



烧结温度对 Micro-FAST 制备 TC4 钛合金的影响

吴秀丽, 杨屹, 杨刚, 黄坤兰, 韦辽, 吴明霞

(四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 采用多物理场活化烧结微成形技术(Micro-FAST)快速制备 TC4 微型圆柱, 研究烧结温度对 TC4 微型圆柱的致密化过程及力学性能的影响。研究发现, Micro-FAST 技术可在 5 min 内实现 TC4 的快速成形, 在 900~1200 °C 的烧结温度区间均可获得相对密度大于 97% 的微型圆柱件, 其显微组织由条状 α 相和 β 相组成, 组织分布均匀、晶粒细小。当烧结温度为 1000 °C 时, 硬度达到最大值 380.3HV_{0.5}, 较传统方法制备的 TC4 零件硬度提高 10%。随着烧结温度的提高, 烧结体中出现魏氏组织, 合金的韧性逐渐降低。

关键词: Micro-FAST; TC4; 烧结温度; 显微组织; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2018)-10-2009-07

中图分类号: TF124

文献标志码: A

钛合金以其低密度、高比强度、优异的耐腐蚀性、良好的生物相容性以及热稳定性等广泛应用于航空航天、汽车、船舶、化工、医药等领域^[1-4]。TC4 作为($\alpha+\beta$)钛合金中最常用、最典型的材料, 是钛合金中用量最大的合金, 其年消耗量占钛合金总用量的 50% 以上^[5]。

采用传统铸造方法制备的钛合金显微组织粗大, 且存在成分偏析、制备成本高^[6]。而具有组织细小均匀、成分可控、近净成形等众多优点的粉末冶金技术能够有效降低成本、提高成材率, 是制造低成本钛合金的理想工艺之一^[7]。目前, 获得钛合金块体材料的粉末冶金方法主要包括混合元素法、热压法、热等静压法、金属注射成型法、放电等离子烧结法、多物理场活化烧结微成形技术(Micro-FAST)等^[8]。

多物理场活化烧结微成形技术(即 Micro-FAST)是近年来本课题组发展起来的一种新型烧结技术, 其实质是采用低电压(约 3~10 V)、大电流(数万安培)的交流电通过模具及粉末, 使粉末体系在电场、温度场、力场三场耦合的作用下快速均匀升温, 通过焦耳热效应和电热聚焦, 实现微型零件的快速制备^[9-10]。Micro-FAST 烧结过程中, 升温速率快、烧结时间短、烧结温度低, 可获得相对致密度较高、力学性能良好的微型零件, 并可实现金属、硬质合金等材料的快速成形^[11-12]。同时, 烧结过程中无需添加烧结助剂, 可以有效保证烧结产物的纯净以及原料的回收。

本文作者鉴于 Micro-FAST 在微型零件制备中的独特优势, 故将 Micro-FAST 引入到 TC4 钛合金微型圆柱零件的制备中, 以实现 TC4 粉末在熔点温度(1660 °C)以下的低温快速烧结, 并研究了烧结温度对 TC4 钛合金致密化过程及力学性能的影响。

1 实验

实验采用粒度为 20~45 μm 、纯度大于 99% 的 Ti6Al4V 粉末, 粉末的化学成分为 C 0.02%、O 0.15%、N 0.01%、Fe 0.20%、Al 6.00%、V 4.5%、Ti 余量。TC4 粉末的形貌如图 1 所示。

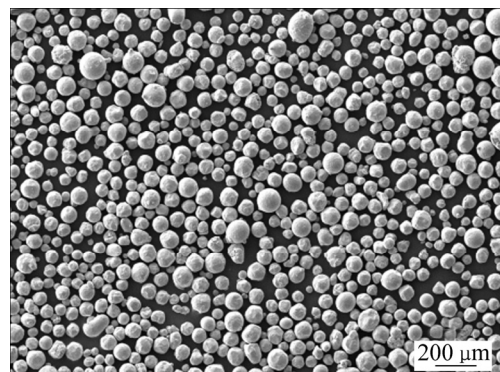


图 1 TC4 粉末的 SEM 像

Fig. 1 SEM image of TC4 powders

实验设备为 Gleeble-1500D 热模拟机, 该设备由计算机控制系统、加热系统、加力系统三部分组成, 其最大升温速度可达 10000 °C/s, 最大采样频率为 50 kHz, 采集试样的温度可精确到 0.01 °C。粉末试样在 Gleeble-1500D 热模拟机中烧结时, 上万安培的电流流过粉末颗粒, 粉末体系自身产生大量焦耳热, 并通过电流控制试样加热的温度变化。同时, 电流作用于石墨模具产生大量焦耳热, 模具将热量传递给粉末体系, 进一步对粉末体系进行加热。图 2 所示为 Micro-FAST 烧结装置的示意图。

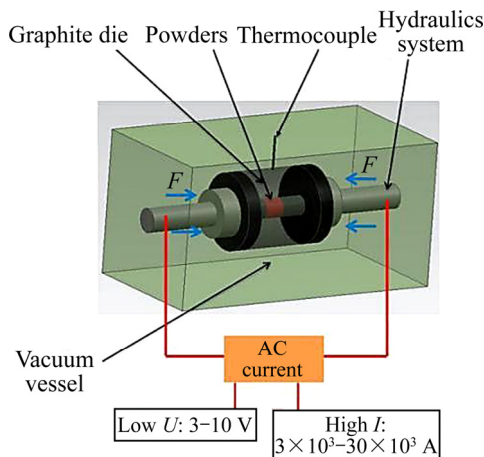


图 2 烧结示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sintering chamber

实验时, 将称量好的 TC4 粉末松装置于内径为 8 mm 的石墨模具中, 然后将模具置于 Gleeble-1500D 热模拟机的不锈钢烧结反应室, 由夹具沿模具轴向方向夹持。当真空度升至 1×10^{-3} Pa 时, 粉末在 75 MPa 的压力下以 30 °C/s 的升温速度加热至不同的烧结温度(900~1200 °C), 并保温 4 min。烧结完成后断电空冷, 待试样冷至室温时, 取出烧结体, 得到直径为 8 mm, 高度为 8 mm 的微型圆柱零件。实验的工艺参数如表 1 所示。

实验过程中, 利用热电偶采集温度, 试样温度和轴向位移变化的采集频率均为 5 Hz, 采集后的数据用

表 1 实验工艺参数

Table 1 Processing parameters of experiment

Sample No.	Sintering temperature/°C	Heating rate/(°C·s ⁻¹)	Pressure/MPa	Holding time/min
1 [#]	900	30	75	4
2 [#]	1000	30	75	4
3 [#]	1100	30	75	4
4 [#]	1200	30	75	4

Origin 软件进行处理。烧结试样取出后, 采用阿基米德排水法测量试样的密度, 采用扫描电子显微镜(SEM)观察试样的微观组织, 采用 HVT-1000 型多功能显微维氏硬度计测量试样的硬度。

2 结果与讨论

2.1 Micro-FAST 制备 TC4 钛合金的收缩致密化特征

图 3 所示为 TC4 微型零件致密化过程中的温度-时间-轴向位移收缩曲线。根据试样致密化过程的轴向位移变化, 整个烧结过程可以分为两个阶段, 即快速升温阶段 I 和烧结保温阶段 II。

快速升温阶段: 由图 3(a)可见, 从室温快速升温至烧结温度 900 °C 的过程中, 试样发生了明显的轴向收缩。在这一阶段, 由于电场和力场的作用特别是力场的作用, 使松散的粉末之间的空隙减小, 颗粒实现物理接触, 大量的气体随着粉末的压实而逐渐排出^[13], 试样产生剧烈收缩, 大电流通过烧结体并促进了试样的收缩致密化进程, 颗粒之间由于大电流的作用而产生大量的焦耳热。伴着力场、电场及热场的共同作用, 颗粒间发生塑性变形和相对滑移, 进一步填充孔隙。同时, 在大电流作用下由于粉末颗粒中的电热聚焦效应, 使得粉末颗粒表面发生熔化, 产生微区液相^[14], 颗粒之间形成冶金结合, 因而快速促进烧结试样的轴向收缩致密化。

烧结保温阶段: 从图 3(a)中可以看出, 试样在 900 °C 保温 4 min 时, 在此阶段试样的轴向减少量趋于稳定。在电场、温度场和力场的共同作用下, 颗粒间形成的微区液相向颗粒间的残余空隙中填充, 在一定程度上促进了烧结体的致密化。但从试样的轴向收缩曲线来看, 这一阶段对试样致密化的促进作用较小。由 TC4 微型圆柱的轴向减少量与时间曲线可以看出(见图 3), 烧结温度对试样的轴向收缩量影响较小。

2.2 烧结温度对 Micro-FAST 制备 TC4 微型圆柱显微组织的影响

图 4 所示为不同烧结温度下的 TC4 合金的金相组织。在晶粒大小方面, 从图 4(a)中可以看出, 在烧结温度为 900 °C 时, 烧结体中粉末颗粒的界面仍清晰可见, 晶粒未明显长大。当烧结温度为 1000 °C 时(见图 4(b)), 此时粉末颗粒的界面消失, 晶粒长大。随着烧结温度升高到 1100 °C 及 1200 °C 时(见图 4(c)和(d)), 颗粒界面完全消失, 晶粒尺寸明显增大。这是由于在烧结过程中, 粉末颗粒界面区域存在较高的局部温度,

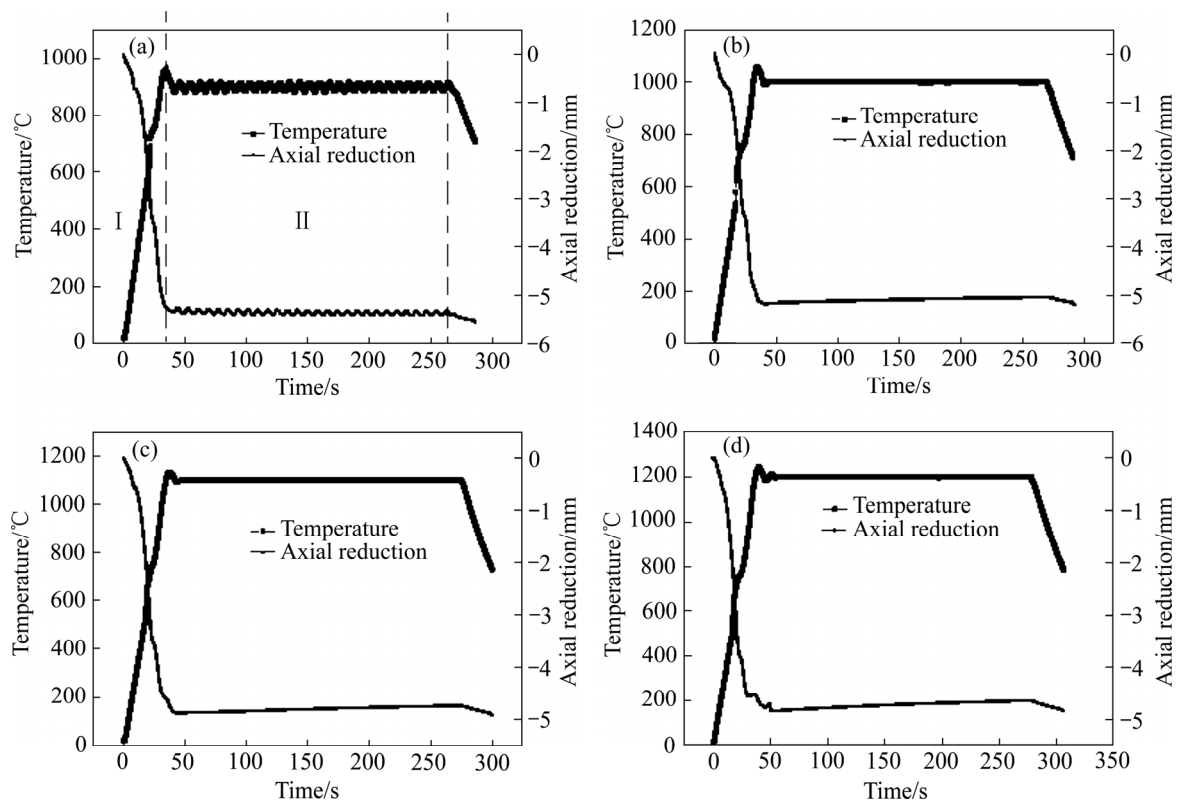


图 3 TC4 微型圆柱的温度-时间曲线及轴向减少量-时间曲线

Fig. 3 Curves of temperature-time and axial reduction-time of TC4 micro cylinder: (a) Sample 1[#] at 900 °C; (b) Sample 2[#] at 1000 °C; (c) Sample 3[#] at 1100 °C; (d) Sample 4[#] at 1200 °C

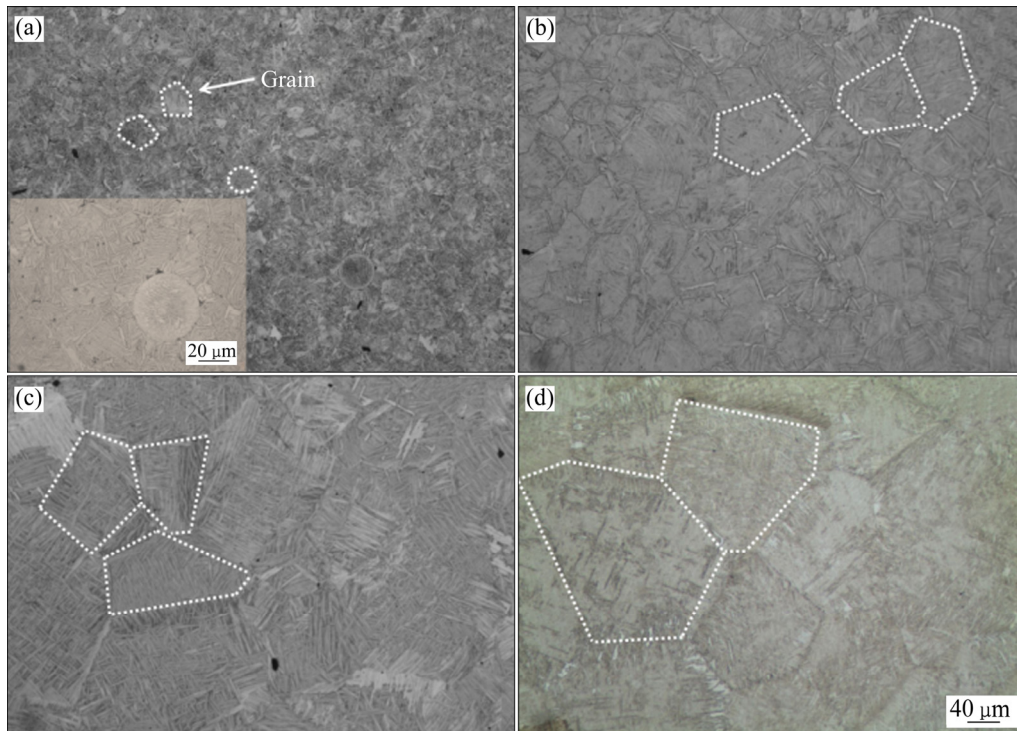


图 4 不同烧结温度下 TC4 钛合金的金相组织图

Fig. 4 Optical micrographs of TC4 alloy at different sintering temperatures: (a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

因此更容易发生局部的再结晶和晶粒长大^[15]。在显微组织方面,从图 4(a)可以看出,在烧结温度为 900 °C 时,合金的显微组织主要由一些初生 α 相和 β 转变组织构成。 α 相的分布形式有两种:一是以等轴状的形式分布在颗粒表面,二是以较长的条状或细针状分布在 β 转变组织间。其原因是由于烧结过程中,在电场、力场、温度场的共同作用下,粉末颗粒间产生塑性变形,从而导致粉末颗粒表面晶粒细化产生等轴组织,而颗粒内部由于塑性变形有限,仍然保持原来的条状或细针状组织。当烧结温度为 1000 °C 时,显微组织发生变化,如图 4(b)所示,原始 β 晶界完整,晶粒比较粗大,呈现出明显的魏氏组织。在烧结温度为 1100 °C 及 1200 °C 时,试样的显微组织仍有魏氏组织存在。

图 5 所示为不同烧结温度下 TC4 合金的 SEM 像。从图 5(a)可以看出,显微组织中层状结构较多, α 相取向较为整齐。当烧结温度为 1000 °C 时,显微组织发生变化:从图 5(b)可以看出,晶内的层状 α 相按一定位向排列,即得所谓的魏氏组织。产生这种组织的主要原因是烧结过程中在高于 β 相变温度加热时, ($\alpha+\beta$) 相将完全转变成为 β 相,但是在冷却时,当温度降低至 β 相转变温度以下, α 首先在 β 晶界上形核,然后以层片状长大进入 β 晶粒内, β 相分解或者部分转变为具有条状组织的 α 相。当烧结温度为 1100 °C 时,合金的组织仍然有魏氏组织, β 晶粒被拉长并压扁;从

图 5(c)中可以看出,片层状 α 相按不同的位向析出并交叉平行排列;从图 5(d)可以看出,在烧结温度为 1200 °C 时, β 晶界轮廓变得不完整,条状 α 相发生不同程度的歪扭,改变了原来的规则位向和平行排列。这是由于在大电流、力场、温度场的共同作用下,颗粒发生了较大的塑性变形。

2.3 烧结温度对 Micro-FAST 制备 TC4 微型圆柱力学性能的影响

表 2 所列为合金在不同烧结温度时的相对密度。由表 2 可见,当升温速率为 30 °C/s、烧结温度在 900~1200 °C 的范围时,试样的相对密度均达到 97% 以上。其中,在 1000 °C 烧结后烧结体获得了最大的相对密度 97.93%。然而在一定压力下,在 900~1200 °C 的温度范围内,温度对致密度的影响不大。

图 6 所示为不同烧结温度下 TC4 合金的硬度曲线。由图 6 可以看出,随着烧结温度的提高,合金的硬度先升高后降低,并在烧结温度为 1000 °C 时达到硬度最大值 380.3HV_{0.5},而在 1100 °C 和 1200 °C 烧结后试样的硬度几乎相当。烧结温度从 1000 °C 提高到 1100 °C 和 1200 °C 后,烧结试样显微组织中的等轴组织变为魏氏组织,硬度大幅度降低。

上述实验结果表明,在一定温度范围内,利用 Micro-FAST 技术提高了 TC4 合金的硬度,其较标准维氏硬度 349(AMS4928)提高了近 10%^[16]。

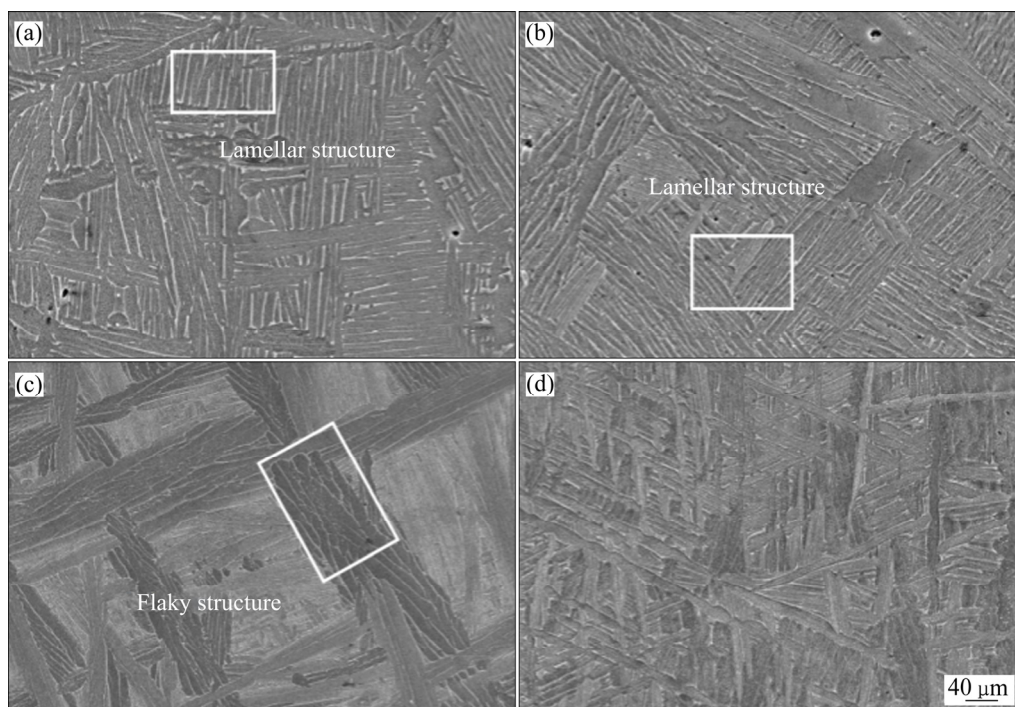


图 5 不同烧结温度下 TC4 钛合金的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of TC4 alloy at different sintering temperatures: (a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

表 2 不同烧结温度下 TC4 合金的相对密度

Table 2 Relative densities of TC4 alloy at different sintering temperatures

Sample No.	Relative density/%
1 [#]	97.57
2 [#]	97.93
3 [#]	97.86
4 [#]	97.69

图 7 所示为 TC4 钛合金的断口形貌。由图 7 可见, 烧结体断口均有韧窝的出现, 断裂方式属于韧性断裂。在烧结温度较低时, 有少量粉末颗粒未烧结完全, 部分烧结颈连接不紧密, 在较高烧结温度时试样中的韧窝增多, 分布更为均匀, 韧性更好。

Micro-FAST 在制备微型 TC4 圆柱的过程中施加了一个大的交流电, 电流的施加为快速致密化进程提供了主要的热源。电流大小与升温速率之间具有一定的比例关系, 即^[17]:

$$\frac{I}{A} = \sqrt{\frac{\rho C}{\sigma} \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (1)$$

式中: I 为通过试样的电流大小; A 为试样横截面积; ρ 为试样的密度; C 为试样的比热容; σ 为试样的电

阻系数; $\frac{dT}{dt}$ 为试样的预设升温速率。

由式(1)可知, Micro-FAST 烧结过程中, 可将 ρ 、 C 、 σ 对电流的共同作用视为常量, 可得, 即预设升温速率越大, 通过试样的电流就越大, 电场也就越强。

快速烧结过程中提供大电流的另一作用是产生温度场, 快速地升温能够减少粉末体系达到烧结温度的时间, 从而抑制了晶粒在低温阶段的粗大化^[16]。除此之外, 快速的升温速率可能导致金属粉末烧结过程中颗粒间存在一个较大的温度梯度, 即在颗粒间出现局

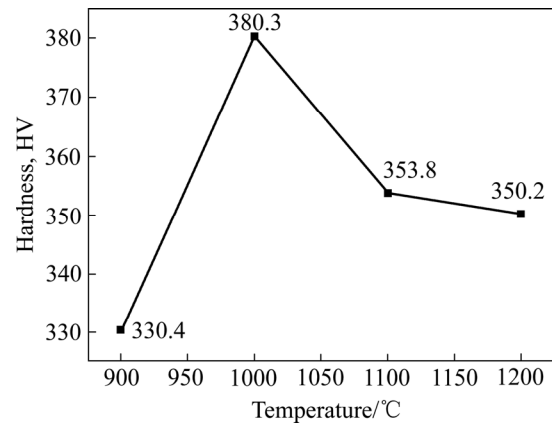


图 6 不同烧结温度下 TC4 合金的维氏硬度

Fig. 6 Vickers hardness of TC4 alloy at different sintering temperatures

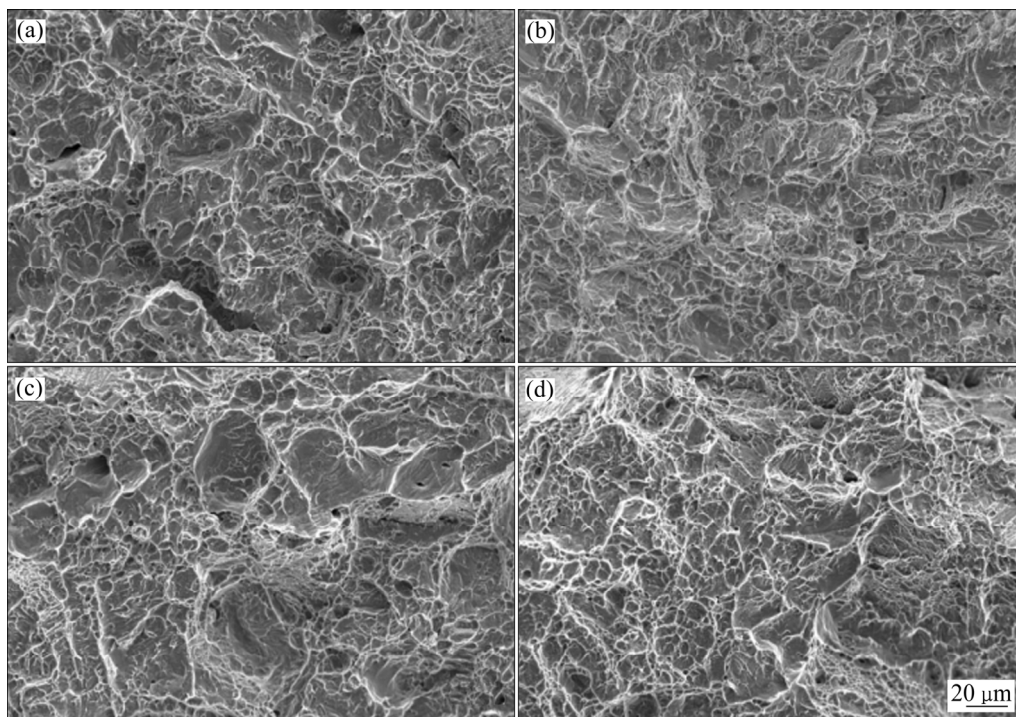


图 7 不同烧结温度下的 TC4 钛合金断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of TC4 alloy at different sintering temperatures: (a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

部高温, 这样将促使高温下粉末体积扩散的进行, 有利于粉末烧结的进行。

在 Micro-FAST 烧结的整个过程中施加恒定的 75MPa 压力, 由式(2)可以看出烧结过程中压力与温度的相互作用关系^[18]:

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)dt} = B(g\frac{\gamma}{x} + p) \quad (2)$$

式中: ρ 为密度; B 为扩散系数和温度的参数; g 为几何常数; γ 为表面能; x 为颗粒粒径相关的参数; t 表示时间; p 为有效作用压力。

在低温烧结阶段, 颗粒间原子的扩散主要是通过表面扩散, 在极短的时间内物质迁移作用不明显, 压力将起主导作用促进颗粒间的接触, 缩短颗粒中心的距离。在高温阶段, 压力的作用主要是促进塑性变形的进行, 在高温下材料的屈服强度降低, 压力可作为驱动力促进塑性流动的进行^[19-20]。

多物理场活化烧结 TC4 粉末的过程中, 随着烧结体温度的逐渐升高, 烧结体中的粉末颗粒将由前期较为松散的接触状态逐渐产生弹塑性变形, 接触区域因焦耳热的作用将发生热能沉积, 使得孔隙周围的颗粒发生软化或熔融。在力场的作用下, 软化的颗粒会继续变形和填充孔隙, 孔隙将以塑性变形的形式逐渐缩小并发生闭合, 并最终形成闭合的孤立孔洞。

3 结论

1) 采用多物理场活化烧结微成形技术 (Micro-FAST), 成功制备了晶粒小、组织均匀的 TC4 钛合金微型圆柱。在烧结温度为 1000 °C 时, 其最大相对密度为 97.98%, 最大硬度为 380.3HV_{0.5}, 实现了高质量微型零件的快速制备。

2) 利用多物理场活化微成形技术制备的 TC4 合金, 其显微组织主要由长条状 α 相及 β 相组成。随着烧结温度的升高, 组织中出现了魏氏组织, 说明烧结温度对试样的显微组织影响较大。

REFERENCES

- [1] MASIKANE M A, CHIKWANDA H K, SIGALAS I. A comparative study on the sintering and casting of a blended elemental Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2015, 828/829: 421-422.
- [2] CAO Yuan-kui, ZENG Fan-pei, LIU Bin, LIU Yong, LU Jin-zhong, GAN Zhi-yang. Characterization of fatigue properties of powder metallurgy titanium alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 654: 418-420.
- [3] GARBIEC D, SIWAK P, MRÓZ A. Effect of compaction pressure and heating rate on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti6Al4V alloy[J]. *Archives of Civil & Mechanical Engineering*, 2016, 16(4): 702-705.
- [4] CAI Chao, SONG Bo, XUE Peng-ju, WEI Qing-song, WU Jia-min, LI Wei, SHI Yu-sheng. Effect of hot isostatic pressing procedure on performance of Ti6Al4V: Surface qualities, microstructure and mechanical properties[J]. *Journal Alloys & Compounds*, 2016, 686: 55-63.
- [5] 王晓敏. 工程材料学[M]. 修订版. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005: 177.
WANG Xiao-min. *Engineering materials science*[M]. Revised ed. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005: 177.
- [6] 孙志雨, 李建崇, 朱郎平, 冯新, 南海, 郝彦君, 刘金旭. 烧结温度对 TC4 合金显微组织及性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2017, 37(4): 362-366.
SUN Zhi-yu, LI Jian-chong, ZHU Lang-ping, FENG Xin, NAN Hai, HAO Yan-jun, LIU Jin-xu. Effects of sintering temperature on microstructure and performance of TC4 alloys[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2017, 37(4): 362-366.
- [7] 张金赞. 放电等离子烧结 Ti-6Al-4V 的组织与性能研究[J]. *重型机械*, 2017(1): 35-38.
ZHANG Jin-zan. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V prepared by spark plasma sintering[J]. *Heavy Machinery*, 2017(1): 35-38.
- [8] 邵泽宁, 史国权, 魏文猴, 段宣明, 沈俊. 正交试验优选 TC4 钛合金粉体放电等离子烧结工艺[J]. *机械工程材料*, 2016, 40(7): 39-40.
SHAO Ze-ning, SHI Guo-quan, WEI Wen-hou, DUAN Xuan-ming, SHEN Jun. Optimization of spark plasma sintering technology for TC4 titanium alloy powder by orthogonal experimentation[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2016, 40(7): 39-40.
- [9] LU Dong, YANG Yi, QIN Yi, YANG Gang. Effect of Particle size and sintering temperature on Densification during coupled multifield-activated micro-forming[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(20): 2579-2586.
- [10] DU An-kang, YANG Yi, QIN Yi, YANG Gang. Effects of heating rate and sintering temperature on 316L stainless steel powders sintered under multiphysical field coupling[J]. *Materials & Manufacturing Processes*, 2012, 28(1): 66-71.
- [11] HUANG Kun-lan, YANG Yi, QIN Yi, YANG Gang. 316L stainless steel powder densification during the coupled multifield-activated micro-forming[J]. *Materials & Manufacturing Processes*, 2013, 28(2): 183-185.
- [12] ZHOU Yu, YANG Yi, YANG Gang, YIN De-qiang, QIN Yi, LIU Jian. Effects of sintering temperature on the densification of WC-6Co cemented carbides sintered by couple multi-physical-

- fields activated technology[J]. *Manufacturing Review*, 2015, 2: 18.
- [13] 肖志瑜, 李元元, 倪东惠. 粉末冶金温压的致密化机理[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2006, 11(2): 85-90.
- XIAO Zhi-yu, LI Yuan-yuan, LEO Dong-hui. Densification mechanism of warm compaction in powder metallurgy[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2006, 11(2): 85-90.
- [14] Huang Kun-lan, Yang Yi, Qin Yi, YANG Gang. Densification behavior of copper powder during the coupled multi-physics fields-activated microforming[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, 69(9/12): 2651-2657.
- [15] 马 焱, 周张健, 姚伟志, 宋书香, 葛昌纯. 放电等离子烧结 (SPS)制备金属材料研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22: 60-64.
- MA Yao, ZHOU Zhang-jian, YAO Wei-zhi, SONG Shu-xiang, GE Chang-chun. Research progress in preparing metal materials by spark plasma sintering[J]. *Materials Review*, 2008, 22: 60-64.
- [16] CHU M Y, RAHAMAN M N, JONGHE L C, BROOK R J. Effect of heating rate on sintering and coarsening[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(6): 1217-1225.
- [17] CHEN W. Gleeble system and application[M]. New York, USA: Gleeble System School, 1998.
- [18] QUCAH D V, AVILA-PAREDES H, KIM S, MARTIN M, MUNIR Z A. Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(15): 5022-5030.
- [19] ANSELMI-TAMBURINI U, GARAY J E, MUNIR Z A. Fast low temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(5): 823-828.
- [20] GRASSO S, SAKKA Y, MAIZZA G. Pressure effects on temperature distribution during spark plasma sintering with graphite sample[J]. *Materials Transactions*, 2009, 50(8): 2111-2114.

Effects of sintering temperature on preparation of TC4 titanium alloy during Micro-FAST

WU Xiu-li, YANG Yi, YANG Gang, HUANG Kun-lan, WEI Liao, WU Ming-xia

(School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The rapid preparation of TC4 micro-cylinder was realized by micro-forming fields activated sintering technology (Micro-FAST). The effect of sintering temperature on the densification process and mechanical properties of TC4 micro cylinders was studied. The results show that Micro-FAST can realize the rapid forming of TC4 micro cylinder parts with relative density greater than 97% at the sintering temperatures of 900-1200 °C in 5 min. The microstructure is composed of strip α phase and β phase with the uniform distribution of the organization and fine grain. The TC4 alloy prepared by Micro-FAST has a maximum hardness of 380.3HV_{0.5} at the sintering temperature of 1000 °C, which is 10% higher than that of TC4 parts prepared by traditional method. With increasing in sintering temperature, the sample is observed to appear the Widmanstten structure, the toughness of the alloy gradually reduces.

Key words: micro-FAST; TC4; sintering temperature; microstructure; mechanical property

Foundation item: Projects(51675357, 51705348) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-10-16; **Accepted date:** 2018-06-28

Corresponding author: YANG Gang; Tel: +86-28-85402455; E-mail: yanggang@scu.edu.cn

(编辑 何学锋)