	0.20	0.13	0.14
1220	0.73	0.25	0.46	0.23	0.22	0.12	0.14
1250	0.75	0.25	0.46	0.24	0.24	0.12	0.14

表 2 烧结试样的碳含量及增量

Table 2 Carbon content and increment of sintered sample (ω/%)

T/°C	P1	P2	P3	B	ΔP <sub>1</sub>	ΔP <sub>2</sub>	ΔP <sub>3</sub>
1180	0.29	0.18	*	0.10	0.26	0.17	*
1200	0.28	0.20	0.20	0.12	0.25	0.19	0.18
1220	0.3	0.21	0.21	0.11	0.27	0.20	0.19
1250	0.31	0.24	0.21	0.12	0.28	0.23	0.19

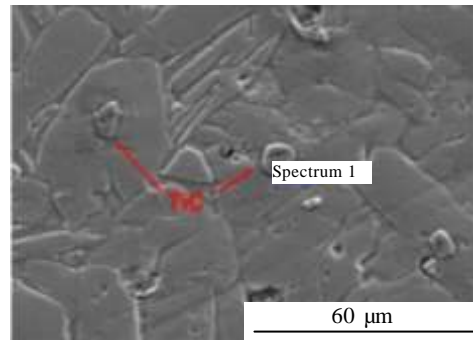


图 2 烧结制品 SEM 照片

Fig.2 SEM image of sintered sample

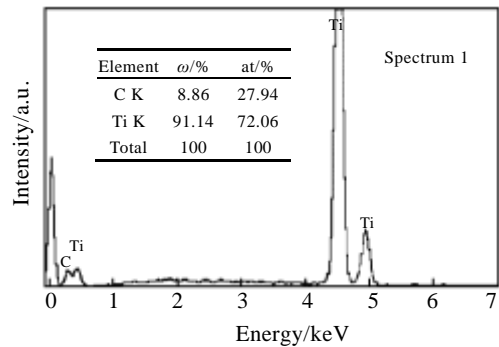


图 3 烧结制品 EDS 能谱

Fig.3 EDS results of sintered sample

喂料的脱脂坯在该烧结工艺下进行不同温度烧结后，碳的变化均不明显，P1 烧结件制品在 0.3%左右，P2 和 P3 均在 0.2%左右，B 为 0.11%。

### 2.3 烧结制品的力学性能

4 种试样的抗弯强度、抗拉强度与烧结温度的关系曲线如图 4。图中显示，烧结制品的强度随着烧结温度的提高而增大，但影响其强度的因素还有很多，如晶粒的大小形状、脆性相的生成以及试样尺寸或缺口等。如图 4a 所示，P1 烧结样在 1220 °C 时达到 989 MPa 的抗弯强度最大值，而 P2、P3 和 B 烧结样在 1250 °C 时达到抗弯强度的最大值，分别为 928，1141 和 1130 MPa，超过该温度抗弯强度稍有减小。如图 4b 所示，除了 P1 烧结样在 1220 °C 时达到了 579 MPa 的抗拉强度最大值，其余 3 种试样的抗拉强度的峰值均出现在 1250 °C，分别为 439，720，498 MPa。4 种试样的延伸率数据见表 3，从表中可以看出，P3 试样在 1250 °C 烧结后延伸率能达到 4.5%，同时，致密度也达到最高值。下文断口照片显示其呈现韧性断裂特征，金相组织显示晶粒细小且均匀。

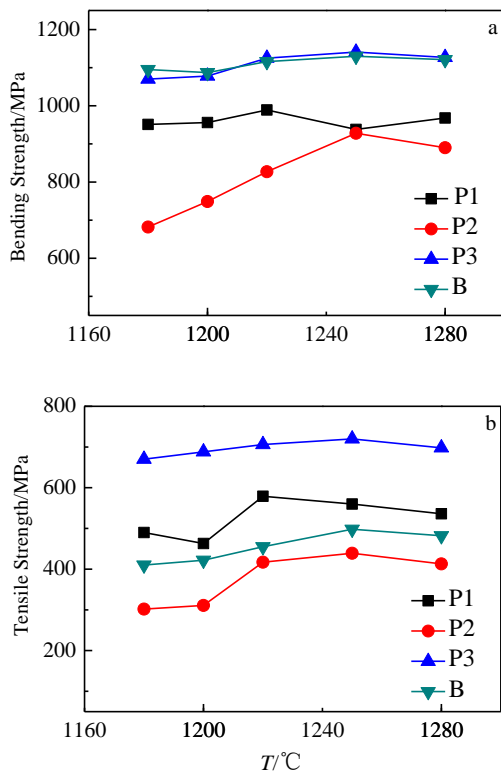


图 4 力学性能与烧结温度的关系

Fig.4 Relationship between mechanical property and sintering temperature: (a) bending strength and (b) tensile strength

表 3 烧结试样的延伸率

Table 3 Elongation of sintered sample (%)				
T/°C	P1	P2	P3	B
1180	1.5	*	*	*
1200	1.5	3.0	3.5	1.5
1220	1.5	3.5	4.0	1.0
1250	1.0	3.0	4.5	1.0

### 2.4 烧结制品的显微组织

图 5 为 4 种试样在 1250 °C 烧结的断口形貌图。可见当氧含量低于 0.3%的 P2 烧结样呈现出沿晶断裂和微孔聚集型断裂的双重特征，断裂面残余孔隙较大。而 P1 烧结样由于氧含量超过了 0.5%，断口呈现河流状花样，为明显的解理断裂。文献<sup>[9]</sup>也得出，当氧含量大于 0.5%时，会使得强度降低以及完全失去延性。P3 试样呈现韧窝特征，但总体以解离断裂为主。B 试样尽管氧含量较低，但也表现出明显的脆性断裂特征，断裂面较为光滑，孔隙多为闭孔，主要是晶粒粗化造成的。

氧含量较低时，纯钛断裂时为微孔聚集性断裂，以韧窝为特征，韧窝的数量越多，直径越大，则延伸率越好，纯钛的塑性变形能力越好。氧含量较高时，塑性变形能力降低，位错运动至障碍物处易发生塞积导致应力集中，并且位错增殖和运动所需的切应力较大，使高的应力集中无法松弛，微裂纹在界面行核，裂纹延解理面迅速扩展，造成脆性解理断裂。

当氧含量为小于 0.5%时，由于杂质的不均匀分布，断口会呈现两种断裂特征。试样在经过一定的塑性变形之后，坯体内部杂质含量较高的区域呈现出解离断裂特征，这是由于应力集中导致微裂纹萌生并加速扩展而引起的。而在杂质含量较低的区域则发生以韧窝为特征的微孔聚集型断裂。在这种具有双重断裂特征的情况下，试样在断裂前会有一定的塑性变形，但通常延伸率不会很高。

4 种试样在 1250 °C 烧结后的金相组织见图 6 所示。由图可知，P1 烧结样组织为等轴状  $\alpha$  相，细小均匀，部分晶粒内部分布有较多的 TiC 杂质相。P2 试样残余孔隙明显多于其他 3 种试样，这与其致密度偏低相一致。金相组织中存在大量的针状相，且针状  $\alpha$  相长径比较大，主要是由于烧结制品冷却时间过长，细小晶粒异常长大所致。P3 试样的晶粒无明显长大，显微组织细小均匀，存在少些残余孔隙，其综合力学性能较好。B 试样中的晶粒尺寸明显大于其他 3 种试样，这也是尽管其 C、O 含量较低却综合力学性能不佳的主要原因。

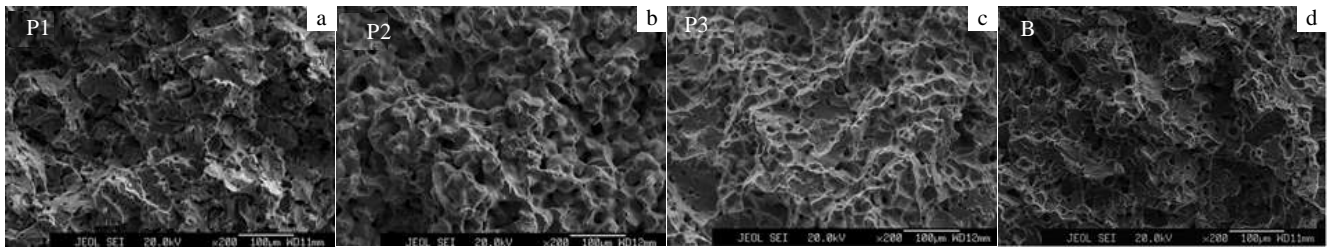


图 5 4 种试样在 1250 °C 烧结的断口形貌

Fig.5 Fractography of samples sintered at 1250 °C

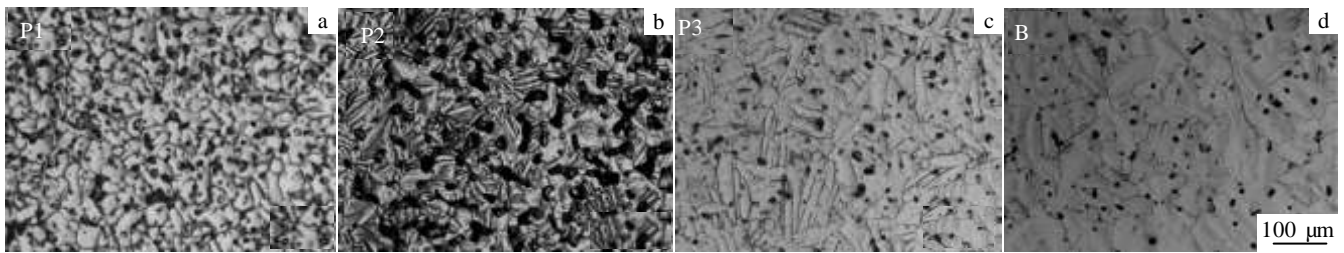


图 6 4 种试样在 1250 °C 烧结的金相组织照片

Fig.6 Metallographic structure of samples sintered at 1250 °C

### 3 结 论

1) 在钛粉末注射成形工艺中, 原料粉末的初始 C、O 含量对烧结制品的 C、O 含量有很大影响, 采用合适的工艺, 可控制 C 增量为 0.18%, O 增量为 0.13%。

2) 采用球形粉末和不规则粉末搭配的 P3 喂料, 其试样在 1250 °C 烧结 2 h 后, 综合力学性能最好, 抗弯强度为 1141 MPa, 抗拉强度为 720 MPa, 延伸率为 4.5%, 致密度达到 95.7%, C、O 含量分别为 0.21% 和 0.46%, 显微组织细小均匀, 晶粒为长条状, 抗弯断口呈现韧性特征。

3) 作为参比对象的进口 B 喂料, 在 1250 °C 烧结 2 h 后, C、O 含量分别为 0.12% 和 0.24%, 致密度达到 94.4%, 抗弯强度为 1130 MPa, 抗拉强度为 498 MPa, 延伸率为 1.0%, 晶粒粗大是造成其力学性能不佳的主要原因。

#### 参考文献 References

[1] Lu Xin(路 新), Liu Chengcheng(刘程程), Qu Xuanhui(曲选辉). *Powder Metallurgy Technology* (粉末冶金技术)[J], 2013, 31(02): 139

[2] Mao Xiaonan(毛小南), Zhao Yongqing(赵永庆), Yang Guanjuan(杨冠军). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2007, 26(05): 1

[3] Li Chonghe(李重河), Zhu Ming(朱 明), Wang Ning(王 宁) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33(01): 84

[4] Lei Ting(雷 霆), Li Hongmei(李红梅). *Yunnan Metallurgy*(云南冶金)[J], 2012, 41(05): 58

[5] Sidambe A T, Figueroa I A, Hamilton H *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012, 212(7): 1591

[6] Scott Weil K, Nyberg E, Simmons K. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2006, 176(1-3): 205

[7] Wen G, Cao P, Gabbitas B *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44(3): 1530

[8] Zheng Liqing(郑礼清), Li Duxin(李笃信), Li Kun(李 昆) *et al.* *Powder Metallurgy Industry* (粉末冶金工业) [J], 2009, 19(2): 32

[9] Cai Yixiang(蔡一湘), Chen Qiang(陈 强), Ding Yan(丁 燕). *Powder Metallurgy Technology* (粉末冶金技术) [J], 2005, 23(06): 449

## Sintering Property of Different Titanium Powders by PIM

Luo Tiegang<sup>1,2</sup>, Mao Xinhua<sup>1,2</sup>, Fu Naike<sup>1</sup>, Cai Yixiang<sup>1</sup>, Wang Juan<sup>1,2</sup>, Liu Keying<sup>1</sup>

(1. Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, China)

(2. Guangdong Provincial Key Laboratory for Technology and Application of Metal Toughening, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** For the precise preparation of pure titanium parts with complex shapes, we designed several powder composition and prepared catalytic defatted type feeding. Then we obtained sintered products by powder injection molding (PIM). We studied the influence of sintering parameters on the density, the content of carbon and oxygen, microstructure and mechanical properties. Results show that the sample from the feeding of spherical powder and irregular powder possesses better comprehensive properties after sintering at 1250 °C for 2 h in vacuum. Its carbon content and oxygen content is 0.14% and 0.46%, respectively, its bending strength 1141 MPa, tensile strength 720 MPa, and elongation 4.5%. The sample exhibits the ductile fracture characteristic, with fine and uniform grains.

**Key words:** powder injection molding; catalytic debinding; titanium; sinter; density

---

Corresponding author: Luo Tiegang, Ph. D., Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, P. R. China, Tel: 0086-20-61086627, E-mail: luotiegang@126.com