

粉末及烧结工艺对金属多孔材料性能的影响

汪强兵^{1,2}, 李广忠², 汤慧萍², 杨保军², 奚正平², 王培³

(1. 西安交通大学, 陕西 西安 710061)

(2. 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)

(3. 中核 404 有限公司, 甘肃 嘉峪关 732850)

摘要: 进行了粉末、烧结气氛和烧结温度对支撑体孔径、透过性能影响的研究。结果表明, 获得了支撑体材料的制备工艺窗口, 原料粉末应选粒度 $\geq 100 \mu\text{m}$, 烧结温度在 1150~1300 °C 之间调整。环拉实验结果表明, 氢气烧结样品的抗拉强度 87.56 MPa, 氢气+氯化铵活化烧结样品 115.20 MPa, 强度提高了 30%。通过烧结温度对支撑体力学性能影响的研究, 得到了支撑体致密度和力学性能之间的关系, 可实现通过测试多孔材料的密度来预测多孔材料的强度。

关键词: 粉末; 金属多孔材料; 烧结温度; 透气系数

中图分类号: TG383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2684-04

过滤工业的快速发展, 极大地促进了金属多孔材料技术的进步, 解决了金属多孔材料存在的强度较差等问题^[1,2], 且有效地推动了金属多孔材料的工业化发展。目前, 对金属多孔材料的要求越来越高, 即分离效率高, 再生性能好, 且对产品无污染。

已有研究表明, 粉末和烧结工艺是提高金属多孔材料性能的主要途径^[3-7]: 即粉末的粒度, 形状对金属多孔管的性能有显著的影响。此外, 通过烧结气氛的调控, 促进金属粉末在烧结过程中扩散, 使得金属多孔材料强度提高, 同时还保留较好的孔隙特性^[8], 因此烧结工艺的控制是金属多孔材料制备的关键。

本实验将重点研究粉末及烧结工艺对多孔管支撑体性能的影响。

1 实验

1.1 粉末及样品制备

实验选用 3 种不同形貌的 316L 不锈钢粉末, 其化学成分(质量分数, %)为 17.73Cr, 12.12Ni, 0.87Si, 2.49Mo, 0.08Mn, 0.024C, 0.004S, 0.010P, 余量 Fe。

目前工业上常用规格为 $\Phi 53 \text{ mm} \times 2.3 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$, 这种规格的管状材料常采用冷等静压成形技术制备(工艺路线见图 1)。

样品的冷等静压成形压力为 160~180 MPa, 保压

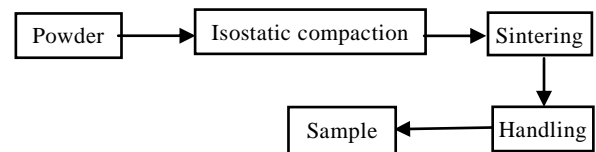


图 1 样品制备工艺路线

Fig.1 Preparation process of samples

5 min。样品的烧结温度范围在 1000~1300 °C, 保温时间 2 h。

1.2 样品表征

测试样品分别从整根支撑体的上中下部位各取 100 mm 作为测试样品。

透气度的检测标准可参照 GB/T5250-1993 可渗透烧结金属材料—流体透过性的国家标准, 该标准与国际标准 ISO 4022 等效。孔径测试参照 GB/T5249-1985。

扫描电镜观察(SEM), 用 JSM-6360 LV 及 Nova Nano SEM 230 场发射扫描电镜观察粉末体和烧结体试样形貌及微观组织结构。样品的环拉试验方法如参考文献^[9]。

2 结果与讨论

2.1 粉末对多孔管成形性的影响

根据国内外粉末的性能现状, 选择了国内某企业

收稿日期: 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(50674076); 国家高技术研究发展计划(“863”计划)(2012AA03A610)

作者简介: 汪强兵, 男, 1978 年生, 博士, 高级工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095

3 种不同形貌的不锈钢粉末冷等静压成形实验。3 种粉末的粒度范围、松装密度和流动性等如表 1 所示。3 种粉末的形貌如图 2 所示，图 2a 为球形粉末，图 2b 粉末含有一定量的球形粉末，图 2c 为枝状粉末。

以上述 3 种粉末为原料进行了多孔管的冷等静压成形，结果如图 3 所示。结果显示由图 2a、2b 粉末获得压坯均有开裂，见图 3a 和 3b，图 2c 粉末压坯完好，见图 3c。粉末的压制性能主要取决于粉末形貌、粒度、加工硬化程度、氧含量等参数。图 2a 粉末是球形粉末、图 2b 粉末含有一定量的球形，这两种粉末压制时粉末变形小，颗粒间咬合差，压坯强度较低。成形过程泄压时，压坯由于弹性后效产生裂纹、开裂或缺边缺角(见图 3)。从多孔管成形方面考虑，选择树枝状、流动为 110 s/50 g、松装密度 2.12 g/cm³ 的图 2c 粉末。

2.2 烧结气氛对多孔管支撑体强度的影响

图 4 是优选粉末，即图 2c 粉末在不同烧结气氛下样品微观孔结构。由图可知，真空烧结的烧结颈和氢气烧结的烧结颈发育基本一样，较为完整。但是，由于不锈钢材料中含有铬、钛、硅等极易氧化的元素，在采用水雾化法制粉时不可避免地在颗粒表面形成一层氧化膜、碳化物等，影响颗粒烧结颈的长大。因此对不锈钢多孔材料来说，烧结气氛尤为重要。不锈钢

多孔材料在氢气、真空下均可烧结。但烧结条件不同，得到不锈钢多孔材的性能不同。在氢气气氛下，可防止金属氧化，净化材料。真空烧结虽可防止材料与空气相互作用，但由于压坯中含有吸附气体，如升温太快，则导致粉末坯体的孔崩塌，材料产生裂纹，真空烧结时，应慢速升温。对于采用水雾化法制备的粉末而言，采用氢气烧结，获得的支撑体具有较好的透过性能。

为了促使粉末烧结过程烧结颈长大，孔道变圆滑，锐角减少，采用活化烧结来改善粉末的烧结特性，促进颗粒间烧结颈长大。粉末冶金领域把采用化学或物理的措施，使烧结温度降低，烧结过程加快，或使烧结体的密度和其它性能得到提高的方法称为活化烧结。有两种基本类型：1) 依靠外界因素活化烧结过程，如在烧结填料中增加强还原剂，改善烧结气氛；2) 提高粉末活性，使烧结过程加快，如添加一些元素使颗

表 1 3 种不锈钢粉末的工艺特性

Table 1 Process properties of three types of powders

Morphology	Particles size/ μm	Apparent density/ g cm^{-3}	Mobility(s/50 g)
Sphaeroidal	100~200	2.59	70
Subsphaeroidal	100~200	1.99	100
Dendritic	100~200	2.12	110

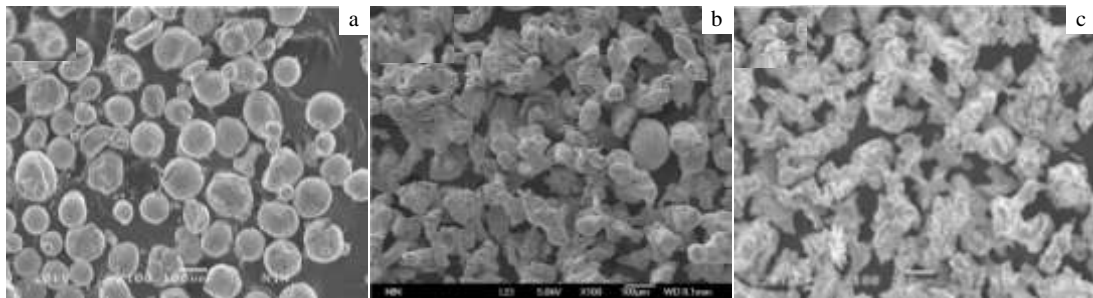


图 2 原始合金粉末的微观形貌

Fig.2 Microstructure of original powder: (a) sphaeroidal, (b) subsphaeroidal, and (c) dendritic



图 3 等静压成形多孔管照片

Fig.3 Isopressing formed porous tubes: (a) axial crack, (b) edge-dropping, and (c) perfect sample

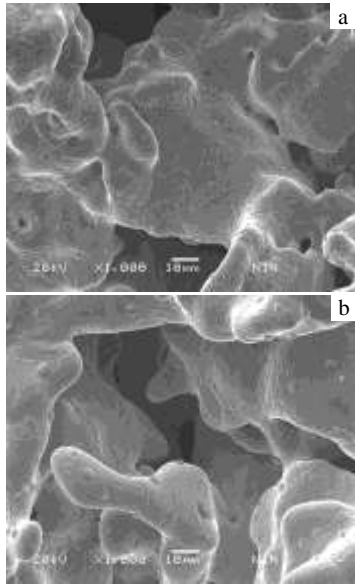


图 4 国产粉末样品在真空和氢气下的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of samples sintered in vacuum (a) and hydrogen (b)

粒表面在烧结时形成少量液相，加快烧结。活化剂应在烧结过程中净化烧结气氛，不降低不锈钢的耐蚀性能。本研究设计了活化烧结实验，在原料粉末中添加了质量分数 0.2%氯化铵。

图 5 是粉末氢气气氛+活化烧结后材料孔道的微观照片。在烧结过程中，氯化铵分解形成氯化氢，渗入材料的孔隙中，与颗粒凸起部分发生反应，形成氯化物，这些氯化物熔点较低，且易挥发。如氯化铁，在 670 °C 以上熔化并清除颗粒表面杂质、氧化层及其他吸附薄膜，清洁颗粒表面，在高温时，这些氯化物挥发，被氢气气流带走，形成洁净表面如图 5，促进烧结，同时促使孔隙内表面原子迁移，增加贯通孔隙的形成，孔隙均匀，流体通过阻力减小。

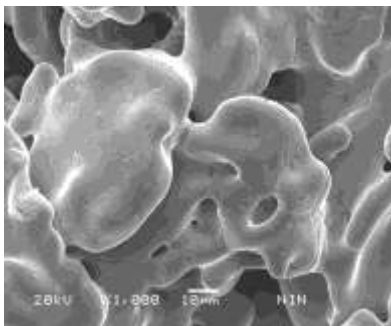


图 5 氢气+氯化铵活化烧结样品 SEM 照片
Fig.5 SEM image of sample sintered at H₂ +0.2wt% NH₄Cl

对这两种样品进行环拉实验，测试其环拉强度。氢气烧结样品的抗拉强度 87.56 MPa，氢气+氯化铵活化烧结样品 115.20 MPa；活化烧结后，强度提高了 30%。

2.3 烧结温度对多孔管支撑体孔径和透过性能影响

金属多孔材料烧结温度通常是其熔点的 0.6~0.8 倍，实际烧结温度需根据粉末的化学成分、粉末粒度、表面缺陷、材料的孔隙和透过性能的要求确定。不同温度下的烧结得到的金属多孔微观组织不同。为了研究烧结温度对金属多孔材料微观组织的影响，以图 2c 粉末为原料，通过冷等静压技术成形，采用氢气+活化剂在不同温度下烧结，测试支撑体的孔径、相对透气系数，结果如图 6、图 7。

如图 6，图 7 所示，孔径和透气均随烧结温度的升高而降低，当温度升高到 1250 °C 时，孔径减小明显，而透气下降幅度虽有所增加，但不明显。对于不锈钢材料来说，当温度增加到 750 °C，孔隙中粉末颗粒突出处自由表面的原子开始向邻近颗粒接触区域迁移，而且从孔隙中粉末颗粒突出处自由表面流出的原子数等于流入邻近接触区的原子数，从而形成烧结颈。随着温度的升高，这一过程逐渐加快，有较多物质迁移，颗粒间相互融合加快，孔隙开始减小，当温度大于 1250 °C 时，融合开始加快，孔隙减小明显，而孔道变得圆滑，透过性能减小，但没有因孔径变小而产生剧烈变化。

2.4 烧结温度对多孔管支撑体力学性能的影响

测试样品在不同温度下烧结后的抗拉强度，结果如图 8 所示。由图 8 可知，从 1100~1150 °C 烧结颈开始形成，所以坯体强度快速增加，1150~1270 °C 烧结颈长大，并出现一些小颗粒局部熔化。由于烧结颈长大缓慢，所以强度增长缓慢。1270~1300 °C 烧结发育较稳，出现小颗粒熔合，这一过程缓慢，对强度贡献不大。因此，将烧结温度控制在 1125~1300 °C，得到支撑体强度在 90~120 MPa 之间。

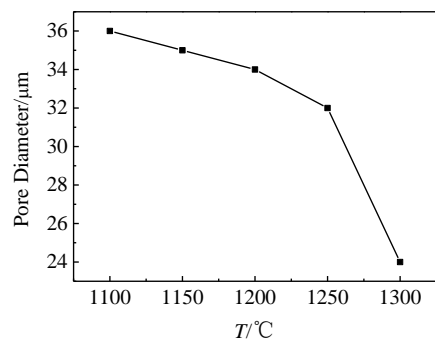


图 6 烧结温度对最大孔径影响
Fig.6 Effect of sinter temperature on maximum pore size

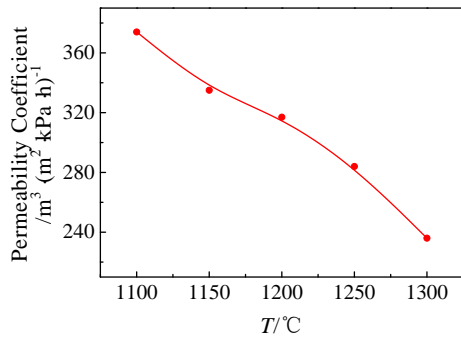


图7 烧结温度对透过系数的影响

Fig.7 Effect of sintering temperature on permeability

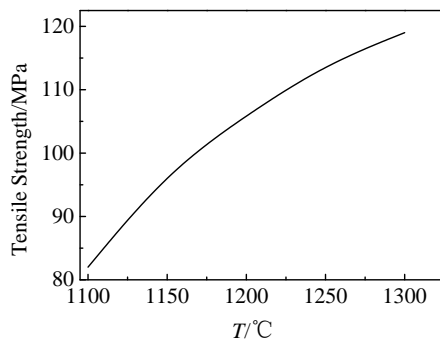


图8 烧结温度对支撑体拉伸强度影响

Fig.8 Effect of sinter temperature on tensile strength of porous metal support

3 结论

1)通过氯化铵活化技术,改善了粉末的烧结性能,

并使得支撑体材料的相对透气系数提高 10%、材料抗拉强度提高 30%, 获得了粉末材料烧结过程中表面微观结构净化、加速烧结颈发育长大的新途径。

2)得到了支撑体致密度和力学性能之间的关系, 实现了通过测试多孔材料的密度来预测材料的强度。

参考文献 References

- [1] Tang Huiping(汤慧萍), Tan Ping(谈萍), Xi Zhengping(奚正平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(S2): 428
- [2] Qiao Jichao(乔吉超), Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(11): 2054
- [3] Liu Zhongjun(刘忠军), Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(7): 1293
- [4] Wang Qiangbing, Tang Huiping, Xi Zhengping *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(3): 544
- [5] Wang Qiangbing, Xi Zhengping, Tang Huiping *et al. Procedia Engineering*[J], 2012, 27: 799
- [6] Lee Jian-Yuan, She Qianhong, Huo Fengwei *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2015, 492: 392
- [7] Hokamoto K, Vesenjok M, Ren Z. *Materials Letters*[J], 2014, 137(15): 323
- [8] Yu A B, Standish N. *Powder Technology*[J], 1988, 55: 171
- [9] Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jianyong(王建永) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 555

Effect of Powder and Sintering Process on Properties of Powder Metal Porous Materials

Wang Qiangbing^{1,2}, Li Guangzhong², Tang Huiping², Yang Baojun², Xi Zhengping², Wang Pei³

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061, China)

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

(3. The 404 Ltd, China National Nuclear Corporation, Jiayuguan 732850, China)

Abstract: The effects of powder, sintering atmosphere and sintering temperature on pore radius and permeability of porous support were investigated. The formation process of the support layer using metal powder was obtained. Results show that the average particle size of initial powder is $\geq 100 \mu\text{m}$ and the support layer is sintered at 1150~1300 °C for 2 h. Ring tensile results show that tensile strength of H₂ atmosphere sintered sample is 87.56 MPa while that of an activation atmosphere of H₂ with 0.2 wt% NH₄Cl addition sintered sample is 115.20 MPa, which is enhanced by 30%. The effects of sintering temperature on mechanical properties of porous support were also investigated. The relationship between density of porous support and mechanical properties was obtained. The relationship could be used to forecast the strength of porous materials by testing density of porous materials.

Key words: sintering; porous materials; support; mechanical properties

Corresponding author: Tang Huiping, Professor, State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: qiangbingwang@126.com