

TiH₂ 粉末烧结研究进展

陈刚¹, 曹鹏², LISS Klaus-Dieter^{3,4}, 曲选辉¹

- (1. 北京科技大学 新材料技术研究院 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083;
2. Department of Chemical and Materials Engineering, The University of Auckland, Auckland 1142;
3. 广东以色列理工学院 材料科学与工程系, 广东 汕头 515063;
4. Technion-Israel Institute of Technology, Haifa 32000)

摘要: **目的** 研究烧结温度、升温速率、压制压力分别对 TiH₂ 粉末压坯脱氢相演变过程以及显微组织的影响规律。**方法** 采用氢化钛 (TiH₂) 粉末为原料, 经过压制和真空烧结制备粉末冶金 Ti 材料, 结合原位中子粉末衍射、差示扫描量热法等技术, 表征 TiH₂ 粉末压坯在烧结过程中的显微形貌及相变过程。**结果** 在真空烧结条件下, TiH₂ 粉末压坯的脱氢相变反应过程为: $\delta\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \beta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} \rightarrow \beta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$; 升温速率的增加会延缓 TiH₂ 的相变过程及动力学。**结论** TiH₂ 粉末坯体的压制压力越大, 烧结时 TiH₂ 脱氢并释放氢气导致坯体内部的气压越高, 从而导致 TiH₂ 坯体的烧结致密化程度较低。

关键词: 钛及钛合金; 粉末; 烧结; 脱氢; 相变

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2021.02.010

中图分类号: TF122 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2021)02-0062-05

Research Progress in Powder Sintering of TiH₂

CHEN Gang¹, CAO Peng², LISS Klaus-Dieter^{3,4}, QU Xuan-hui¹

- (1. Beijing Advanced Innovation Centre for Materials Genome Engineering, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Department of Chemical and Materials Engineering, The University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand; 3. Materials and Engineering Science Program, Guangdong Technion-Israel Institute of Technology, Shantou 515063, China;
4. Technion-Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effects of sintering temperature, heating rate, and compaction pressure on the dehydrogenation and microstructure of TiH₂ powder sintering. With TiH₂ as raw material, powder metallurgy Ti material was prepared by compaction and vacuum sintering. In-situ neutron diffraction and differential scanning calorimetry were employed to characterize the micro appearance and phase transformation of TiH₂ powder compacts during vacuum sintering. The results showed that the in-situ phase transformation during vacuum sintering of the TiH₂ powder compact was as the following sequence: $\delta\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \beta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} \rightarrow \beta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$. Moreover, a higher heating rate also delayed its phase transformation procedure as well as kinetics. Besides, dehydrogenation of TiH₂ causes the release of H₂ gas. In this case, if the compaction pressure is larger, thus the gas pressure due to the H₂ release inside the powder compact is higher, yielding a relatively lower densification degree for the TiH₂ powder compact.

KEY WORDS: Ti and its alloys; powder; sintering; dehydrogenation; phase transformation

收稿日期: 2020-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(51971036); 山东省重点研发计划(2019JZZY010327); 中央高校基本科研业务费(06500092); 澳大利亚核科学和技术组织项目(P3430)

作者简介: 陈刚(1984—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为粉末冶金技术与应用。

钛及钛合金具有密度低、比强度高、抗氧化、抗疲劳、耐腐蚀性优良和生物相容性好等优点^[1], 广泛应用于航空航天、生物医用等高技术领域。为了解决钛及钛合金难加工问题, 具有近净成形特点的粉末冶金技术引起了广大研究者和工业界的兴趣^[2]。粉末冶金技术是一种以粉末为原料, 基本无需加工即能实现制件近净成形的技术, 通常包括粉末制备、成形、烧结、后处理等工艺流程, 具有短流程、低成本、节约资源等特点^[1,3]。相对于氢化脱氢 (HDH) 钛粉, 氢化钛 (TiH_2) 粉末具有低成本、低氧、易成形等优点, 已成为粉末冶金钛合金中重要的基础原料^[1]。在烧结 TiH_2 粉末过程中, TiH_2 粉末会产生脱氢现象, 即发生 $\text{TiH}_2 \rightarrow \text{TiH}_x + \text{H}_2 \uparrow \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2 \uparrow$ 的相变过程, 同时释放氢气 (H_2), 该过程可以净化钛晶格, 促进烧结进程^[4-5]。然而, TiH_2 粉末放氢也可作为“发泡剂”用以制备高孔隙率泡沫铝^[6-7]。可见, TiH_2 脱氢是决定粉末烧结体致密度及最终性能的关键, 而如何合理应用和控制 TiH_2 脱氢一直是困扰广大粉末冶金工作者的难题。上述难题引出了如下疑问: TiH_2 脱氢如何影响粉末烧结致密化和相变过程。当前针对 TiH_2 脱氢过程对于孔结构性能及相变过程的影响机制研究仍然十分有限, 以致于无法指导和优化烧结工艺。

文中采用原位高能中子粉末衍射法分析 TiH_2 粉末烧结过程中的脱氢过程以及相变机理, 并研究压制压力对 TiH_2 粉末压坯致密化的影响规律, 探明 TiH_2 脱氢对于粉末烧结致密化的影响规律及相应机理。

1 实验

采用中位径为 $24.6 \mu\text{m}$ 的 TiH_2 粉末为原料, 其氢和氧元素的质量分数分别为 3.81% 和 0.23%, 其显微形貌如图 1 所示。分别采用 150 MPa 和 750 MPa 两种压制压力, 将 TiH_2 粉末压制成形为厚度和直径分别为 4 mm 和 12 mm 的压坯。

为了研究压制压力对于粉末压坯致密化进程的影响, 文中将两种压力压制的粉末压坯置于真空烧结炉中进行分段烧结 (真空度为 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$), 烧结工艺为: 室温 $\xrightarrow{38 \text{ min}}$ 673 K (保温 3.5 h) $\xrightarrow{30 \text{ min}}$ 973 K (保温 30 min) $\xrightarrow{30 \text{ min}}$ 1273 K (保温 30 min) $\xrightarrow{\text{炉冷}}$ 室温, 其中, 设定 673 K 保温平台的目的是让 TiH_2 粉末能够充分脱氢, 防止脱氢过快导致的坯体变形等问题。

文中采用澳大利亚核科学和技术组织 (ANSTO) 的 WOMBAT 高能中子粉末衍射仪, 研究 TiH_2 粉末的脱氢过程及相关机理, 将 150 MPa 压制 TiH_2 粉末压坯置于所配备的高真空烧结炉 (真空度约为 $5 \times$

10^{-4} Pa) 中进行烧结, 烧结工艺为: 室温 $\xrightarrow{38 \text{ min}}$ 673 K (保温 3.5 h) $\xrightarrow{30 \text{ min}}$ 973 K (保温 30 min) $\xrightarrow{\text{炉冷}}$ 室温。实验参数设置、相关操作以及数据分析详见文献[8—10]。

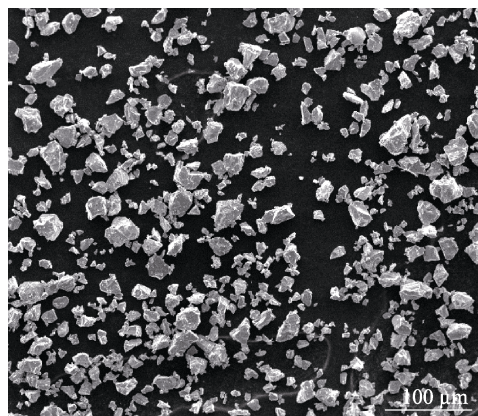


图 1 采用的 TiH_2 粉末原料显微形貌

Fig.1 Micro appearance of TiH_2 powders used in this study

采用 Archimedes 方法测定粉末压坯及烧结坯体的密度、致密度、孔隙率等性能; 用 FEI Quanta 200F 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征试样的表面形貌及孔结构; 用精度为 0.0001 g 的电子天平称量试样烧结前后的质量; 用 Netzsch404 F3 型差示扫描量热仪 (DSC) 测定 TiH_2 粉末的相变, 最终烧结温度为 1273 K, 升温速率分别为 5, 10, 20 K/min。

2 结果与分析

2.1 粉末烧结相变机理

在真空烧结过程中, TiH_2 具有 fcc 结构的 $\delta\text{-Ti(H)}$ 相) 在逐渐脱氢的同时, 还伴随着 $\delta\text{-Ti(H)} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$ 的相变过程。图 2 为不同升温速率下 TiH_2 粉末压坯的 DSC 测试曲线。由图 2 可见, 加热过程中 TiH_2 粉末压坯在 700~900 K 温度区间存在两个吸热峰, 表明

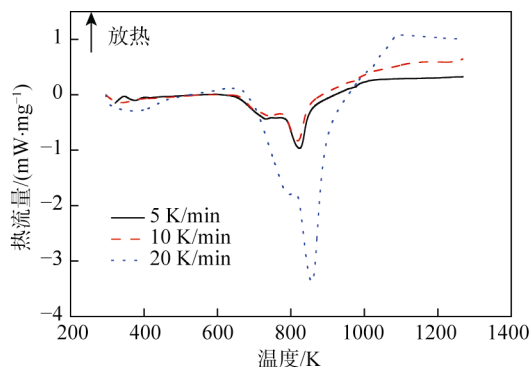


图 2 不同升温速率下 TiH_2 粉末压坯的 DSC 结果
Fig.2 DSC results of the TiH_2 powder compacts at various heating rates

TiH_2 在该温度区间发生了分段式的脱氢反应,这与 JIMÉNEZ C 和 ZHANG J M 等^[11-13]的报道结果相一致。另外,随着升温速率从 5 K/min 增大至 10 K/min,其吸热峰的位置并未发生明显变化,即脱氢相变温度点并未受升温速率的改变而变化。当升温速率增至 20 K/min 时,其脱氢温度上升了约 50 K,这是因为升温越快, TiH_2 的脱氢反应就会随之滞后,导致其相变温度上升。

图 3 所示为 TiH_2 粉末压坯的中子粉末衍射图谱,横坐标为散射矢量 (Scattering vector),计算公式为 $Q=4\pi/\lambda \cdot \sin \theta$, δ_{H} , β_{H} , α_{H} , α 分别代表 $\delta\text{-Ti(H)}$, $\beta\text{-Ti(H)}$, $\alpha\text{-Ti(H)}$, $\alpha\text{-Ti}$ 相,其中深色背底是由于中子对氢原子具有非相关散射作用^[9],随着温度的升高,氢原子不

断脱除,背底则逐渐减弱。由图 3 可见, TiH_2 粉末压坯的初始相为 $\delta\text{-Ti(H)}$ 相。随着温度升高至约 653 K 时,该相逐渐消失,并且开始生成 hcp 结构的 $\alpha\text{-Ti(H)}$ 相和 bcc 结构的 $\beta\text{-Ti(H)}$ 相。这表明,约在 653 K 时发生了 $\delta\text{-Ti(H)} \rightarrow \alpha\text{-Ti(H)} + \beta\text{-Ti(H)}$ 的相变共析反应,这与 DSC 结果中的第一个反应峰温度点相吻合。其中, $\beta\text{-Ti(H)}$ 相是一种不稳定相,该相在降温过程中会发生 $\beta\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti}$ 的共析反应。通常地,常温状态下采用 X 射线粉末衍射 (XRD) 难以表征出 $\beta\text{-Ti(H)}$ 相的原因。随后,当温度升至 973 K 时, $\alpha\text{-Ti(H)}$ 和 $\beta\text{-Ti(H)}$ 相均消失,最终生成了 $\alpha\text{-Ti}$ 相,此时,图谱中的背底已基本消失^[9]。最后,在炉冷过程中, $\alpha\text{-Ti}$ 相始终没有变化。

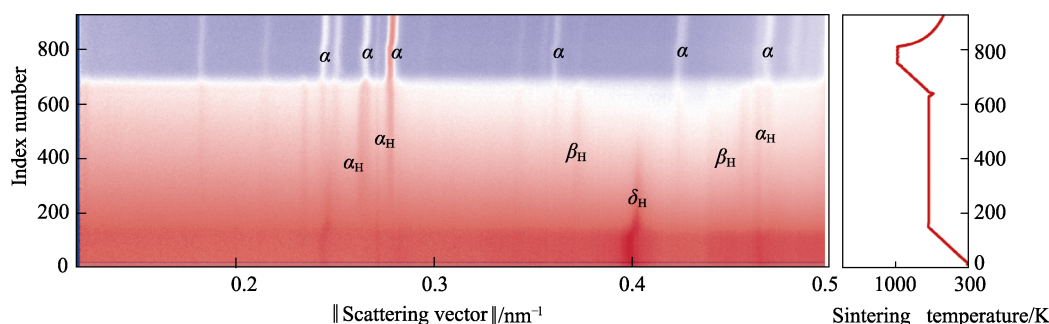


图 3 TiH_2 粉末压坯的中子粉末衍射图谱

Fig.3 Neutron diffraction patterns of TiH_2 powder compact

TiH_2 的脱氢相变机理研究已有大量报道^[7,11,13-14]。值得指出的是,文献中均采用了氩气气氛烧结,这会导致粉末的氧化,从而会影响 TiH_2 相变过程和动力学。文中采用高真空状态下的原位中子粉末衍射方法,实时表征 TiH_2 烧结过程中的相演变过程,能够很好地解决粉末氧化的问题,故而得到的结果更具说服力。根据 Ti-H 二元相图^[15]得知, $\delta\text{-Ti(H)}$, $\beta\text{-Ti(H)}$, $\alpha\text{-Ti(H)}$ 相中分别含有约 50%~66.7%, 0~50%, 0~8.5% (原子数分数) 的氢含量。文中初始态是 $\delta\text{-Ti(H)}$ 相,温度的升高伴随着氢原子的脱除,导致粉末的含氢量逐渐下降,所以, $\delta\text{-Ti(H)}$ 相逐渐转变成了 $\beta\text{-Ti(H)}$, $\alpha\text{-Ti(H)}$ 相,直至最终演变成 $\alpha\text{-Ti}$ 相。综上所述,文中 TiH_2 粉末压坯在真空下的相变规律如下: $\delta\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} \rightarrow \delta\text{-Ti(H)} + \beta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} \rightarrow \beta\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti(H)} + \alpha\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$ 。当然, TiH_2 的脱氢和相变过程及动力学与烧结气氛、升温速率及粉末杂质都有一定关系^[11,13-14]。

2.2 压制压力对烧结致密化的影响

图 4 所示为 150 MPa 和 750 MPa 压制 TiH_2 压坯在烧结前后的显微形貌。由图 4a 和 4c 可知, TiH_2 生坯中存在不规则孔隙,其直径为 10~50 μm ;随着压制压力的升高,孔径明显变小,且孔隙率从 (31.6±0.1)% 增加至 (24.4±0.2)% (见表 1)。烧结过程中,

TiH_2 的脱氢会导致坯体本身的质量下降,而且会伴随粉末颗粒收缩和烧结致密化的现象^[9],因此,经过 1273 K 烧结后,如表 1 所示,150 MPa 和 750 MPa 压制压坯的孔隙率分别为 (21.4±1.2)% 和 (19.5±0.2)%,说明两种压力压制的坯体都得到了不同程度的烧结致密化,但两者孔隙率的差别变小了。另外,通过对比图 4b 和 4d 可见,150 MPa 和 750 MPa 烧结坯体的孔径没有明显差别。这表明,虽然压制压力导致生坯孔隙率存在较大差别,但经过烧结后,两者的孔隙率较接近,即致密度相差不大 (见表 1)。这主要因为, TiH_2 坯体在脱氢过程中,氢原子大量从钛晶格中扩散出来,并生成氢气后从粉末颗粒表面释放;随后,氢气从坯体孔道中逐渐向外逃逸。此时,如果坯体中的孔道越狭窄,氢气则越难从坯体中释放出来,由于不能及时逃逸而使孔道内的气压增加,从而排斥周边的粉末颗粒,进而导致坯体的最终致密化程度相对下降。换言之,对于 TiH_2 粉末坯体而言,烧结过程中由于氢气释放的原因,在一定条件下,坯体的压制压力与其最终烧结致密度并非成正比关系。这与烧结工艺也有一定关系,如果气体无法得到及时释放,容易造成坯体开裂等问题。当然,一般情况下,烧结温度越高,坯体致密化程度也就越明显。

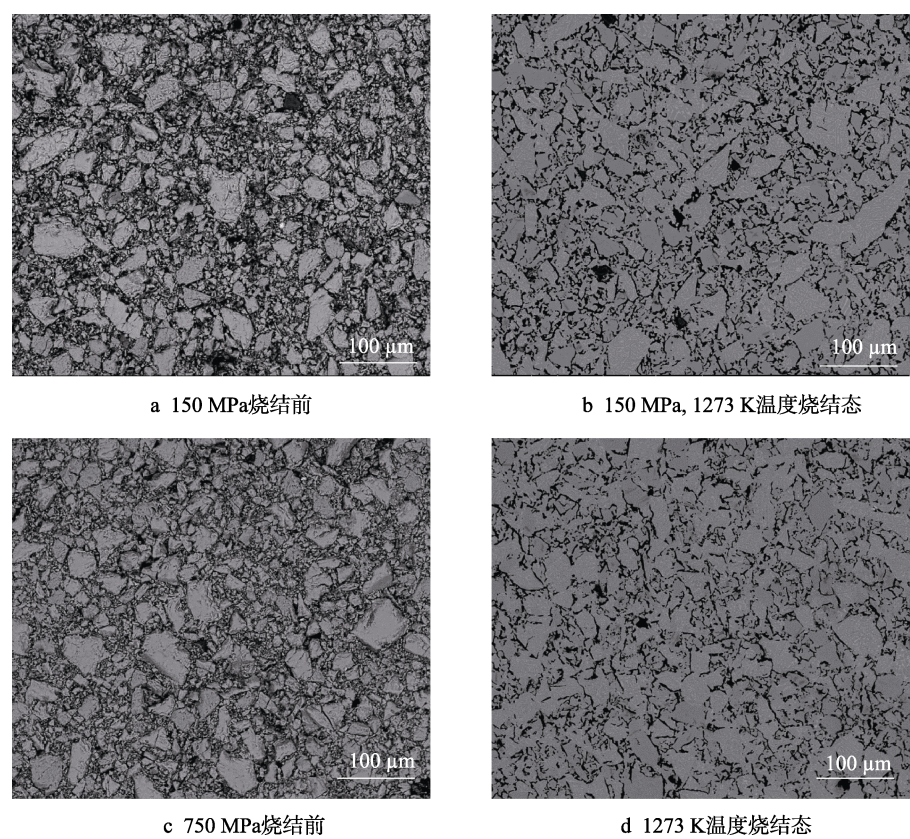


图 4 不同压力压制 TiH₂ 坯体的 SEM 显微组织
Fig.4 SEM micro-images of TiH₂ compacts compressed at different pressures

表 1 TiH₂ 压坯烧结前后的孔结构性能与致密化程度。
Tab.1 Pore structures and densification degrees of the raw and sintered TiH₂ compacts

样品	压制压力/MPa	密度/(g·cm ⁻³)	孔隙率/%	烧结致密度
生坯	150	2.67±0.01	31.6±0.1	
	750	2.95±0.02	24.4±0.2	
1273 K 烧结坯	150	3.54±0.05	21.4±1.2	0.79±0.01
	750	3.71±0.01	19.5±0.2	0.82±0.01

3 结论

1) 原位中子粉末衍射的结果表明，在真空烧结条件下，TiH₂ 粉末压坯的脱氢相变反应过程为： $\delta\text{-Ti(H)}\rightarrow\delta\text{-Ti(H)}+\alpha\text{-Ti(H)}\rightarrow\delta\text{-Ti(H)}+\beta\text{-Ti(H)}+\alpha\text{-Ti(H)}\rightarrow\beta\text{-Ti(H)}+\alpha\text{-Ti(H)}+\alpha\text{-Ti}\rightarrow\alpha\text{-Ti}$ 。此外，TiH₂ 的相变过程及动力学等还受加热速率等工艺参数影响。

2) 在烧结 TiH₂ 粉末压坯过程中，由于 TiH₂ 脱氢并释放氢气的原因，在压坯的压制压力较大的情况下，坯体内部孔隙少且孔道窄，导致氢气难以及时逃逸，使粉末颗粒间产生较大气压，从而致使坯体的烧结致密化程度较低。

参考文献：

[1] FANG Z Z, PARAMORE J D, SUN P, et al. Powder

Metallurgy of Titanium-past, Present, and Future[J]. International Materials Reviews, 2018, 63(7): 407—459.

[2] 刘咏, 汤慧萍. 粉末冶金钛基结构材料[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012: 1—10.
LIU Yong, TANG Hui-ping. Powder Metallurgical Titanium Base Structural Materials[M]. Changsha: Central South University Press, 2012: 1—10.

[3] 陈刚, 路新, 章林, 等. 钛及钛合金粉末制备与近净成形研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(3): 98—108.
CHEN Gang, LU Xin, ZHANG Lin, et al. Research Progress in Green and Low-cost Ti and Its Alloys of Powder Production and Near-net-shape Manufacturing[J]. Materials Science and Technology, 2020, 28(3): 98—108.

[4] BHOSLE V, BABURAJ E G, MIRANOVA M, et al. Dehydrogenation of TiH₂[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 356(1/2): 190—199.

[5] KOVALEV D Y, PROKUDINA V K, RATNIKOV V I, et al. Thermal Decomposition of TiH₂: A TRXRD Study[J]. Int J Self-Propag High-Temp Synth, 2010, 19(4): 253—257.

[6] BANHART J. Manufacture, Characterisation and Application of Cellular Metals and Metal Foams[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(6): 559—632.

[7] RASOOLI A, DIVANDARI M, SHAHVERDI H, et al. Kinetics and Mechanism of Titanium Hydride Powder and Aluminum Melt Reaction[J]. Int J Miner Metall Mater, 2012, 19(2): 165—172.

- [8] CHEN G, LISS K D, CAO P. In Situ Observation and Neutron Diffraction of NiTi Powder Sintering[J]. *Acta Materialia*, 2014, 67: 32—44.
- [9] CHEN G, LISS K D, AUCHTERLONIE G, et al. Dehydrogenation and Sintering of TiH_2 : an In-Situ Study[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(6): 2949—2959.
- [10] CHEN G, LISS K D, CAO P, et al. Neutron Diffraction and Neutron Radiography Investigation into Powder Sintering of Ti/Al and TiH_2 /Al Compacts[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019, 50(1): 429—437.
- [11] JIMÉNEZ C, GARCIA-MORENO F, PFRETZSCHNER B, et al. Decomposition of TiH_2 Studied in Situ by Synchrotron X-ray and Neutron Diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(16): 6318—6330.
- [12] JIMÉNEZ C, GARCIA-MORENO F, RACK A, et al. Partial Decomposition of TiH_2 Studied in Situ by Energy-dispersive Diffraction and Ex Situ by Diffraction Microtomography of Hard X-ray Synchrotron Radiation[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(10): 757—760.
- [13] ZHANG J M, YI J H, GAN G Y, et al. Research on Dehydrogenation and Sintering Process of Titanium Hydride for Manufacture Titanium and Titanium Alloy[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 616/617/618: 1823—1829.
- [14] MA M W, LIANG L, WANG L, et al. Phase Transformations of Titanium Hydride in Thermal Desorption Process with Different Heating Rates[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40: 8926—8934.
- [15] OKAMOTO H. H-Ti (Hydrogen-Titanium)[J]. *J Phase Equilib Diffus*, 2011, 32(2): 174—175.