

保温时间对 Micro-FAST 制备 TC4 非标圆螺母致密化和性能的影响

王 维, 樊浩田, 杨 屹, 王 杰, 黄坤兰

(四川大学 机械工程学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 基于多物理场活化烧结微成形技术(Micro-FAST)对 TC4 钛合金球形粉末进行烧结, 制备出内径2 mm、外径4 mm、厚度1.5 mm的非标微型圆螺母零件, 并研究了保温时间对烧结试样的致密化程度和力学性能的影响。在烧结温度1000 °C、升温速率30 °C/s、外压力75 MPa的条件下, 当保温时间为360 s时试样的相对密度和平均纳米硬度最高, 分别达到98.3%和6.699 GPa。适当地延长保温时间可以大幅减少烧结试样表面残余孔洞的数量, 降低孔隙率, 使微观组织更加均匀, 从而提高致密化程度和力学性能。

关键词: TC4 合金; 粉末烧结; 非标微型圆螺母; 保温时间; 致密化

中图分类号: TG146.23; TF124

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)03-029-06

Effect of Heat Preservation Time on Densification and Property of TC4 Non-standard Miniature Round Nuts Prepared by Micro-FAST

Wang Wei, Fan Haotian, Yang Yi, Wang Jie, Huang Kunlan

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

Abstract: Based on multi-physical field activated sintering micro-forming technique (Micro-FAST), the spherical TC4 titanium alloy powder was sintered, and the non-standard micro-nut parts with the dimensions of 2 mm in the inside diameter, 4 mm in the outside diameter and 1.5 mm in the thickness were prepared. The influence of holding time on the densification degree and mechanical properties of sintered specimens were also studied. Under the sintering temperature of 1000 °C, temperature rise rate of 30 °C/s and external pressure of 75 MPa, the relative density and average nanometer hardness of the specimen reach 98.3% and 6.699 GPa, respectively at the holding time of 360 s. The number of residual holes on the surface of sintered specimens can be greatly reduced by extending the heat preservation time, and the porosity can be reduced, so that the microstructure can be more uniform, thus improving the degree of densification and mechanical properties.

Key words: TC4 alloy; powder sintering; non-standard miniature round nut; holding time; densification

微型零件是指零件的结构尺寸在毫米数量级、微米数量级甚至纳米数量级的零件^[1]。随着制造业向精细化发展, 各行业对微型零件的需求不断加大, 如何制备出高精度、高性能的微型零件已成为制造业发展的趋势和热点^[2]。

钛合金具有低密度、高比强度、优异的耐腐蚀性、良好的生物相容性及热稳定性, 广泛应用于航

空航天、汽车、船舶、化工、医药等领域, 同时TC4合金作为典型的 $\alpha + \beta$ 钛合金, 不仅用量大而且应用范围广^[3]。

传统钛合金制造方法, 如铸造、锻造等, 制备的钛合金坯件微观组织粗大, 坯件的晶界之间存在一定的成分偏析; 同时, 传统的铸造、锻造方法存在能耗大、成本高且对环境不友好的缺点^[4]。因此, 具有制备试样微观组织细小均匀、成本低、工艺参数可控、近净成形等众多优点的粉末冶金技术应运而生。目前, 钛合金的粉末冶金方法主要包括热压法、热等静压法、金属注射成形法、放电等离子烧

收稿日期: 2020-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51705348); 四川大学创新火花库项目(2019SCUHU0013)

通信作者: 黄坤兰(1987—), 女, 博士, 副教授。

结法 (SPS) 等^[5-8]。

多物理场活化烧结微成形技术 (Micro-FAST) 是近年来四川大学杨屹老师课题组发展起来的一种新型烧结技术,其实质是基于 Gleeble-1500D 热模拟机,采用低电压、大电流的交流电通过模具及粉末体系,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的作用,从而实现微型零件的快速制备^[9]。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^[10]。秦媛等^[11]研究了烧结温度对 Micro-FAST 制备 TiAl 合金组织和性能的影响,指出随着烧结温度从 700 °C 增加到 1050 °C, TiAl 合金烧结试样相对密度增加,晶粒得到细化,组织更加均匀,维氏硬度、抗拉强度和压缩率等力学性能明显提升。樊浩田等^[12]研究了升温速率对微型超声电机 TC4 锁套零件性能的影响,指出升温速率增大后,烧结试样的致密化程度增大,其微观组织良好并有纳米晶的生成。王琪等^[13]研究了烧结工艺对粉末冶金 TA15 钛合金组织与性能的影响,指出随着烧结压力的增加,烧结体的抗拉强度和伸长率都有提高。然而,在 TC4 钛合金烧结领域,对保温时间这一参数的研究比较匮乏。

基于本课题组在 Micro-FAST 钛合金微型零件制备领域中的研究成果,选择经过试验且合适的烧结温度、升温速率和成形压力等工艺参数,经过对 TC4 钛合金球形粉末进行烧结,制备出 TC4 钛合金非标微型圆螺母试件,并研究了保温时间对烧结试样的致密化程度和力学性能的影响。通过本次研究工作,进一步丰富 Micro-FAST 制备微型钛合金零件的工艺参数体系,对粉末冶金领域的研究工作也具有一定的参考意义。

1 实验

实验原材料为纯度大于 99%、粒度为 30~75 μm 的 TC4 钛合金粉末,如图 1 所示。TC4 钛合金原始粉末球形度好,粒径分布均匀。

实验设备为 Gleeble-1500D 热模拟试验机,该设备由计算机系统、加热系统、加力系统 3 部分组成。烧结实验原理图如图 2 所示。进行烧结时,将称量好的 TC4 钛合金球形粉末装填于石墨模具中,然后将石墨模具放入 Gleeble-1500D 热模拟机的烧结

腔中,并稳定夹持。烧结腔中真空度为 10^{-3} Pa,轴向压力为 75 MPa。将 TC4 粉末以 30 °C/s 的温速率从室温(25 °C)升至烧结温度 1000 °C,并保温不同的时间。烧结完成后,将烧结腔的温度降至室温,降温速率为 20 °C/s。烧结工艺参数如表 1 所示。

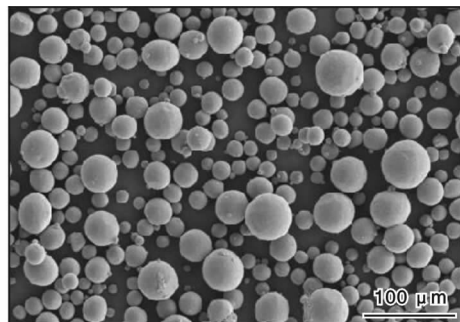


图 1 TC4 钛合金原始粉末 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of original TC4 titanium alloy powder

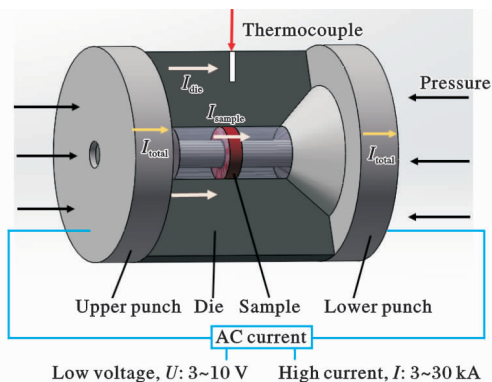


图 2 Micro-FAST 烧结实验原理图

Fig. 2 Schematic diagram of Micro-FAST sintering experiment

表 1 烧结工艺参数

Table 1 Process parameters of sintering process

Specimen	Heating rate /°C·s ⁻¹	Sintering temperature/°C	Pressure /MPa	Holding time/s
1 [#]	30	1000	75	5
2 [#]	30	1000	75	60
3 [#]	30	1000	75	180
4 [#]	30	1000	75	360

采用分析电子天平称量烧结非标圆螺母试样的质量,利用阿基米德排水法测量其密度,进而计算相对密度。采用扫描电子显微镜 (SEM) 的背散射电子 (BSE) 观察烧结试样表面的残余孔隙。采用纳米硬度仪测量烧结试样的纳米硬度值,载荷为 20 mN,作用时间为 20 s。硬度称量点选在试样的内侧圆弧

区域、中间区域和外侧圆弧区域, 同时为了避免测量结果的偶然性和较大误差, 按照笛卡尔坐标系原理 90° 方向进行均匀测量, 一共 4 组 12 个点, 如图 3 所示。排除硬度测量结果的最大值和最小值, 取 10 个点的平均值作为烧结试样的纳米硬度值。

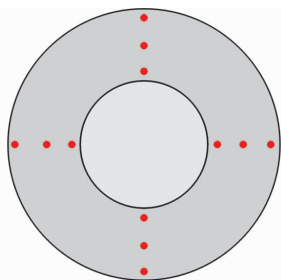


图 3 烧结试样纳米硬度测量位置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of nano-hardness test location of sintered specimens

2 结果与讨论

在本实验条件下, 采用多物理场活化烧结微成形技术仅用数分钟便成功制备出了 TC4 钛合金非标微型圆螺母试件, 其中一个试件实物如图 4 所示。可以看出试件形状完整, 尺寸精度良好, 充分证明了 Micro-FAST 成形方法可行。



图 4 成品非标微型圆螺母试样照片

Fig. 4 Photo of finished non-standard miniature round nut specimen

2.1 Micro-FAST 制备非标微型圆螺母的致密化特征

选取 4[#] 烧结试样来研究 Micro-FAST 制备 TC4 钛合金非标微型圆螺母的致密化特征。图 5 所示为 4[#] 试样烧结成形过程中的温度、轴向变化量随时间变化曲线。根据试样烧结过程中的时间、温度和轴向长度的变化, 整个烧结成形致密化过程大致可以分为 3 个阶段。

I 快速升温阶段: 以 $30\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的升温速率从室温快速升温至烧结温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中, 试样发生了

明显的轴向收缩。在这一阶段, 在电场和力场的主导作用下, 松散的 TC4 钛合金球形粉末颗粒之间的间隙迅速减小, 颗粒与颗粒之间实现点接触、面接触, 残余气体随着粉末颗粒的压实而逐渐被排出, 粉末颗粒体系的体积逐渐收缩。由于 TC4 钛合金颗粒自身的电阻以及相互的接触电阻的存在, 当大电流流经粉末体系时, 会产生大量的焦耳热, 使得粉末颗粒表面发生熔化, 产生微区液相, 颗粒之间形成烧结颈^[14]。伴随着力场、电场及热场的共同作用, 粉末颗粒产生塑性变形并发生相对滑移, 从而促进了烧结试样的快速轴向收缩致密化^[15]。

II 保温阶段: 粉末体系在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 进行保温一段时间。在这一阶段, 粉末体系的轴向变化量趋于稳定。在多物理场的协同作用下, 粉末颗粒之间产生烧结颈进行彼此的结合, 同时, 粉末颗粒表面熔化形成的微区液相填充残余空隙, 降低孔隙率, 进一步促进了烧结粉末体系的致密化。由于高温膨胀效应和微区液相增多的双重因素导致烧结粉末体系体积略有膨胀, 因而在这一阶段烧结粉末体系的轴向变化量有所减小。

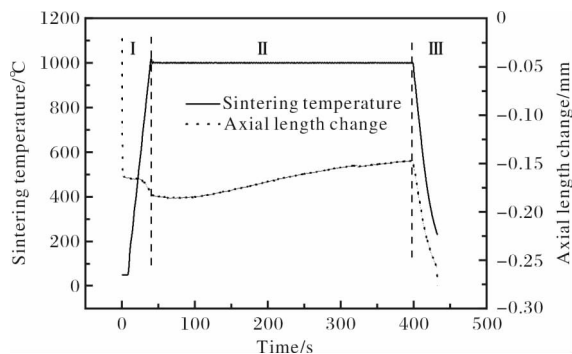


图 5 4[#] 试样烧结过程中烧结温度和轴向变化量随时间变化曲线

Fig. 5 Curves of sintering temperature and axial length change with time during sintering of specimen 4[#]

III 降温阶段: 烧结粉末体系在烧结腔内以 $20\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的冷却速率降至室温。伴随着降温的冷却作用和微量残余气体的排出, 烧结体的轴向变化量进一步增大。在这样的冷却条件下, 避免了晶粒的过度长大甚至二次再结晶对微观组织结构和力学性能破坏, 同时也可以保留一定的具有优异性能的高温组织^[16]。

2.2 保温时间对烧结试样相对密度和微观组织的影响

图 6 为烧结试样相对密度随保温时间的变化曲线。当保温时间只有 5 s 时, 烧结试样的相对密度仅

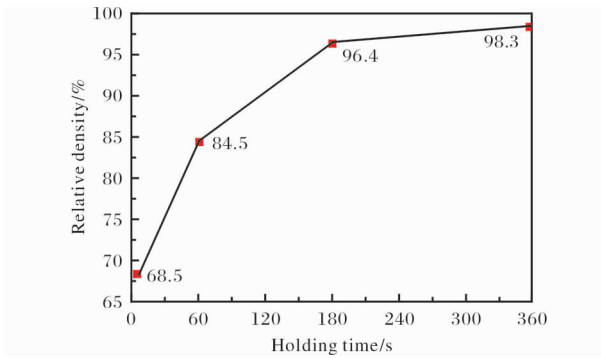


图6 烧结试样相对密度随保温时间的变化曲线

Fig. 6 Curve of relative density of sintered specimen with holding time

为68.5%。当保温时间是360 s时, 4[#]试样的相对密度高达98.3%, 达到了预期的效果。从图6可以看出, 随着保温时间的增加(从5 s到360 s), 烧结试样的相对密度逐渐增大。

图7所示为不同保温时间的烧结试样的BSE照片。图8所示为不同保温时间的烧结试样局部区域的BSE照片。从烧结试样的表面可以看出, 当保温时间为5 s时(图7b和图8a), TC4钛合金球形颗粒保持着一定的形状, 颗粒的界面仍清晰明显; 颗粒的塑性变形较小, 颗粒与颗粒之间彼此仅靠初步融合的烧结颈连接。烧结试样整体上孔洞较多, 孔隙率较高, 致密化程度差, 因此相对密度低。随着保温时间的增加, 粉末体系颗粒间的烧结颈进一步增

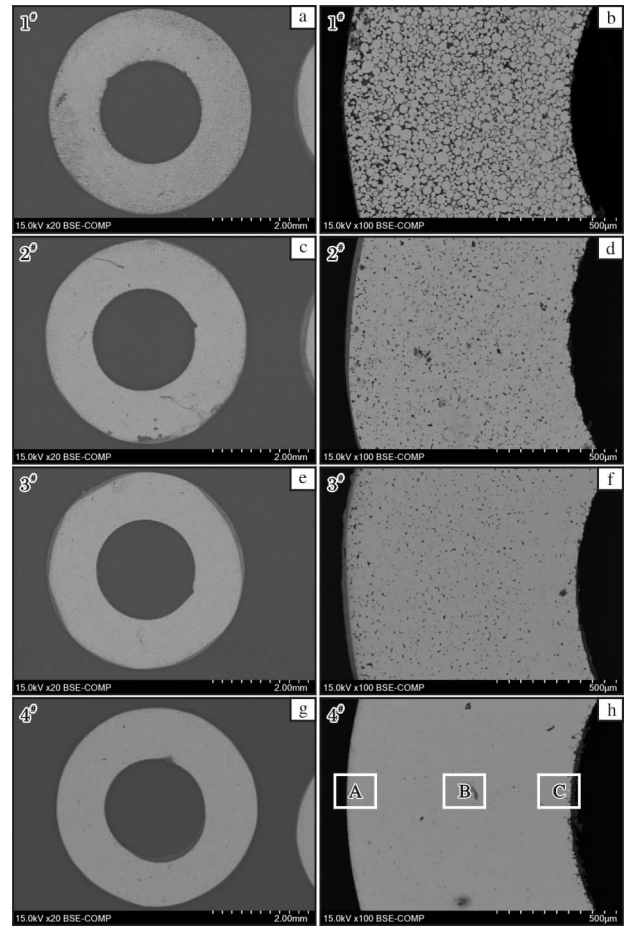


图7 不同保温时间的烧结试样BSE照片

Fig. 7 BSE images of specimens sintered for different holding time: (a, b) 5 s; (c, d) 60 s; (e, f) 180 s; (g, h) 360 s

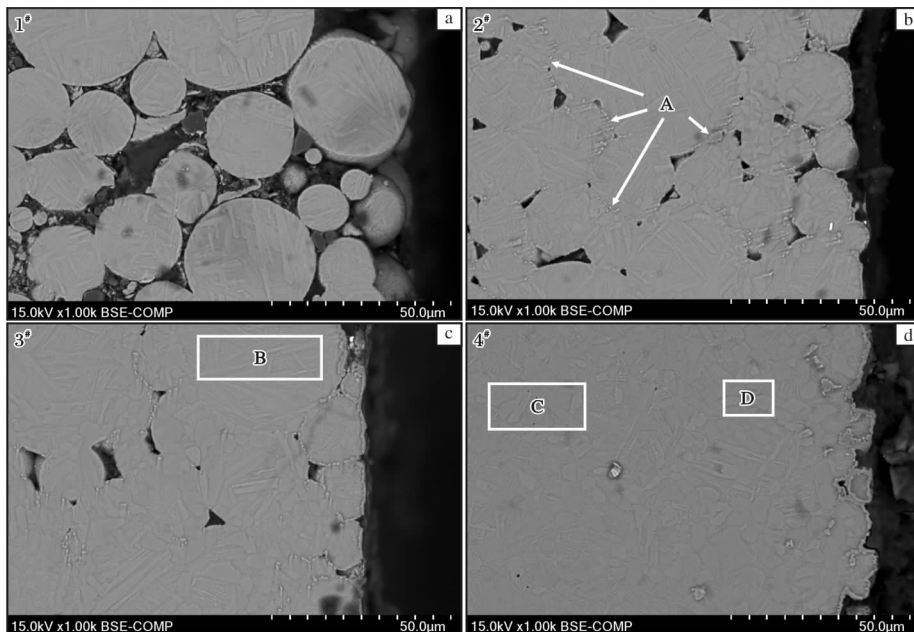


图8 不同保温时间的烧结试样局部区域BSE照片

Fig. 8 BSE images in local areas of specimens sintered for different holding time: (a) 5 s; (b) 60 s; (c) 180 s; (d) 360 s

多(图 8b, A 区域), 颗粒互相融合。伴随着晶粒逐渐长大和新晶粒形成, 颗粒间的界面消失, 烧结颈逐渐消失, 残余孔洞逐渐孤立、闭合^[17](图 7h 和图 8d), 孔隙率大幅减少, 最终获得了微观组织均匀、致密化程度高的 TC4 钛合金非标微型圆螺母试件。

烧结试样组织中晶粒的晶界清晰完整, 较多细长平直的片状组织(图 8d, C 区域)、针状组织(图 8c, B 区域)均匀分布, 一些呈现方形、多边形和盘状的等轴组织(图 8d, D 区域)罗列其中。这是由于试样烧结过程中, 在电场、力场、温度场的共同作用下, 随着保温时间的延长, TC4 钛合金球形颗粒的塑性变形越来越大, 颗粒表面熔化形成较多的微区液相和烧结颈, 颗粒与颗粒之间通过烧结颈进行了充分的原子扩散和晶界扩散, 从而促进了晶粒的

再结晶与新晶粒的形核生长^[18,19](图 8d, 颗粒之间新生长的等轴晶粒)。TC4 钛合金球形颗粒内部由于塑性变形有限, 加之原子扩散和晶界扩散有限, 仍然保持原来的条状或细针状晶粒。整体来说, 随着保温时间的延长, 烧结试样的微观组织越来越均匀, 致密化程度越来越高。

2.3 保温时间对烧结试样力学性能的影响

图 9 为 4[#]试样外侧圆弧区域、中间区域和内侧圆弧区域(对应图 7h 中 A、B、C 区域)的 BSE 照片。可以看出, 相比中间区域, 靠近模具的内侧圆弧区域和外侧圆弧区域的残余孔洞均较少, 孔隙率较低。这表明同一个烧结试样在半径方向上存在着孔隙率、致密化程度和微观组织的不同, 最终将导致 3 个区域的力学性能存在差异。

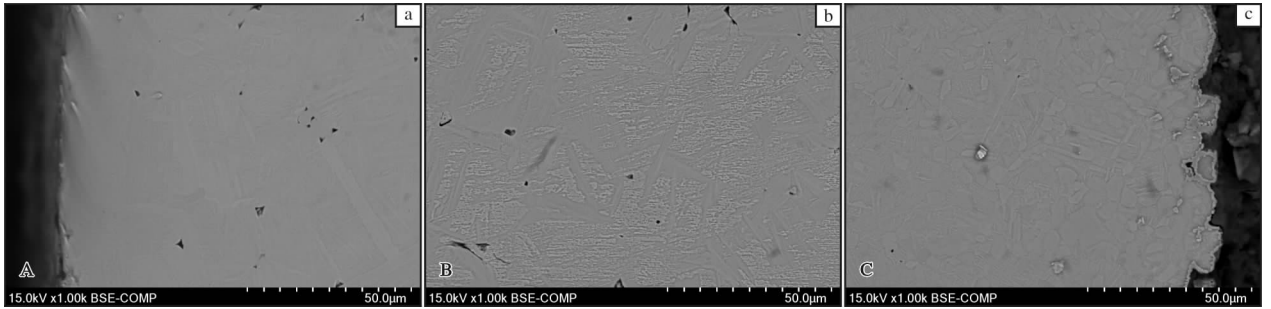


图 9 对应图 7h 4[#]试样不同区域的 BSE 照片

Fig. 9 BSE images of corresponding outer arc area A (a), middle area B (b), inner arc area C (c) for specimen 4[#] in Fig. 7h

图 10 所示为烧结试样纳米硬度随保温时间的变化曲线。从图 10 可以看出, 当保温时间只有 5 s 时, 烧结试样的平均纳米硬度值仅为 2.728 GPa; 当保温时间为 360 s 时, 平均纳米硬度达到 6.699 GPa。因此, 保温时间对烧结试样的力学性能有着明显的影响。随着保温时间的延长, 烧结试样的纳米硬度逐

渐增大。

综上所述, 随着保温时间的延长, 烧结试样致密化程度提高, 相对密度增大, 微观组织逐渐均匀, 晶粒再结晶充分进行和新晶粒形核生长(如等轴晶), 相应地促进了烧结试样纳米硬度的提高。即在一定程度上, 随着烧结保温时间的延长, TC4 钛合金非标微型圆螺母试样的力学性能逐渐提高。

3 结 论

(1) 采用多物理场活化烧结微成形技术(Micro-FAST)成功制备了致密化程度高的 TC4 钛合金非标微型圆螺母。在烧结温度 1000 °C、升温速率 30 °C/s、外压力 75 MPa 的条件下, 保温时间为 360 s 时, 烧结试样最大相对密度为 98.3%, 最大平均纳米硬度为 6.699 GPa, 并且全过程耗时仅几分钟, 实现了较高质量微型零件的快速制备。

(2) 随着保温时间从 5 s 到延长 360 s, 烧结粉末颗粒体系产生大量的烧结颈填充孔洞, 从而减少了

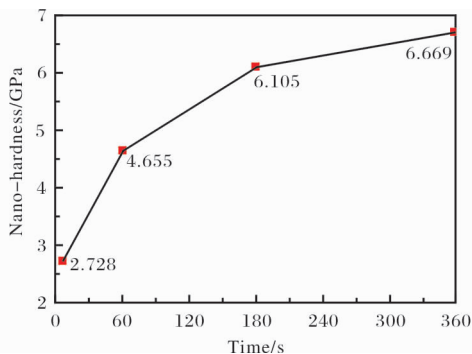


图 10 烧结试样纳米硬度随保温时间的变化曲线

Fig. 10 Curve of nano-hardness of sintered specimens with holding time

残余孔洞的数量,降低了孔隙率,因此烧结试样的致密化程度逐渐上升,微观组织愈发均匀,相对密度逐渐增大,力学性能逐渐提高。

参考文献 References

- [1] Qin Y, Brockett A, Ma Y, et al. Micro-manufacturing: research, technology outcomes and development issues[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 47: 821-837.
- [2] 贾翊, 逯福生, 郝斌. 2019年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2020, 37(3): 33-39.
- [3] 王运锋, 何蕾, 郭薇. 医用钛合金的研究及应用现状[J]. 钛工业进展, 2015, 32(1): 1-6.
- [4] 何健, 王斌, 魏民. 钛合金加工工艺新技术[J]. 现代制造技术与装备, 2017(8): 148-149.
- [5] 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.
- [6] 李会霞, 朱纪磊, 车倩颖, 等. 电子束选区熔化成形 Nb521 合金微观组织与性能分析[J]. 钛工业进展, 2020, 37(4): 35-40.
- [7] 邵泽宁, 史国权, 魏文猴, 等. 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): 39-42.
- [8] 杨伟, 张崇才, 涂铭旌. 钛及钛合金粉末注射成型研究近况及应用前景[J]. 材料导报, 2015, 29(9): 123-128.
- [9] Huang K, Yang Y, Qin Y, et al. 316L stainless steel powder densification during the coupled multi-fields activated micro-forming[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2013, 28(2): 183-188.
- [10] Lu D, Yang Y, Qin Y, et al. Effect of particle size and sintering temperature on densification during coupled multi-field-activated micro-forming[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(20): 2579-2586.
- [11] 秦媛, 杨刚, 杨屹, 等. 烧结温度对 Micro-FAST 制备 TiAl 合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(1): 337-342.
- [12] 樊浩田, 黄坤兰, 王杰. 电场活化烧结过程中升温速率对微型超声电机 TC4 锁套零件性能的影响[J]. 热加工工艺, 2020, 49(6): 65-69.
- [13] 王琪, 阳文豪, 许艳飞, 等. 烧结工艺对 TA15 粉末冶金钛合金组织与性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22(3): 321-328.
- [14] 王萌萌. TiBw/Ti-6Al-4V 复合材料的粉末冶金制备与组织性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [15] 杨先芝, 杨屹, 杨刚, 等. Micro-FAST 中升温速率和烧结温度对零件致密化的影响[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2013, 45(S1): 158-162.
- [16] 李霞. 粉末冶金制备生物医用钛合金[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [17] 张红英. 高能球磨-放电等离子烧结制备双尺度超细晶 Ti-6Al-4V 合金[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [18] 赵永庆, 陈永楠, 张学敏, 等. 钛合金相变及热处理[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012.
- [19] 潘金生, 田民波, 仝健民. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.

行业动态

龙佰集团氯化钛渣厂 1#CXTZ 炉首炉钛渣顺利产出

6月8日,龙佰集团攀枝花公司氯化钛渣厂传来喜报,1#CXTZ 炉首炉钛渣顺利产出。自5月8日通电投运后,氯化钛渣厂历时1个月的烘炉、人机磨合和工艺设备消缺补漏等准备,如期实现顺利投料生产,这标志着公司500 kt 攀西钛精矿升级转化氯化钛渣创新项目正式进入上料投运试生产阶段。1#CXTZ 炉的顺利投产,为即将开展的2#CXTZ 炉顺利投料生产奠定了良好基础。

龙佰集团500 kt 攀西钛精矿升级转化氯化钛渣创新工程是四川省重点产业化项目,于2019年2月正式开工建设,总投资20亿元。据了解,该项目通过独创先进的攀枝花钛精矿提质降杂选矿工艺,生产高品质低钙镁钛精矿,再转化为氯化钛渣,为氯化法钛白粉和海绵钛的生产提供充足的原料。项目建成后,年产氯化钛渣基料300 kt、高品质铁160 kt,可实现销售收入19.2亿元/年。

(记者刘永明 通讯员焦春丽 蒋云梅)