

# 不同制备工艺对金属钛粉微观性质及应用的影响研究

李红莉<sup>1</sup>, 张宇<sup>1,2</sup>

(1. 浙江工业职业技术学院, 浙江 绍兴 312000)

(2. 浙江工业大学 特种装备制造与先进加工技术教育部/浙江重点实验室, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 金属钛粉末在增材制造等新型成形方法中得到越来越广泛的应用, 目前主要通过熔盐电解法和气体雾化法来制取。借助 X 射线衍射技术(XRD)、扫描电镜(SEM)、比表面积测试(BET)、热重-差热分析法(TGA-DSC)等检测方法, 从物相结构、晶胞参数、微观形貌、表面状态、热稳定性等方面, 对采用熔盐电解和气体雾化2种不同工艺制取的金属钛粉的性质和应用进行全面对比分析。结果表明, 电解钛粉微观形貌不规则, 同一性差, 适合作为粉末冶金原料和热还原剂; 雾化钛粉微观形貌为均匀球状, 表面不易吸附气体杂质, 比表面积为 3.69 m<sup>2</sup>/g, 更适宜作为增材制造的原材料。

**关键词:** 金属钛粉; 熔盐电解法; 气体雾化法; 增材制造; 微观形貌

中图分类号: TF123.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)06-029-05

## Study on Effect of Different Preparation Processes on the Micro Properties and Application of Titanium Powder

Li Hongli<sup>1</sup>, Zhang Yu<sup>1,2</sup>

(1. Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China)

(2. Key Lab of E & M, Ministry of Education & Zhejiang Province, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Titanium powder is more and more widely used in new forming methods such as additive manufacturing, and it is mainly produced by molten salt electrolysis and gas atomization at present. The properties and applications of titanium powder prepared by the two different preparation processes were comprehensively compared and analyzed by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Brunauer Emmett Teller (BET), thermogravimetry analysis and differential scanning calorimeter (TGA-DSC) from the phase structure, cell parameters, micro morphology, surface state, thermal stability and other aspects. The results show that the morphology of the titanium powder produced by molten salt electrolysis is irregular and the identity is poor, which is suitable for powder metallurgy raw material and thermal reducing agent. And the microstructure of atomized titanium powder is uniform and spherical, and the specific surface area is 3.69 m<sup>2</sup>/g, which is more suitable for additive manufacturing.

**Key words:** titanium powder; molten salt electrolysis; gas atomization; additive manufacturing; micro morphology

钛材被广泛应用于航空航天、医疗、化工、海洋工程等诸多领域<sup>[1-4]</sup>。传统的钛材生产工艺技术复杂、生产成本较高,在一定程度上限制了其应用。目前研究的新型钛材成形技术中,以增材制造技术

和粉末冶金制备技术的发展前景最好<sup>[5-10]</sup>。成形中以金属钛粉为原材料,通过热等静压或金属激光烧结增材制造等方式制备,具有生产周期短、成材率高等优点。其中,金属钛粉的制备多以“海绵钛”和“钛熔融体”为初始原料,通过熔盐电解和气体雾化制备等方式生产<sup>[11-14]</sup>。

钛粉原料的质量对成品钛材的质量有着重要影响<sup>[15-17]</sup>,而目前诸多的研究工作多集中在钛材的成

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 浙江省教育厅高等学校访问工程师校企合作项目 (FG2018143); 绍兴市科技计划项目(2018C10003)

通信作者: 李红莉(1983—),女,硕士生。

形技术方面。本研究分别采用熔盐电解法和气体雾化法制备金属钛粉末,通过对物相结构、比表面积、热稳定性等性能的对比,分析不同方法制备的金属钛粉末的性能及其适用领域。

## 1 实验

### 1.1 钛粉制备过程

#### 1.1.1 熔盐电解法制备金属钛粉

熔盐电解法制取金属钛粉工艺过程如图 1 所示。使用海绵钛作为初始原料,将 NaCl + KCl 熔盐经过常温烘干、真空烘干后,放入坩埚中,再向其中放入适量海绵钛,坩埚加热到 850 °C,加入 TiCl<sub>4</sub> 液体。待反应结束后,在坩埚中通入电极,阳极杆上固定海绵钛作为可溶性阳极,钼棒作为阴极,维持温度 850 °C,以 0.5 A/cm<sup>2</sup> 的恒定电流密度电解 6 h。待电解结束后,将阴极产物(熔盐和海绵钛混合物)使用 1% 的盐酸溶液清洗,再使用乙醇清洗,干燥后得到熔盐电解钛粉。该钛粉记为 Ti-R。

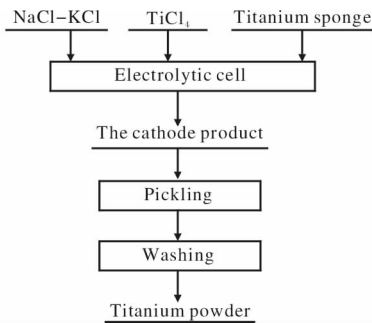


图 1 熔盐电解法制取金属钛粉工艺过程

Fig. 1 Process flow chart of titanium powder preparation by molten salt electrolysis

#### 1.1.2 气体雾化法制备金属钛粉

气体雾化法制取金属钛粉工艺过程如图 2 所示。该工艺以海绵钛作为初始原料,熔炼成钛锭,放入气雾化制粉设备中;钛锭在高温熔下熔化成熔融态,然后通入高压气体,高速气体分子雾化熔融状态的钛液流,使其转换成雾化状态的聚集小颗粒,通过喷嘴高压喷出,制备出气雾化钛粉<sup>[18,19]</sup>。该钛粉记为 Ti-W。

### 1.2 钛粉性能测试

采用 PANalytical X'Pert Powder 型 X 射线衍射仪对制备的 Ti-R、Ti-W 粉末进行 XRD 物相分析及晶格参数分析。通过 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜观察 Ti-W、Ti-R 粉末的表面形貌。采用 GEMINI VII 2390

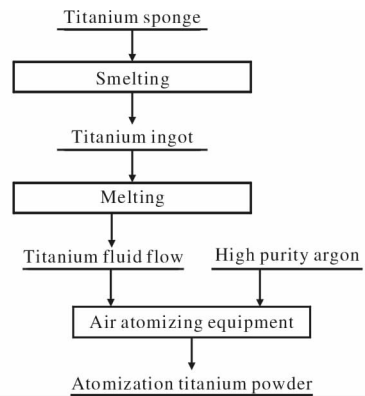


图 2 气体雾化法制取金属钛粉工艺过程

Fig. 2 Process flow chart of titanium powder preparation by gas atomization

型比表面积测量仪,利用 BET 法测试 Ti-R、Ti-W 粉末的比表面积。采用 Netzsch 公司的 STA-449C 型热重分析仪测试 Ti-R、Ti-W 粉末在空气环境下的 TGA-DSC 曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

电解钛粉和雾化钛粉杂质成分见表 1。从表 1 可以看出,雾化钛粉中气体杂质元素含量较低,而电解钛粉气体杂质元素含量较高。这是由于熔盐电解制粉时间长达 6 h,少量的空气会进入到电解炉中,导致金属钛粉化学纯度降低。

表 1 电解钛粉和雾化钛粉的杂质元素含量(w/%)

Table 1 Impurity composition of electrolytic titanium powder and atomized titanium powder

Specimen	H	N	O	Cl
Ti-W	0.0023	0.024	0.236	0.003
Ti-R	0.0240	0.191	0.72	0.010

图 3 为电解钛粉和雾化钛粉的 XRD 图谱。从图 3 可以看出,电解钛粉和雾化钛粉 2 个样品均具有尖锐的衍射峰,显示出良好的结晶性能,且都符合金属钛特征衍射峰位置(JCPDS NO. 05-0682),特征峰衍射位置、峰型基本相同。(100)、(002)、(101) 强衍射峰分别位于 40.6°、44.6°、46.9° 位置处,表明使用气雾化方法和电解方法所制备的金属钛粉具有相同的物相结构,没有明显的杂质相出现。电解钛粉和雾化钛粉均具有较高的纯度,与表 1 成分分析结果一致。

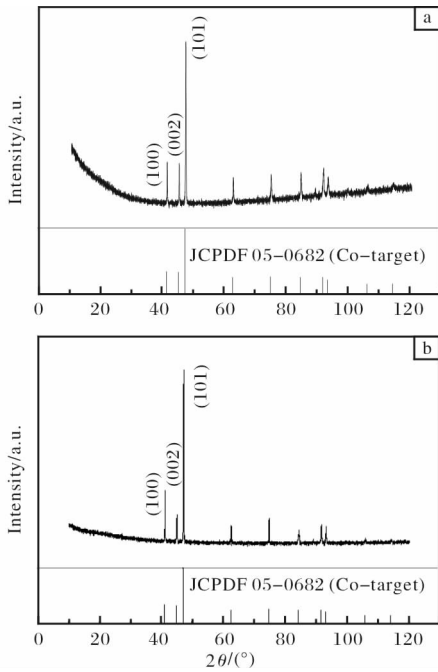


图 3 电解钛粉和雾化钛粉的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of different powders: (a) Ti-R powder; (b) Ti-W powder

为进一步研究电解钛粉和雾化钛粉的物相结构，使用 XRD 结构精修方法，对图 3 进行 Rietveld 处理。图 4 中精修结构显示，电解钛粉和雾化钛粉均为纯钛物相。

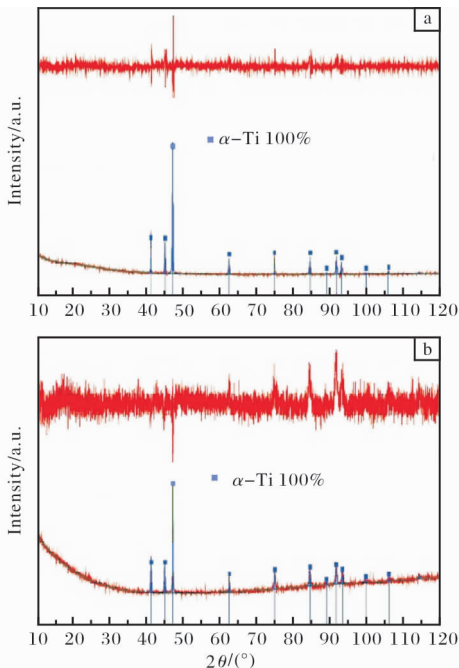


图 4 电解钛粉和雾化钛粉的 XRD 精修结构图谱

Fig. 4 Rietveld refined XRD patterns of different powders: (a) Ti-R powder; (b) Ti-W powder

雾化钛粉的晶格参数较小，晶格常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别为 0.294 94、0.294 94、0.468 81 nm。电解钛粉的晶格参数较大，晶格常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别为 0.295 03、0.295 03、0.469 00 nm。晶格参数的变化与钛粉的制取过程直接关联，气雾化法制粉是在高温状态下将海绵钛转变成熔融态，通过控制气体介质的负载，能够生成较小的 Ti 晶胞。电解法制粉过程在熔盐介质中进行，通过  $Ti^{x+}$  ( $1 < x < 4$ ) 的多步还原过程制取的电解钛粉具有较大的 Ti 晶胞<sup>[20,21]</sup>，如表 2 所示。

表 2 雾化钛粉和电解钛粉的晶格参数

Table 2 Lattice parameters of atomized titanium and electrolytic titanium powder

Specimen	$a$ /nm	$b$ /nm	$c$ /nm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$
Ti-W	0.294 94	0.294 94	0.468 81	95.038	95.203	120.834
Ti-R	0.295 03	0.295 03	0.469 00	95.109	95.021	108.823

## 2.2 SEM 形貌观察

图 5 为电解钛粉和雾化钛粉的 SEM 照片。由图 5 可见，雾化钛粉具有规则类球形外观，呈高分散形态。电解钛粉微观形貌不规则，呈现出块状、针状和相应的聚集态，分散性不佳，微观形貌同一性差。

在扫描电镜下对不同工艺钛粉的尺寸进行测量，雾化钛粉的直径为 50 ~ 100  $\mu\text{m}$ ，电解钛粉大多呈团

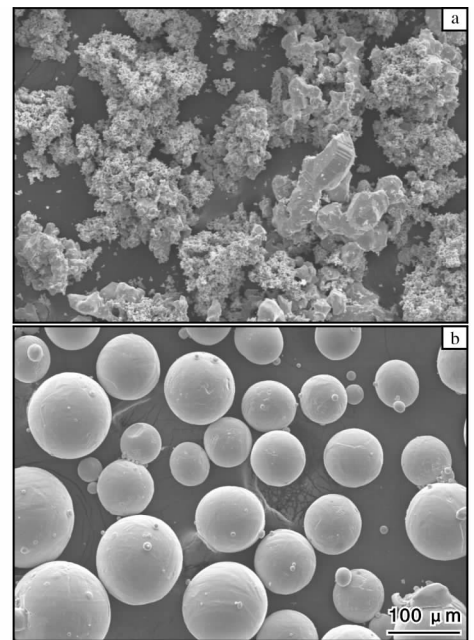


图 5 电解钛粉和雾化钛粉的 SEM 照片

Fig. 5 SEM morphologies of different powders: (a) Ti-R powder; (b) Ti-W powder

聚态, 单颗粒直径在  $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 。高速气雾化和熔盐电解因制取方法不同, 造成钛粉微观形貌截然不同。熔融态介质在高速气流的作用下, 能够生成类球形雾化钛粉, 因此其具有良好的流动性、分散性, 可用于 3D 增材制造原材料。在熔盐电解中, 高价钛离子经过多步还原, 导致其产物具有不规则的微观形貌和较为明显的团聚态, 因此其流动性和分散性不佳, 不适宜作为增材制造原料, 但是不均匀的微观形貌, 使其具有桥接特性, 适宜作为粉末冶金原料。

### 2.3 BET 分析

电解钛粉和雾化钛粉的氮气吸附-脱附曲线图如图 6 所示。根据氮气吸附脱附等温曲线, 测得雾化钛粉的比表面积约为  $3.69 \text{ m}^2/\text{g}$ , 而电解钛粉的比表面积约为  $18.78 \text{ m}^2/\text{g}$ 。电解钛粉比表面积是气体雾化钛粉比表面积的 5 倍。在高温熔盐中钛粉的生成需要经过晶核生成、晶粒形成、晶粒长大 3 个步骤, 才能最终形成颗粒形状。电解金属钛粉末的颗粒尺寸差异性较大, 由于金属粉末间的熔融、桥接、合并, 直接导致其具有较大的孔隙率, 因而电解钛粉的 BET 比表面积较大。电解钛粉在与其他物相原料相接触时, 具有较大的接触面积, 较适宜作为还原剂。

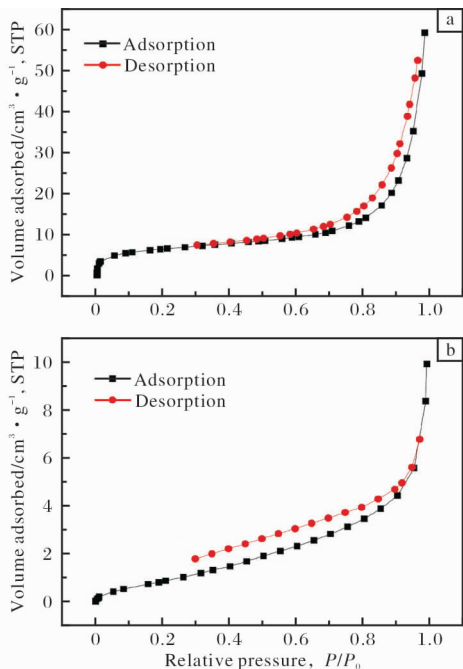


图 6 电解钛粉和雾化钛粉的氮气吸脱附曲线图

Fig. 6  $\text{N}_2$  adsorption-desorption curves of different powders:

(a) Ti-R powder; (b) Ti-W powder

### 2.4 TGA-DSC 分析

图 7 为电解钛粉和雾化钛粉的 TGA-DSC 曲线。由 TGA 曲线可以看出, 钛粉在增氧过程中, 其质量变化可以分为 3 个阶段: 平稳阶段、增重阶段、再次平稳阶段。其中, 增重起始温度代表着金属钛粉吸氧反应的开始, 雾化钛粉的增重起始温度为  $703 \text{ }^\circ\text{C}$ , 而对应的电解钛粉的增重起始温度为  $496 \text{ }^\circ\text{C}$ 。相比雾化钛粉, 电解钛粉具有更强的还原性, 虽然其均一性能, 但是反应活性更高, 经过式 (1) 所示增氧反应之后, 生成最为稳定的 +4 价钛氧化合物, 电解钛粉和雾化钛粉的 TGA 增重分别为  $64.59\%$  和  $67.09\%$ 。

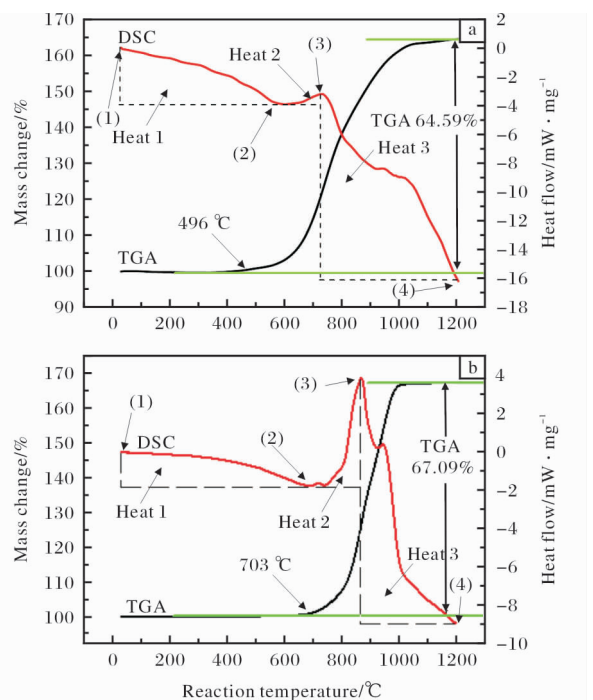


图 7 电解钛粉和雾化钛粉的 TGA-DSC 曲线图

Fig. 7 TGA-DSC curves of different powders:

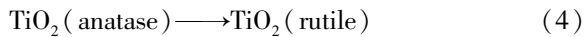
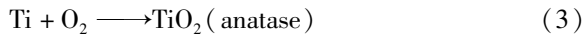
(a) Ti-R powder; (b) Ti-W powder

由 DSC 曲线可以看出, 2 种钛粉在增氧过程中, 其热量的变化可以分为 3 个阶段, 对应于图中的热量 1 区域、热量 2 区域、热量 3 区域, 分别对应的是吸热阶段、放热阶段、吸热阶段。在热量 1 区域, 电解钛粉和雾化钛粉吸收的热量分别是  $11.6$ 、 $10.3 \text{ mW}/\text{mg}$ , 对应反应方程式 (2), 金属钛粉被加热吸收热量, 但没有发生化学反应。



随着反应温度的升高, 金属钛与氧气反应, 生

成锐钛型  $\text{TiO}_2$ , 如化学反应方程式(3)所示, 逐渐放出热量。电解钛粉和雾化钛粉制取工艺, 放出的热量分别是 23.8、45.3 mW/mg。雾化钛粉与氧气反应生成金红石型  $\text{TiO}_2$  的过程中, 放出的热量更多, 表现出更为稳定的还原性能。随着反应温度的升高, 锐钛型  $\text{TiO}_2$  转变成金红石型  $\text{TiO}_2$ , 对应反应方程式(4), 并在此吸收热量, 分别是 69.3、65.6 mW/mg。



综上所述, 不同工艺制取的金属钛粉, 其热氧化过程中热量的差别在于第2放热阶段, 即金属钛粉变成二氧化钛阶段所放出的热量。在相同的 TGA 增重条件下, 较低的放热量代表着较为稳定的还原性能, 比较适宜作为还原剂。

### 3 结论

(1) 熔盐电解法和气雾化法所制取的金属钛粉, 物相结构均符合金属钛粉标准图卡, 但其晶胞参数差别较大。

(2) 电解钛粉微观形貌不规则, 同一性、流动性较差, 表面容易吸附气体杂质, 其比表面积为  $18.78 \text{ m}^2/\text{g}$ , 相比气雾化钛粉更适宜作为粉末冶金原材料和热还原剂。

(3) 气雾化钛粉微观形貌为均匀球状, 表面不易吸附气体杂质, 比表面积为  $3.69 \text{ m}^2/\text{g}$ , 相比气雾化钛粉更适宜作为金属增材制造原材料。

#### 参考文献

- [1] Banerjee D, William J C. Perspective on titanium science and technology [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(3): 844–879.
- [2] Veiga C, Davim J P, Loureiro A J R. Properties and applications of titanium alloys: A brief review [J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2012, 32(2): 133–148.
- [3] 冯颖芳. 世界钛及钛合金的应用研究进展 [J]. *世界有色金属*, 2012(4): 54–57.
- [4] 赵霄昊, 左振博, 韩志宇, 等. 粉末钛合金 3D 打印技术研究进展 [J]. *材料导报*, 2016, 30(23): 120–126.
- [5] 李权, 王福德, 王国庆, 等. 航空航天轻质金属材料电弧熔丝增材制造技术 [J]. *航空制造技术*, 2018, 61(3): 74–82.
- [6] 赵剑峰, 马智勇, 谢德巧, 等. 金属增材制造技术 [J]. *南京航空航天大学学报*, 2014, 46(5): 675–683.
- [7] Srivatsan T, Sudarshan T. *Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications* [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015.
- [8] 谭立忠, 方芳. 3D 打印技术及其在航空航天领域的应用 [J]. *战术导弹技术*, 2016(4): 1–7.
- [9] 李保强, 金化成, 张延昌, 等. 3D 打印用球形钛粉制备技术研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(5): 911–917.
- [10] Frazier W E. Metal additive manufacturing: A review [J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2014, 23(6): 1917–1928.
- [11] Larson U R. Method and Apparatus for Producing Atomized Metal Powder: US 4124377 [P]. 1978–11–07.
- [12] Hohmann M, Jönsson S. Modern systems for production of high quality metal alloy powder [J]. *Vacuum*, 1990, 41(7): 2173–2176.
- [13] 张曙光, 杨必成, 杨博, 等. 新型超声雾化技术制备球形金属粉末 [J]. *金属学报*, 2002, 38(8): 888–892.
- [14] 谢焕文, 邹黎明, 刘辛, 等. 球形钛粉制备工艺现状 [J]. *材料研究与应用*, 2014, 8(2): 78–82.
- [15] Yang S, Gwak J N, Lim T S, et al. Preparation of spherical titanium powders from polygonal titanium hydride powders by radio frequency plasma treatment [J]. *Materials Transactions*, 2013, 54(12): 2313–2316.
- [16] 刘超, 孔祥吉, 吴胜文, 等. 钛及钛合金金属粉末注射成形技术的研究进展 [J]. *粉末冶金技术*, 2017, 35(2): 150–158.
- [17] 吴伟辉, 杨永强, 毛桂生, 等. 激光选区熔化自由制造异质材料零件 [J]. *光学精密工程*, 2019, 27(3): 517–526.
- [18] 王琪, 李圣刚, 吕宏军, 等. 雾化法制备高品质钛合金粉末技术研究 [J]. *钛工业进展*, 2010, 27(5): 16–18.
- [19] Ahsan M N, Pinkerton A J, Moat R J, et al. A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti-6Al-4V powders [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528(25/26): 7648–7657.
- [20] 曾光, 白保良, 张鹏, 等. 球形钛粉制备技术的研究进展 [J]. *钛工业进展*, 2015, 32(1): 7–11.
- [21] 叶珊珊, 张佩聪, 邱克辉, 等. 气雾化制备 3D 打印用金属球形粉的关键技术与发展趋势 [J]. *四川有色金属*, 2017(2): 51–54.