

烧结温度对多孔钽性能影响

康新婷, 李亚宁, 李广忠, 李 焯

(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: 以粒径为 1~2 μm 的钽粉造粒形成的二次球形颗粒为原料, 采用模压成形、真空烧结的方法制备了多孔钽。研究了烧结温度对多孔钽孔隙性能的影响。结果表明: 粉末压坯在烧结过程中随着温度的升高, 烧结颈逐渐形成、长大, 烧结体的尺寸发生收缩, 孔隙度和透气系数减小, 强度提高; 1800 $^{\circ}\text{C}$ 时具有大孔与小孔交错分布的三维多孔结构, 此时 1.2~2.2 μm 的孔隙占 84%。

关键词: 钽; 多孔材料; 烧结; 温度; 性能

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1092-05

钽具有高密度、高熔点、耐腐蚀、优异的高温强度、良好的加工性和可焊性及低的塑/脆转变温度, 广泛应用于电子、化工、武器等多种行业^[1-3]。除此之外, 多孔钽具有很大的比表面积, 且孔表面的钽容易形成高介电强度、稳定的氧化膜, 易于准确地控制其阳极氧化工艺, 因此以多孔钽为阳极的电容器具有封装小、电容值大、寿命长、性能稳定等优点^[4-6]。多孔钽还具有适宜的机械强度、弹性模量、耐蚀性以及良好的生物相容性等特点, 广泛应用于人体关节的替代植入体^[7-9]。近年来, 多孔钽主要集中在电容器和医用植入体的研究, 对于特殊腐蚀介质过滤元件的研究并不多。针对相关过滤材料的耐蚀性无法满足工艺和可靠性要求, 研制新型高精度耐蚀过滤材料具有十分重要的意义。

多孔金属材料的制备方法很多^[10-17], 但对于难熔金属而言, 其制备方法有其特殊性, 主要包括: 熔体凝固法、金属沉积法、固态烧结法等。多孔难熔金属制备多用固态烧结法, 其中粉末烧结法的主要工艺为: 原料粉末 \rightarrow 压制成形 \rightarrow 烧结。粉末颗粒的尺寸、表面状态、成形压力、烧结温度以及烧结时间等都对产品性能有重要影响。

对于工业中被过滤材料粒度分布不均匀的情况下直接采用粗粉制备多孔材料, 则孔径大、孔隙度较低、过滤性能差, 而直接采用细粉制备多孔材料则易形成滤饼, 增加材料过滤压力, 因此本研究以细粉球团的二次钽粉为原料, 采用粉末烧结的方法制备了多孔钽, 讨论了烧结温度对多孔钽孔隙性能的影响。

1 实 验

制备多孔钽采用的原料为冶金级钽粉, 是由粒径为 1~2 μm 的粉末造粒团成 38~74 μm 球形颗粒, 其结构形貌如图 1 所示。粉末原料在 200~400 MPa 的压力模压成形, 制成 $\Phi 50$ mm 的圆片状坯料, 然后在真空度 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ Pa、温度 1400~2200 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 2 h 烧结而成。

根据烧结前后尺寸变化计算多孔钽的烧结收缩率, 采用压汞法测试多孔钽的孔隙度, 采用 Pore Size Meter PSM165 测试多孔钽的最大孔径 (d_{max})、孔径分布和透气系数 (K_{gas}), 用 JSM-6460 型扫描电镜观察原料粉末和多孔钽的显微组织和孔结构, 用 Instron-1185 型电子万能试验机测试烧结多孔钽的力学性能。性能测试时每个温度点选择 3 个试样, 取其平均值作为测试结果。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对多孔钽的微观形貌的影响

图 2 为多孔钽在不同烧结温度下的断面形貌。可以看出, 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结, 多孔体的形貌保持了原始粉末的颗粒外形, 堆积松散, 没有形成烧结颈; 随着温度的升高, 颗粒间的距离缩小, 烧结颈逐渐形成, 造团颗粒内部形成微小孔隙, 造团颗粒之间围合成大的孔隙; 1600 $^{\circ}\text{C}$ 时多孔体既保持了初始的粉末形貌, 又形成了完整的烧结颈 (图 2b 可清楚地看到烧结颈), 明显地形成了大孔与小孔交错分布的三维多孔结构; 当烧结温度升高至 1800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 细小的晶粒表面原子

收稿日期: 2017-02-20

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0600101)

作者简介: 康新婷, 女, 1965 年生, 教授级高级工程师, 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, E-mail: kxtfys@163.com

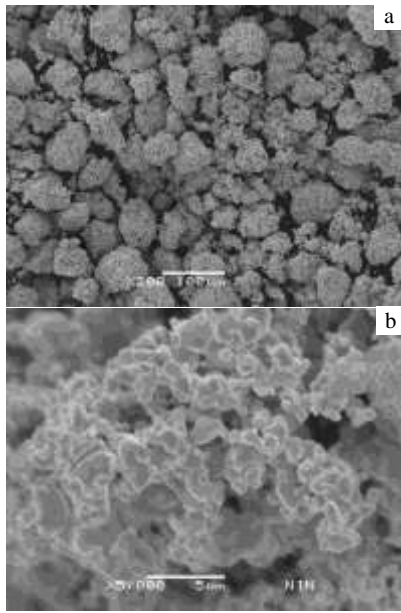


图 1 钽粉形貌

Fig.1 SEM micrographs of Ta powder: (a) $\times 200$ and (b) $\times 5000$

活性高，迁移速度加快，表面原子互相扩散交融，烧结颈长大，孔隙变小；2000 °C 后小孔隙闭合消失，或者互相融合、球化而变成较大孔隙，在高温扩散作用

下，大的孔隙球化变得圆润，最终多孔钽的孔隙减少，孔径增大，逐渐形成孔隙较为均匀的三维多孔结构。

由此可见，粉末压坯在烧结过程中，在扩散原动力的推动下，细小的粉末颗粒表面原子活性高，在接触点或面区域首先发生迁移形成粘结面，粘结面扩大进而形成烧结颈，粉末颗粒间接触部分的结合强化。

2.2 烧结温度对多孔钽的烧结收缩的影响

图 3 是钽压坯的烧结收缩曲线。可以看出，径向收缩大于轴向收缩，可能是粉末在压制成形时，压力主要来自于厚度方向，粉末颗粒在厚度方向结合紧密，径向接触松散，烧结时轴向释放应力产生膨胀与烧结产生的收缩相抵，因此轴向收缩较小而径向收缩较大。总体上径向、轴向和体积收缩具有相似的收缩规律，即在 1400 °C 样品尺寸没有发生明显变化，随着烧结温度的升高，收缩逐渐增大，烧结收缩与烧结温度基本呈线性关系。没有出现文献[18-21]中描述的高温区烧结体的收缩趋于平缓的现象，这可能与选用的原料粉末结构有关。即在 2000 °C 以上的高温区粉末颗粒具有较高的扩散驱动力，堆积方式发生改变，出现了小孔与大孔的融合均匀化过程，远没有达到孔隙消失的致密化温度。

钽压坯在高温烧结过程中，由于钽粉在压坯内的分布不均匀，能量分布不同，收缩大小存在差异，但是总的体积收缩是随着温度的升高而增大。

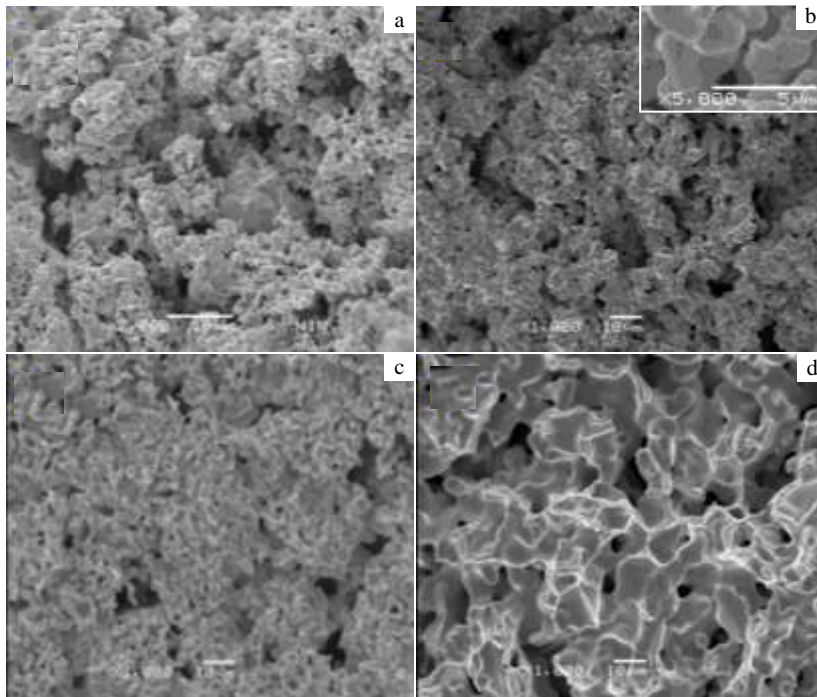


图 2 不同烧结温度下多孔钽断面形貌

Fig.2 SEM morphologies of Ta porous materials sintered at different temperatures: (a) 1400 °C, (b) 1600 °C (the inset image is enlarged micrograph), (c) 1800 °C and (d) 2000 °C

2.3 烧结温度对多孔钽孔隙率和透气系数的影响

图 4 为钽压坯在不同烧结温度下的孔隙度和透气系数的变化曲线。1400 °C 烧结后，多孔钽的孔隙度为 56.2%，与钽压坯的孔隙度 57.2% 接近，说明 1400 °C 时，粉末发生热迁移，但是没有形成烧结颈，烧结体收缩小，孔隙度变化不大。随着烧结温度的升高，内部原子向颗粒表面迁移使烧结颈长大，颗粒间的距离缩小，形成相互贯通的孔隙网络，烧结多孔体的体积减小，孔隙度降低，这与以前研究的 Ni16Cr9Al 多孔材料性能不同，没有出现高温区烧结体的孔隙度变化趋于平缓的现象，而是孔隙度随着烧结温度的升高基本呈直线下降，与烧结收缩一致。

渗透性能是反映流体透过多孔材料能力的重要指标，工程上常用相对透气系数 (透气率) K 来表征多孔材料的渗透性能。由图 4 可以看出孔隙度和透气系数具有相似的变化趋势，都是随着烧结温度的升高而降低，

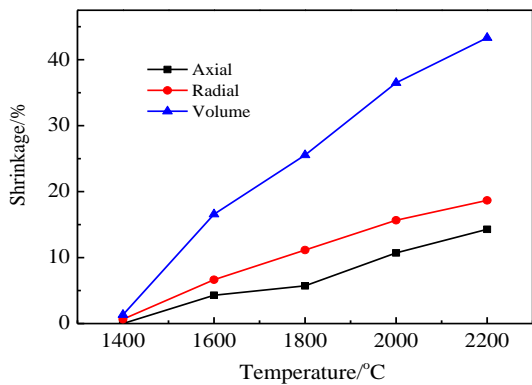


图 3 钽的烧结收缩与烧结温度的关系

Fig.3 Relationship of Ta shrinkage with sintering temperature

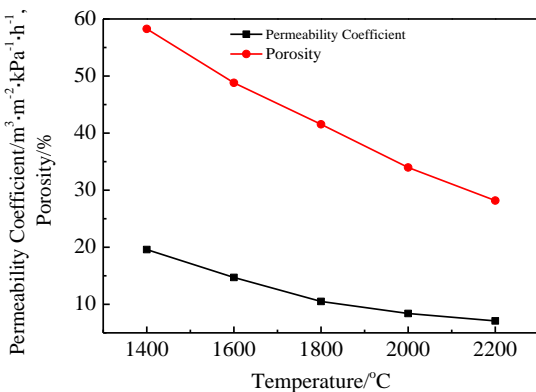


图 4 钽的孔隙度和渗透系数与烧结温度的关系

Fig.4 Relationship of porosity and permeability coefficient with sintering temperature

但是孔隙度降低幅度大，而透气系数降低的趋势略微平缓。1400~1800 °C 时，透气系数随着烧结温度的升高减小较快，1800 °C 以后，下降趋于平缓。

粉末压坯在烧结过程中由于烧结颈的形成，体积收缩，孔隙减少，或者彼此融合成形的大的孔隙、或者被封闭消失，互相贯通的孔隙数量逐渐减少，孔隙度降低，透气系数减小。

2.4 烧结温度对多孔钽孔径的影响

图 5 为多孔钽最大孔径随烧结温度的变化曲线。可以看出最大孔径从最初 1400 °C 的 28 μm 下降至 1800 °C 的 17 μm，随着烧结温度的升高，最大孔径又急剧增大，2200 °C 时增大至 29 μm，接近烧结前最大孔径值，这与常规多孔材料最大孔径变化趋势明显不同。由于本研究采用的原料是由微细粉末团成较大的二次颗粒，烧结初期无论是球团颗粒内部还是球团颗粒之间均保持压坯的孔隙结构，仅发生单纯的孔径减小，最大孔径存在于球团颗粒之间，随着烧结温度的升高，最大孔径逐渐减小，1800 °C 时最大孔径降至最小；烧结温度继续升高，由于孔隙之间的相互融合，特别是少量大孔与大孔的相互融合，使最大孔径变得更大。这时烧结颈发育成熟，形成大孔与小孔交错分布的三维孔隙结构；随着温度的升高，小孔隙进一步缩小直至闭合消失，或者相互融合形成较大的孔隙，而大孔隙与小孔隙相互融合，使孔径增大，最终形成孔隙逐渐均匀的三维网络结构。

从图 6 可知烧结温度为 1800 °C 时多孔钽的孔径分布。1.2~2.2 μm 之间的孔隙占 84%，1.2 μm 以下孔径占 6%，2.2~3.1 μm 的孔隙为 8%，小于 3.1 μm 的孔隙达到 98%，而此时的孔隙度为 41.5%。由此可见，采用微细粉末造粒的二次粉末，可以形成小孔径高孔

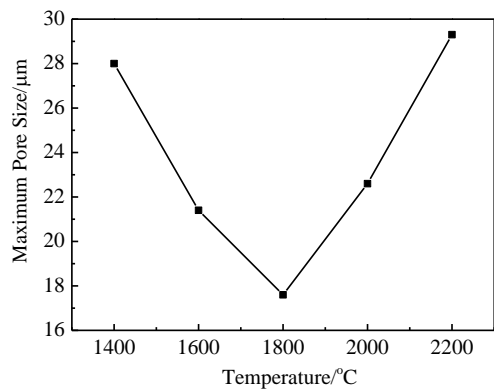


图 5 多孔钽最大孔径与烧结温度的关系

Fig.5 Relationship of maximum pore size of Ta porous materials with sintering temperature

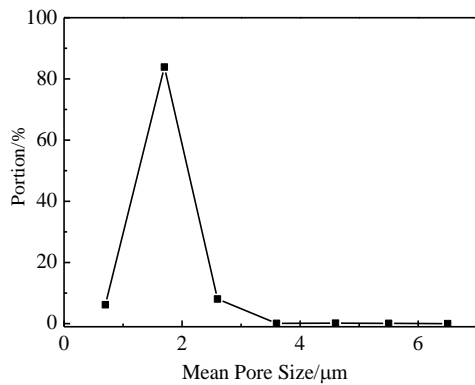


图6 1800℃烧结多孔Ta的孔径分布

Fig.6 Pore size distribution of Ta porous materials sintered at 1800 °C

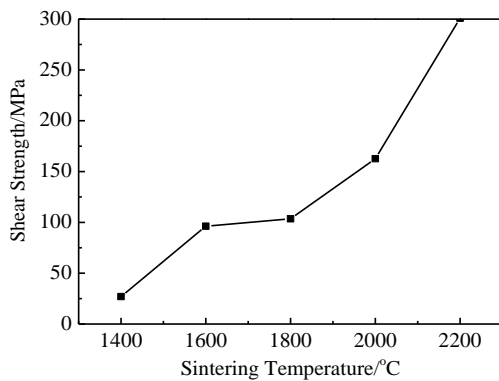


图7 多孔钽的剪切强度与烧结温度的关系

Fig.7 Relationship of shear strength of Ta porous materials with sintering temperature

隙度的三维网络多孔材料。

多孔材料的渗透系数与多孔材料的孔径有关。作为过滤材料,最大孔径可用来判定过滤精度,而孔径分布可以评估多孔材料的渗透性能。大量统计研究表明,对于烧结金属粉末多孔材料,最大孔径为绝对过滤精度的2.5倍,是原料粉末平均粒度的1/3~1/8。

2.5 烧结温度对多孔钽强度的影响

图7为多孔钽在不同烧结温度下的剪切强度曲线。可以看出,随着烧结温度的提高,多孔材料的抗剪切强度呈上升趋势。温度升高到1600℃,由于粉末颗粒表面原子的扩散形成烧结颈,强度大幅提高;继续升高温度至1800℃,粉末颗粒之间的结合面增大,孔隙结构也随之发生变化,强度增幅缓慢,进一

步升高温度,大量孔隙消失,孔隙度降低使烧结体逐渐致密化,导致强度急剧增大。

与致密材料相比,多孔材料的力学性能明显下降,在粉末颗粒完全接触的情况下,其主要差别与孔的大量存在有关,而且对孔的结构、大小、孔径分布及孔隙度非常敏感。

当孔隙度一定时强度随着粉末粒度的增大而降低;当粉末粒度一定时强度随着孔隙度的增加而降低。

烧结体的强度是由粉末颗粒之间的结合面来决定的。在一定的温度范围内,烧结温度愈高,原子扩散能力越强,烧结颈的形成和长大速度愈快,颗粒之间的冶金结合面也愈多,因此,烧结温度对多孔材料强度将会产生本质性的影响。

3 结论

1) 选用微细颗粒团成较大的二次颗粒为原料,可形成大孔与小孔交错分布的三维孔隙结构,1600℃开始形成烧结颈,1800℃烧结颈发育成熟。

2) 钽压坯在高温烧结过程中,各向发生收缩,对片状材料而言,径向收缩大于轴向收缩,总体收缩是随着温度的升高而增大。

3) 随着烧结温度的升高,多孔体的孔隙度、透气系数减小,抗剪切强度增大,多孔钽的最大孔径先减小后增大。

参考文献 References

- [1] Peng Haijian(彭海健), Yan Xiaodong(闫晓东), Li Defu(李德富). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 30(5): 678
- [2] He Jilin(何季麟). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2004, 14(S1): 291
- [3] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkui(李忠奎), Zhang Tingjie(张廷杰) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2003, 31(3): 34
- [4] Guyton D L, Hambrecht F T. *Medical & Biological Engineering*[J], 1974, 12(5): 613
- [5] Lauf R J, Hamby C, Holcombe C E *et al. Material Research Society Spring Meeting*[C]. San Francisco: MRS, 1992: 269
- [6] Yang Bin(杨斌), Wu Hui(吴慧), Hu Songwei(胡颂伟) *et al. Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2013, 29(5): 1013
- [7] Andrej Moličnik, Marko Hanc, Gregor Rečnik *et al. European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology*[J], 2014, 24(6): 911
- [8] Wauthle R, Stok J V D, Yavari S A *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2015, 14: 217

- [9] Liu Hongchen(刘洪臣), Lu Rongjian(路荣建). *Chinese Journal of Geriatric Dentistry*(中华老年口腔医学杂志)[J], 2016, 14(1): 41
- [10] Vamsi Krishna Balla, Subhadip Bodhak, Susmita Bose *et al.* *Acta Biomater*[J], 2010, 6(8): 3349
- [11] Xia Fengjin(夏凤金), Liu Peisheng(刘培生), Zhou Maoqi(周茂奇). *Science and Technology Innovation Herald*(科技创新导报)[J], 2008(1): 83
- [12] Shi Wei, Yang Bangchao, Zhang Xuanhong *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(2): 319
- [13] Juan Vivanco, Fang Zhibin, Levine Danny *et al.* *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*[J], 2009, 7(1): 34
- [14] Minko Dzmitry, Belyavin Klimenty. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 59: 67
- [15] Jie Yunfeng(节云峰). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2011
- [16] Li Yang(李洋). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Suzhou: Soochow University, 2015
- [17] Zhang Chao(张超). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2014
- [18] Kang Xinting(康新婷), Chi Yudi(迟煜頔), Liu Haiyan(刘海彦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2380
- [19] Kang Xinting(康新婷), Tan Ping(谈萍), Li Gang(李纲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 589
- [20] Kang Xinting(康新婷), 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], 2011, 40(S2): 405
- [21] Kang Xinting(康新婷), 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], 2011, 40(10): 1731

Effect of Sintering Temperature on Properties of Tantalum Porous Materials

Kang Xinting, Li Yaning, Li Guangzhong, Li Ye

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

Abstract: Tantalum porous material was prepared by compression molding and vacuum sintering with the secondary spherical particles from 1~2 μm sized Ta powder as starting material. The effect of sintering temperature on the properties of the Ta porous material was investigated. Results show that with the increase of the sintering temperature, the Ta green body shrinks due to the formation and growth of sintering-neck during the sintering; as a result, the porosity and permeability coefficient decrease while the shear strength improves. Three-dimensional meshwork in connection with big and small pores appears in the tantalum porous material. When the sintering temperature increases to 1800 $^{\circ}\text{C}$, the maximum pore size decreases to the minimum; meanwhile, the pores less than 3.1 μm occupy 98% of the total pores.

Key words: tantalum; porous materials; sintering; temperature; properties

Corresponding author: Li Ye, Master, 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: liye_870416@163.com