

# 不同粉末粒度的粉末轧制多孔钛板的孔隙性能研究

李增峰, 谈萍, 葛渊, 王利卿, 赵少阳, 沈垒, 殷京瓿, 文佳艺

(西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 为满足湿法冶金、氯碱、水处理、制药等行业对多孔钛板过滤元件的需求, 以粉末轧制法制备多孔钛板为出发点, 开展了满足轧制工艺要求的多孔钛板粉末轧制、烧结、性能测试等研究。通过对不同性能的钛粉进行粉末轧制、真空烧结, 制得了宽度为 420 mm、厚度不同、组织均匀的多孔钛板, 研究了不同粉末性能对其孔隙度、最大孔径和透气度的影响。结果表明: 随着粉末粒度的减小, 多孔钛板的密度有所增大, 孔隙度、最大孔径和透气度逐渐减小。其中, 多孔钛板最大孔径和透气度的变化规律与模压多孔材料的相同。在追求孔隙度最大化时, 以最小的轧制压力轧制成型多孔钛板, 粉末粒度越大, 其厚度越大。当粉末粒度相同时, 多孔钛板厚度越大, 其内部孔道路径越长, 孔结构越复杂, 气体在透过多孔结构通道时所消耗的能量也越多, 透气度则越低。

**关键词:** 粉末粒度; 粉末轧制; 多孔钛板; 孔隙度; 最大孔径; 透气度

**中图分类号:** TF123; TG146.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)03-0243-05

## Study on the Pore Properties of the Powder-Rolled Porous Ti Sheets with Different Powder Sizes

LI Zengfeng, TAN Ping, GE Yuan, WANG Liqing, ZHAO Shaoyang,  
SHEN Lei, YIN Jingou, WEN Jiayi

(State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The porous titanium (Ti) sheets as filter elements exhibit a great demand in the field of hydro-metallurgy process, chlor-alkali industry, water treatment, pharmaceutical industry, etc. For the powder-rolled porous Ti sheets, systematical studies had been carried out on rolling, sintering process and properties of porous Ti sheets. In this work, porous Ti sheets with the width of 420 mm, different thicknesses and uniform microstructure were fabricated by powder rolling combining with vacuum sintering. The effect of powder properties on the performance of powder-rolled porous Ti sheets, including porosity, maximum pore size, gas permeability, had been investigated. The results indicate that with the decrease of powder size, the density of porous Ti sheet increases, while its porosity, maximum pore size and gas permeability decrease. Moreover, the variation rule of maximum pore size and gas permeability to porous Ti steel is similar to that of molded porous materials. Therefore, in order to obtain the maximum porosity, porous Ti sheets should be rolled with the minimum rolling force. At that time, the coarser powders are, the thicker porous Ti sheets are. With the same powder size, the internal pore path of porous Ti sheet became longer and more complicated via its thickness increasing. It makes more energy consumed by gas passing through the pore structure, finally resulting in poor gas permeability of porous Ti sheet.

**Key words:** powder size; powder rolling; porous Ti sheets; porosity; maximum pore size; gas permeability

## 1 前言

目前国内制备的大部分多孔过滤板宽度小于 220 mm, 无法满足湿法冶金、电解水、制药和石油化工等行业对板状过滤元件宽度大于 300 mm 的大尺寸需求。多孔钛板

具有强度高、通量大、使用连续稳定、能耗低、运行简单、过滤精度高、分离效果好、抗腐防污染能力强、过滤产品质量高、处理后可重复使用等优点, 在湿法冶金中可代替传统的过滤分离装置, 使我国湿法冶金行业的装备水平接近世界水平<sup>[1, 2]</sup>。

然而, 目前关于过滤用大规格多孔钛板的制备及相关研究的报道很少。而且, 利用粉末轧制法制备大规格多孔钛板更是少见。粉末轧制技术较传统制备方法制备的多孔钛板在尺寸、结构、过滤性能和力学性能方面均有所不同。该方法是将金属粉末由供料装置不断送入转动方

收稿日期: 2019-01-23 修回日期: 2019-03-14

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2017ZDXM-GY-029)

第一作者: 李增峰, 男, 1963 年生, 高级工程师,

Email: lzfping@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201901024

向相反且处在同一平面的两个轧辊之间的缝隙中,通过轧辊的压力将粉料压成连续的坯材,制成具有一定厚度、孔隙度和适当力学强度的板带坯料,经烧结后即可获得多孔板材膜<sup>[1-14]</sup>。此方法生产成本低廉,可以连续稳定地生产具有均匀厚度和孔隙性能的板状过滤元件<sup>[2, 4, 13]</sup>。

为适应湿冶金行业对过滤分离装置的实际需求和轧制工艺的要求,本团队专门开发了一种低氧、低铁的菱形钛粉,通过粉末轧制法制备了多孔钛板。本文主要讨论了不同钛粉性能对轧制多孔钛板孔隙性能的影响,其结果可为制备过滤净化过程中满足工业要求的大规格多孔钛板提供实验依据。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

实验原料为本团队自制的具有近似菱形形貌的不规则钛粉(图 1),其化学成分如表 1 所示。对其进行筛分,选用 150~104、104~86、86~74 和 74~44  $\mu\text{m}$  4 种不同粒度范围的钛粉通过粉末轧制、真空烧结获得多孔钛板。为了减少轧制过程中粉末从轧辊缝隙流失并增强粉末颗粒的团聚能力,在粉末中添加无水乙醇,其添加量为粉末量的 3%(质量分数),以增强其成型性,保证轧制过程的正常进行。

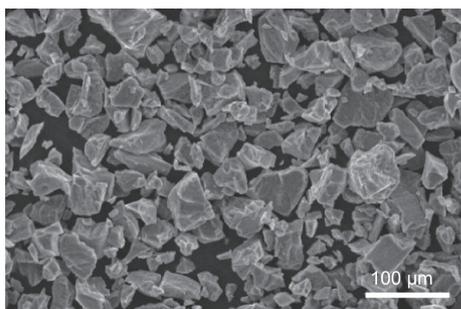


图 1 气流磨钛粉末的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of jet milled Ti powders

表 1 钛粉的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti powder ( $\omega/\%$ )

Element	C	H	O	N	Fe	Si	Ti
Content	0.011	0.026	0.120	0.013	0.070	0.030	Bal.

### 2.2 样品制备

本文选用的四辊卧式粉末轧机的工作辊直径为 50 mm,轧辊宽度为 500 mm 且水平布置,沿垂直方向进料。轧制前,需要对轧辊表面进行清理,以确保轧辊表面无灰尘及其他粉末颗粒等杂质附着<sup>[4]</sup>。粉末轧制结合真空烧结制备多孔钛板的工艺过程如图 2 所示<sup>[15]</sup>,为了获得最大的孔隙度和最小的厚度,对于不同粉末粒度的钛粉,通

过调节最小辊间距、辊转速和成型所需的最小轧制压力等参数,轧制出宽度为 420 mm、长度 $\geq 1000$  mm,厚度不同、密度均匀连续生坯带,不同粒度钛粉的轧制工艺参数如表 2 所示。

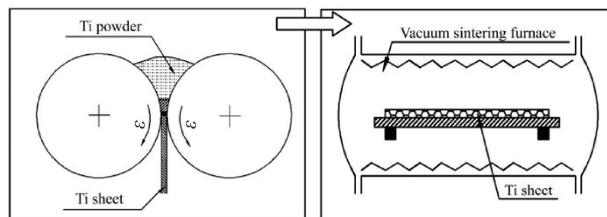


图 2 粉末轧制结合真空烧结制备多孔钛板的流程图<sup>[15]</sup>

Fig. 2 Flow chart of porous Ti sheet fabricated by powder rolling combining with vacuum sintering<sup>[15]</sup>

表 2 不同粒度钛粉的轧制工艺参数

Table 2 Process parameters of powder rolling for Ti powders with different powder sizes

Powder size/ $\mu\text{m}$	Minimum roll gap/mm	Rolling speed / (m/min)	Minimum rolling force/t
150~104	6.00	4.00	195
104~86	5.20	4.80	181
86~74	4.00	5.00	120
74~44	3.00	5.50	80

将连续成型的轧制钛膜板坯平铺在平整的水平料架上,随后装入真空烧结装置中,其真空度 $\leq 10^{-2}$  Pa,在烧结温度为 1100  $^{\circ}\text{C}$  下保温 2 h,从而获得多孔钛板。采用电弧线切割法,垂直于轧制方向对多孔钛板进行线切割获得  $\Phi 50$  mm 圆片。

### 2.3 性能检测

在 PJS- $\Phi 200$  型拍击式振筛机上根据干筛分法(GB/T 1480—2012)对钛粉粉末进行不同粒度分级;采用 BT-200 型金属粉末流动性检测仪根据标准漏斗法(GB/T 1482—2010)和漏斗法(GB/T 1479.1—2011)测定钛粉粉末的流动性和松装密度;采用 BT-301 型振实密度测试仪根据漏斗法(GB/T 1479.1—2011)测定钛粉粉末的振实密度;利用 FBP-IV 型多孔材料孔径检测仪根据气泡试验(GB/T 5249—2013)测定多孔钛板的最大孔径和透气度(GB/T 31909—2015)。基于 Archimedes 定律,使用 XS205 型分析天平测定多孔钛板的密度和孔隙度(GB/T 5163—2006)。

## 3 结果与讨论

多孔钛板的过滤性能主要包括密度、孔隙度、最大孔径、透气度、过滤精度等。下面将对 150~104、104~

86、86~74 和 74~44  $\mu\text{m}$  4 种不同粒度钛粉的粉末性能和其对应的轧制烧结多孔钛板过滤性能进行分析讨论。

### 3.1 不同粒度钛粉的粉末性能

本文研究的粉末性能主要包括流动性、松装密度和振实密度。对所选的 4 种不同粒度钛粉的松装密度、振实密度和流动性进行分析, 结果如表 3 所示。发现随着粉末粒度减小, 其松装密度先增大后减小、振实密度增大、流动性变差甚至无法测出, 这可能是由于粉末粒度越小越容易团聚、搭桥, 易形成“虹桥效应”。

表 3 不同粒度钛粉的粉末性能

Table 3 Properties of Ti powders with different powder sizes

Powder size/ $\mu\text{m}$	Apparent density/ $(\text{g}/\text{cm}^3)$	Tap density/ $(\text{g}/\text{cm}^3)$	Flowability/ $(\text{s}/50\text{ g})$
150~104	1.18	1.86	43.51
104~86	1.19	1.90	46.03
86~74	1.29	1.96	51.20
74~44	1.12	2.04	—

### 3.2 粉末粒度对轧制烧结多孔钛板致密化的影响

众所周知, 多孔钛板的密度越小、孔隙度越大, 过滤材料的透过量越大, 过滤量越大, 生产效率越高。表 4 为不同粒度范围的钛粉以最小连续成型压力轧制、烧结得到的多孔钛板的密度和厚度。为了直观看出多孔钛板的孔隙度随粉末粒度改变的变化规律, 按 GB/T 5163—2006 烧结金属材料(不包括硬质合金)标准的相关公式, 根据多孔钛板的密度计算出对应的孔隙度, 如图 3 所示。随着粉末粒度的减小, 多孔钛板的孔隙度曲线呈现下降趋势。这是因为粉末粒度越小, 颗粒间的原始接触点越多, 有利于其烧结致密化, 因此制备的多孔钛板的孔隙度越小。但是, 为了得到最大的孔隙度, 在钛粉可以连续轧制成型并使制备的多孔钛板具有一定强度的前提下, 应以最小的轧制压力轧制成型多孔钛板。在轧制过程中, 钛粉颗粒越细, 振实密度越大, 所需的轧制压力越小(表 2)。此外, 粉末粒度越大, 轧制、烧结成型的多孔钛板的厚度越大。这是由于钛粉粒度越大, 流动性越好, 在轧制区域咬入的粉末颗粒越多, 成型的多孔钛板厚度越大。

表 4 不同粉末粒度的多孔钛板的密度和厚度

Table 4 Densities and thicknesses of porous Ti sheets with different powder sizes

Powder size/ $\mu\text{m}$	150~104	104~86	86~74	74~44
Density/ $(\text{g}/\text{cm}^3)$	3.16	3.21	3.26	3.31
Thickness/mm	2.53	2.00	2.00	1.03

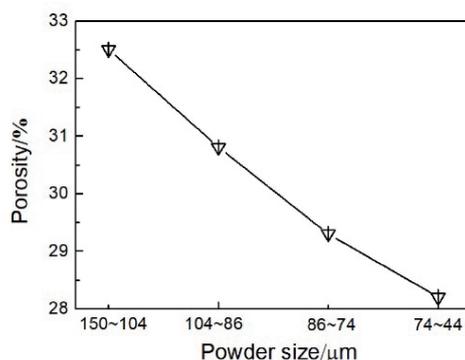


图 3 粉末粒度对多孔钛板孔隙度的影响

Fig. 3 The variation of porosity to porous Ti sheets vs. different powder sizes

图 4a 为粒度分布于 150~104  $\mu\text{m}$  的钛粉轧制后的钛膜板坯断面 SEM 照片, 可以看出颗粒和颗粒之间是分离的。在 1100  $^{\circ}\text{C}$  下烧结 2 h 后其断面 SEM 照片如图 4b 所示, 颗粒间有烧结颈相连, 孔隙缩小或消失。这是因为钛膜板坯在 1100  $^{\circ}\text{C}$  的高温下, 颗粒间原子获得了大量的能量, 变得特别活跃, 原子通过颗粒间原始接触点或面扩散转变成冶金结合, 从而形成烧结颈。随着原子继续扩散, 其向颗粒界面大量迁移, 烧结颈扩大、颗粒间距缩小, 形成连续、细小的孔隙网络; 而且随着烧结时间延长, 孔隙不断缩小、消失、重合, 烧结体发生收缩, 其密度增加、孔隙度减小<sup>[16]</sup>。由此可以分析出, 随着粉末粒度的减小, 颗粒间的接触点或面增多, 原子扩散距离减少, 有利于孔隙的缩小或消失, 但这对于追求孔隙度最大化的多孔材料是不利的。

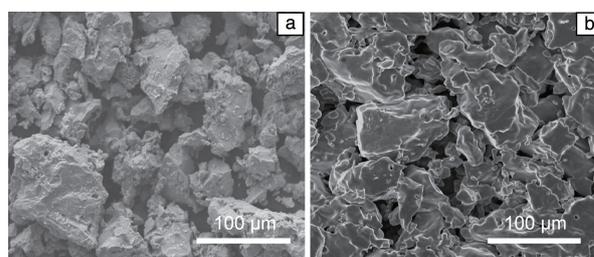


图 4 粉末粒度为 150~104  $\mu\text{m}$  轧制多孔钛板烧结前后的断面 SEM 照片: (a) 烧结前, (b) 烧结后

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of porous Ti sheet rolled with powders in the size of 150~104  $\mu\text{m}$ : (a) before sintering, (b) after sintering

表 5 为不同粒度的钛粉以最小轧制压力轧制出的不同厚度的连续成型钛膜板坯, 在 1100  $^{\circ}\text{C}$  下烧结 2 h 后得到的多孔钛板的静态拉伸性能。可以看出, 粉末粒度越小, 多孔钛板的抗拉强度越大, 但其增加幅度不大, 这表明粉末粒度对多孔钛板抗拉强度的影响较小。

表 5 不同粉末粒度的多孔钛板的静态拉伸性能

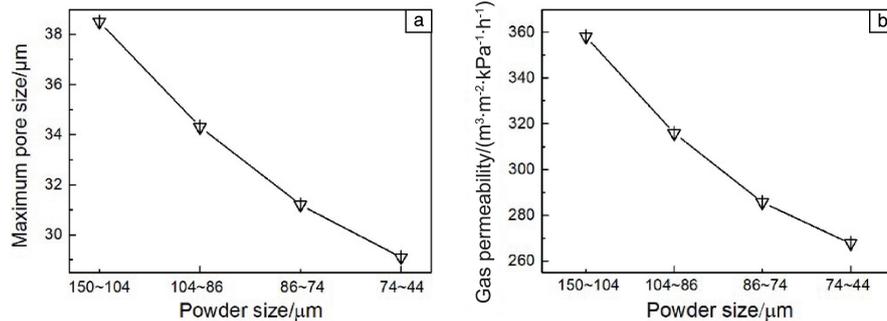
Table 5 Static tensile properties of porous Ti sheets rolled with different powder sizes

Powder size/ $\mu\text{m}$	150~104	104~86	86~74	74~44
Tensile strength/MPa	56.30	60.30	70.02	74.42

对于多孔过滤材料而言,孔隙度特别是通孔率是唯一有效的指标,而往往粉末轧制多孔钛板抗拉强度增大、密度提高的同时其孔隙度却减小,从而导致材料的过滤性能降低<sup>[17]</sup>。因此,在满足工况和后续加工所需的最低抗拉强度的情况下,尽可能通过调节烧结温度和保温时间来提高多孔钛板的孔隙度。

### 3.3 粉末粒度对多孔钛板最大孔径和透气度的影响

图 5 为在同样的制备工艺下,不同粒度的钛粉以可

图 5 粉末粒度对多孔钛板性能的影响: (a)  $d_{\text{max}}$ , (b) 透气度Fig. 5 The variation of the properties to porous Ti sheets vs. different powder sizes: (a)  $d_{\text{max}}$ , (b) gas permeability

### 3.4 多孔钛板厚度对其透气度的影响

粒度为 150~104  $\mu\text{m}$  的钛粉以不同的轧制压力轧制、烧结得到了密度相同(3.30~3.38  $\text{g}/\text{cm}^3$ )、厚度不同的多孔钛板,其透气度如图 6 所示。一般情况下,多孔材料的透气度与其密度成反比关系、孔隙度成正比关系。因此,密度相同的多孔钛板,孔隙度也相对相同,那么其透气度也应相同或相近。但是,从图 6 可以看出,其透

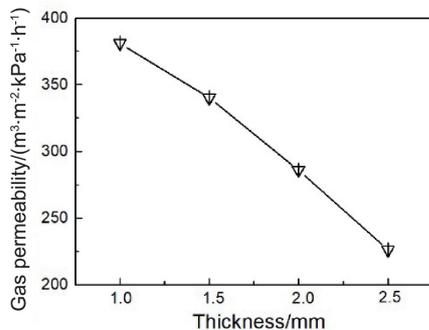


图 6 多孔钛板厚度对其透气度的影响

Fig. 6 The variation of gas permeability to porous Ti sheet vs. its thickness

连续成型的最小轧制压力轧制得到的多孔钛板的最大孔径( $d_{\text{max}}$ )和透气度。可以看出,随着粉末粒度的减小,多孔钛板的  $d_{\text{max}}$  和透气度均减小,其变化规律和模压多孔材料的变化规律相同。在过滤与分离生产中,当流体通过过滤元件时,所能挡住流体中最小颗粒的孔径即为过滤元件的最大孔径,它是保障产品质量的重要指标。但多孔钛板的最大孔径越小,所选用的粉末越细,孔隙度越小,透气度也越小,过滤与分离的生产效率也就越低。所以,选择过滤材料时,在保障产品质量的同时应选择能挡住流体中最小颗粒的相对较大的最大孔径。对于本实验所选的不同粒度的钛粉,经轧制、烧结制备的多孔钛板,采用气泡试验测得其最大孔径范围为 29.1~38.5  $\mu\text{m}$ ,透气度分布于 267.7~358.0  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  之间。

气度不仅不相同或相近,而且还随厚度的增加而降低,且降低幅度较大。这可能是因为多孔钛板的厚度越大,其内部孔道的路径越长,孔结构越复杂,气体透过多孔结构通道时所消耗的能量也越多<sup>[17,18]</sup>,故其透气度会随之降低。因此,在设计过滤材料时,在工况要求的强度及尺寸范围内,过滤材料在密度(或孔隙度)相同的条件下厚度应尽可能选小,以获得最大的透气度和过滤量。

## 4 结论

本文分别对具有不同粉末粒度和性能的钛粉进行轧制、烧结,得到了相应的多孔钛板,并对其密度、孔隙度、最大孔径、透气度进行了相应的测试,发现:

(1)随着粉末粒度的减小,多孔钛板的密度、抗拉强度有所增加,但其孔隙度和厚度逐渐减小。故在满足工况最低强度要求的条件下,应以最小的轧制压力轧制多孔钛板以获得最大的孔隙度;

(2)随着粉末粒度的减小,多孔钛板的最大孔径和透气度均减小,其变化规律和模压多孔材料的变化规律相同;

(3) 多孔钛板的厚度越大, 其内部孔道路径越长, 孔结构越复杂, 气体透过多孔结构通道时所消耗的能量也越多, 故其透气度会随之降低。

#### 参考文献 References

- [1] 肖健, 邱贵宝. 中国材料进展[J], 2018, 37(5): 372-378.  
XIAO J, QIU G B. Materials China[J], 2018, 37(5): 372-378.
- [2] 李微, 宁云飞, 陈荐, 等. 中国材料进展[J], 2018, 37(4): 282-287.  
LI W, NING Y F, CHEN J, *et al.* Materials China[J], 2018, 37(4): 282-287.
- [3] 王海英, 郭志猛, 芦博欣, 等. 钛工业进展[J], 2017, 34(1): 1-5.  
WANG H Y, GUO Z M, LU B X, *et al.* Titanium Industry Progress [J], 2017, 34(1): 1-5.
- [4] 郭栋, 周志德. 金属粉末轧制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.  
GUO D, ZHOU Z D. Metal Powder Rolling[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [5] 奚正平, 汤慧萍. 烧结金属多孔材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.  
XI Z P, TANG H P. Sintered Porous Metal Materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [6] GERMAN R M. Powder Metallurgy Science[M]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1998.
- [7] YUAN W J, LI J G, SHEN Q, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2008, 320(1/2): 76-80.
- [8] RO D, TOAZ M, MOXSON V. JOM[J], 1983, 35(1): 34-39.
- [9] LI R, SHEN Q, ZHANG L, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2004, 281(2/3): 135-139.
- [10] SAKAI M, KONDO Y, MINOURA S, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2008, 185(1): 559-565.
- [11] FRASER R W, EVANS D J I. Powder Metallurgy[J], 1968, 11(22): 358-378.
- [12] SHIMA S, YAMADA M. Powder Metallurgy[J], 1984, 27(1): 39-44.
- [13] WANG W F. Powder Metallurgy[J], 1995, 38(4): 289-293.
- [14] 张忠伟, 汪凌云, 黄光胜, 等. 轻合金加工技术[J], 2005, 4(33): 40-43.  
ZHANG Z W, WANG L Y, HUANG G S, *et al.* Light Alloy Fabrication Technology[J], 2005, 4(33): 40-43.
- [15] 赵少阳, 谈萍, 陈刚, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2015, 20(5): 753-759.  
ZHAO S Y, TAN P, CHEN G, *et al.* Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy[J], 2015, 20(5): 753-759.
- [16] KOPONEN A, KATAJA M, TIMONEN J. Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics [J], 1996, 54(1): 406-410.
- [17] VINOGRADOV G. Powder Metallurgy and Metal Ceramics[J], 2002, 41(9/10): 517-525.
- [18] GAO H Y, HE Y H, ZOU J, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2012, 22(9): 2179-2183.

(编辑 王瑶)