

TC4 合金陶瓷模粉末冶金工艺研究

莫晓飞^{1,2}, 魏战雷^{1,2}, 李建崇^{1,2}, 朱郎平^{1,2}, 黄东^{1,2}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095;

2. 北京市先进钛合金精密成型工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: **目的** 研究陶瓷模粉末冶金工艺, 通过数据积累指导未来工程化应用。**方法** 通过氧化钇陶瓷模壳技术, 研究构件与铸件的化学成分、力学性能及微观组织。**结果** 粉末件在包套高度方向上金属收缩率明显大于包套水平方向的收缩率; 粉末构件内部质量良好, 无夹杂, 其致密度达到了 99.5%; 粉末构件室温力学性能优于同成分铸件, 部分室温力学性能达到 TC4 锻件水平。**结论** 采用稀土氧化钇面层、硅溶胶铝矾土背层涂料工艺得到的陶瓷型可用于陶瓷型壳粉末冶金工艺; 构件尺寸收缩率在每个方向上不是均匀的, 和其在包套内放置方向、包套放置方向都有关系; 构件晶粒细小均匀, 组织为由细小的魏氏体板条 α 相与相间 β 相、等轴 α 相所组成, 等轴 α 相分布不均匀, 主要分布在晶界上; 其构件室温力学性能优于同成分铸件力学性能, 部分性能达到了锻件水平。

关键词: TC4 钛合金; 粉末; 陶瓷模; 热等静压; 铸件

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2018.03.012

中图分类号: TG394 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2018)03-0065-06

Ceramic Mold Powder Metallurgy Process of TC4 Alloy

MO Xiao-fei^{1,2}, WEI Zhan-lei^{1,2}, LI Jian-chong^{1,2}, ZHU Lang-ping^{1,2}, HUANG Dong^{1,2}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Titanium Alloy Precision Forming Technology, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: The paper aims to study powder metallurgy process of ceramic mold to guide the future engineering application with data accumulation. The chemical composition, mechanical properties and microstructure of components and castings were studied by yttrium oxide ceramic shell technology. The shrinkage rate of the metal in the high direction of the cladding was obviously greater than that in the horizontal direction of the cladding; the internal quality of the powder components was good, and the density was 99.5%. The mechanical properties at room temperature were better than that of castings of the same component; and the mechanical properties at room temperature reach TC4 forgings. The ceramic mold produced by the rare earth oxide surface layer and the silica sol bauxite back coating process could be used in the ceramic shell powder metallurgy process. The shrinkage rate of the component size is not uniform in every direction, and it is related to the direction of the package and the direction of the package. The structure of the component is fine and uniform and the microstructure is fine. The alpha phase of Wei's body is composed of phase beta phase and equiaxed alpha phase, and the distribution of equiaxed alpha phase is uneven, mainly on grain boundary, and the mechanical properties of the components are better than the mechanical properties of the same components at room temperature, and some properties have reached the forging level.

KEY WORDS: TC4; powder; ceramic mold; hot-isostatic-pressing; casting

收稿日期: 2018-04-29

作者简介: 莫晓飞 (1973—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为钛合金铸造。

通讯作者: 魏战雷 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为钛及钛铝合金铸造技术。

钛合金具有密度低、比强度高、屈强比高、塑韧性和耐腐蚀性好等优点,在军工、民用等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。随着尖端武器的发展,钛合金铸件得到越来越多的应用。随着使用要求的提高,但传统铸造工业规模生产方面,铸件还存在一些问题,例如铸件中存在气孔和疏松、来自型壳材料的夹杂,而且存在宏观成分偏析等缺陷难以彻底去除,另外铸件晶粒粗大且尺寸不一致。粉末冶金技术由于在构件近净成形具有优势,能大大提高材料利用率,降低加工成本,并能获得均匀细小的显微组织,因此成为降低钛合金成本的重要技术^[3-4]。粉末冶金全致密化工艺可以避免铸造所造成的缺陷和成分偏析,粉末冶金的一些力学性能已超过铸态合金,接近了锻造合金性能。

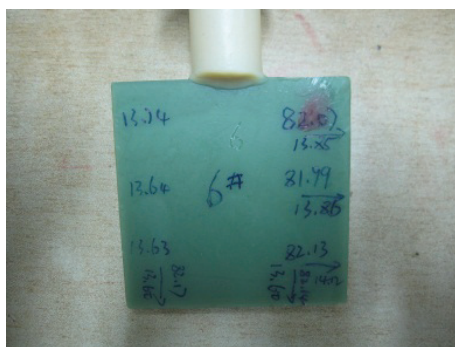
粉末冶金可以制备形状复杂、精度高的构件,热等静压(HIP)是金属粉末全致密化工艺必不可少的关键工艺,近些年,又开发了一些准等静压技术^[5]。其中钛合金粉末陶瓷模全致密化工艺是一种制备高性能、复杂构件的近净成形工艺技术,该工艺是利用热等静压技术的一种先进的近净成形工艺,采用陶瓷材料作模具,陶瓷颗粒作二次传压介质,将金属粉末封装在包套内,金属粉末在高温高压环境下,完成了扩散、晶界融合,粉末内空隙消失,最终获得近净成形的构件,该工艺采用蜡模造型、容易制造形状极其复杂的零件,具有适应性好、压制温度低、易于脱模、产品尺寸精度较高、成本低等优点。典型的陶瓷模有 $Y_2O_3-ZrO_2$ ^[6], $Al_2O_3-SiO_2$ ^[7]及 ZrO_2 三种。美国 Crucible

公司开发出了采用陶瓷模的热等静压接近成品形状的成形工艺-陶瓷模工艺^[5,8],该公司已运用这种工艺成功制造出了各种形状复杂的粉末冶金零部件^[9-11]。国内中南大学对陶瓷模工艺中的制模工艺和技术进行了研究,并取得了一定成果^[12-13],但并没有进入实际应用。

陶瓷模粉末冶金工艺包括陶瓷模制备、装粉、封装包套、热等静压工序,文中研究了 Y_2O_3 陶瓷模粉末冶金工艺、尺寸收缩率、致密度、力学性能等,这些研究内容国内尚未有研究报道,文中通过数据积累指导未来工程化应用。

1 实验材料与方法

陶瓷模粉末冶金工艺试验了选用钛合金精密铸造常用的 T-8.5 黄蜡、CL-162 绿蜡。设计了长方体、圆柱体 1、圆柱体 2、典型构件共 4 种蜡模,见图 1。蜡模涂料面层采用稀土氧化钇及钇溶胶,背层采用硅溶胶及铝矾土工艺;型壳焙烧采用 MTI 公司 KSL-1700X 箱式电阻炉进行焙烧;包套材料选用 45[#] 钢;选用有效内径为 750 mm 的国产热等静压机进行全致密化处理;粉末构件及相同化学成分 ZTC4 钛铸件的金像组织观察先采用 Kroll 试剂腐蚀后(腐蚀液成分为 4 mL 的 HF、40 mL 的 HNO₃、56 mL 的 H₂O);采用 LEICA DMI-3000M 型光学显微镜进行观察。



a 长方体



b 圆柱体 1



c 圆柱体 2



d 典型试验构件

图 1 常用蜡模

Fig.1 Wax commonly used

上述蜡模经过清洗剂清洗、干燥后涂挂面层、背层。为保证型壳强度，防止型壳在热等静压过程中破裂，背层涂料层数根据蜡模特点涂挂 9~12 层，见图 2。待型壳完全干燥后，采用电阻脱蜡炉进行陶瓷型壳脱蜡，脱蜡时间约 1.5 h，至脱蜡口不再有残余蜡料流出为止。型壳焙烧后见图 3，经目视检查陶瓷型壳外部无裂纹、内部面层无脱落，整体完好。



图 2 涂料的型壳
Fig.2 Shell coating



图 3 焙烧后型壳
Fig.3 De-waxed shell

选用 90~150 目 TC4 粉末（旋转电极工艺制备），采用振动方式装粉，将陶瓷模装粉口向上垂直置于包套内，在包套与陶瓷模之间，填充氧化钼颗粒，待充分振实后将包套封装处理。全致密化工艺为压力为 120~140 MPa、温度为 890~920 ℃、时间为 2~2.5 h。

2 结果与分析

2.1 粉末构件尺寸收缩率

热等静压后取出金属包套，目视检查包套完整，未见裂纹，但包套有明显收缩变形。采用机加工方法将金属包套剥离，包套内陶瓷模见图 4，陶瓷模在热等静压过程中未发生破裂，得到了原始的完整粉末构件见图 5。从以上可以看出，粉末构件能精确、完整复制蜡模表面特征。粉末构件目视有收缩明显，但未

见扭曲变形，圆度保持良好。



图 4 热等静压后陶瓷壳
Fig.4 Shells after HIP



图 5 试验构件
Fig.5 Test component

通过测量长方体、扁圆柱、圆柱体、典型构件热等静压后尺寸，并与蜡模尺寸比较，计算出粉末试验件不同方向的尺寸收缩率，具体尺寸收缩率见表 1，通过表 1 可以看出，粉末件在包套高度方向上金属收缩率明显大于包套水平方向的收缩率。

表 1 粉末试验件不同方向金属收缩率
Tab.1 Metal shrinkage in different directions of powder test parts

试验件类别	包套径向方向收缩率/%	包套轴向方向收缩率/%
长方体	10.37~11.36	17.54~18.14
圆柱体1	10.45~11.95	14.54~16.14
圆柱体2	10.91~11.28	14.25~16.65
典型试验件	10.82~11.57	13.37~15.83

2.2 粉末构件表面、内部质量状况

所有的粉末构件经过吹砂处理后进行 X 射线、荧光渗透检测，表面、内部未见陶瓷颗粒夹杂、裂纹、缩孔、缩松等缺陷。经过超声波检测，所有粉末构件内部无裂纹缺陷，表面粗糙度经过与粗糙度试块对比，粉末试验件表面粗糙度为 6.3 μm。

2.3 粉末构件及相同成分的铸件化学成分对比

粉末构件及相同成分的铸件化学成分(粉末由该

炉钛合金铸件的浇道制备而成)见表 2。可以看出, TC4 粉末件主要成分元素含量与相同成分的铸件化学成分十分接近, 但 H、O 元素含量相对于铸件含量有所增加。

表 2 TC4 粉末构件及相同成分铸件化学成分(质量分数)
Tab.2 Chemical composition of TC4 powder components and casting of the same components (mass fraction) %

元素含量	主要成分			其他成分					
	Al	V	Ti	Fe	Si	C	N	H	O
ZTC4铸件	6.4	4.26	基体	0.07	0.002	0.02	0.015	0.02	0.13
TC4粉末构件	6.38	4.27	基体	0.06	0.002	0.02	0.015	0.03	0.15

2.4 致密度

采用阿基米德排水法测量密度, 经测定粉末构件密度为 TC4 合金理论密度的 99.5%, 从该数据可判定构件已完全致密化。

2.5 粉末构件与铸件组织

铸件组织、粉末构件组织见图 6 和图 7。可以观察到粉末构件组织与铸件组织是两种截然不同的合金组织, 铸件组织为魏氏体组织: 粗大 α 板条组织, 其 α 片间距约为 10 μm , 晶界宽度比较粗大, 铸件晶粒尺寸一般在 500~900 μm 之间, 本试验铸件的晶粒

平均尺寸约为 800 μm 。而粉末构件组织与传统铸造组织、锻造组织都不相同, 其特点为晶界不明显, 晶粒内分布着细小的魏氏体板条 α 相与相间 β 相所组成, 粉末组织的 α 板条间距约为 4.5 μm , 有些晶粒内还存在着一些细小 α 块, 这些细小 α 块分布极为不均匀, 出现了团聚现象, α 块主要分布在晶界上。粉末构件晶粒明显比铸件的晶粒更小, 经过测量该构件晶粒尺寸约为 120 μm 左右, 其晶界宽度也细小。

2.6 粉末构件与相同成分的铸件力学性能

粉末构件与其相同化学成分的铸件(粉末由该炉钛合金铸件的浇道制备而成)室温力学性能详见表 3。可以看到粉末构件室温力学性能数据比铸件高, 特别是塑性, 基本是铸件数值的 2 倍, 本试验中的粉末构件部分室温力学性能达到了 TC4 锻件的力学水平。

表 3 粉末构件、铸件室温力学性能
Tab.3 Mechanical properties of powder components and castings at room temperature

	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%
TC4粉末构件	934	886	13.2	23.8
	931	892	13.8	25.3
ZTC4	891	805	6.3	14.6
	894	817	6	11.1

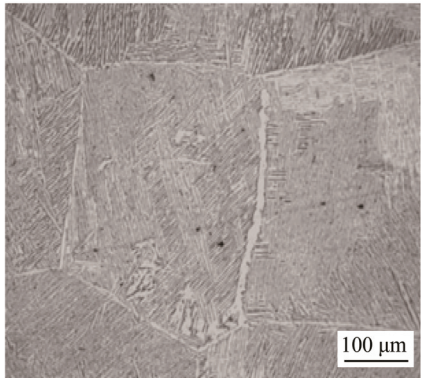


图 6 ZTC4 铸件组织
Fig.6 TC4 Casting structure

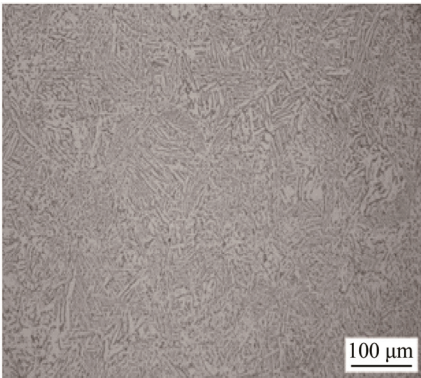


图 7 TC4 粉末构件组织
Fig.7 Structure of TC4 powder components

3 讨论

TC4 金属粉末形成过程是熔融状态下, TC4 金属液滴在高速离心力作用下, 脱离了母材, 边飞行边迅速凝固, 形成了单个 TC4 粉体。粉体颗粒表层与内部的凝固速度并非完全一致, 粉体外表面冷却、凝固速度最快, 而粉体内部冷却、凝固速度要慢于表面。因而粉体表层由于过高的凝固速度抑制了晶粒生长和组织粗大, 这使得粉体表层组织比内部组织更加细小。另外, 过高冷却速度使粉体组织为单一的 α' 马氏体组织, 而且 α' 马氏体非常细小。当 TC4 粉体在高

温高压作用下, α' 马氏体首先开始断裂、分解, 最终形成细小魏氏体板条 α 相和相间 β 相。

粉末在高温高压作用下, 对粉末构件整体而言, 受到各向同性的压力, 但所有的粉末受到的压力产生变形并非是完全一致的, 直径越细小的粉末变形效果越大, 另外对于单个粉末颗粒的不同部位, 其所受到的变形压力并不完全一致, 这就导致了粉末不同部分具有不同的应力和应变。粉末颗粒各处的变形情况并不相同, 导致形变较大颗粒边界的局部范围内产生了晶格畸变, 产生较为集中的、较大的应变能。粉末之间接触面产生巨大的应变, 当达到一定变形程度时, 粉末沿晶界边界就完全贴合, 实现了粉末构件的致密化。粉末的融合是沿着晶界开始的, 这部分应力、应变最大, 该处 α' 马氏体在应变达到一定程度时, 就形成了细小 α 块。粉末内部在热等静压过程中由于没有接触面, 其变形较小, 应变较小, 由于应变没达到一定程度, 粉末内部不容易形成细小 α 块。细小 α 块形成机理与锻造钛合金中出现的等轴 α 相类似, 但锻造钛合金由于各处应力、应变基本相同, 导致锻造钛合金组织中细小等轴 α 相是均匀分布的, 而粉末致密化过程中, 由于粉末之间应力、应变相差较大, 导致了细小 α 块容易出现在应变较大的地方, 即晶界处。这也是粉末构件独特组织形成原因。

粉末之间存在很多空隙, 在高温高压下, 金属粉末之间接触面发生了变形、再结晶, 粉末之间的空隙由于粉末融合而消失。热等静压过程结束后, 金属构件较原始状态会发生了明显收缩。金属粉末在不同方向收缩大小不完全一致, 如果某个方向上自由收缩越明显, 该方向上金属粉末变形、收缩越明显。陶瓷型壳在热等静压过程中, 在高温高压下都会收缩, 陶瓷型壳内金属粉末收缩与陶瓷型壳在包套中放置方向有关系, 陶瓷模装粉口向上垂直置于包套, 此方向上粉末无约束, 受力变形最大、收缩就越大。其余方向由于被陶瓷型壳包围, 随着陶瓷而受阻收缩, 这个方向的尺寸收缩率要小于粉末自由收缩率。

虽然粉末颗粒非常细小, 数量众多的粉末颗粒具有非常大的表面积, 钛合金粉末颗粒活性较高, 表面积越大意味着包套装粉过程中越容易吸附空气中的 O_2 等气体。造成粉末表面 O 元素含量上升, 因此通过控制母合金的 O 等元素含量、采用真空装粉工艺对于预合金的粉末的质量是非常重要的。粉末构件中 H 元素含量也有上升, 可能与粉末受到有机夹杂物污染有关系, 需要后续实验验证。

金属是由内部微小晶粒构成的多晶体, 相邻的不同取向的晶粒受力产生塑性变形时, 在外力作用下, 晶界上的位错塞积产生一个应力场, 可以作为激活相邻晶粒内位错源开动的驱动力^[14]。粉末构件晶粒细小, 晶界面积大, 当晶粒受到外力作用产生塑性变形

可分散在内部的不同晶粒内进行, 其应力集中较小; 另外晶界越曲折, 越不利于裂纹的扩展。这就是粉末构件常温力学性能优于铸件的原因。

粉末陶瓷模粉末冶金工艺可得到致密、晶粒细小均匀、力学性能良好的构件, 这种工艺极大改善了构件的晶粒均匀度, 消除内部晶粒间的缺陷和孔隙, 提高了材料致密度和强度、塑性, 可一次性制备出形状复杂构件, 减少了冶金或切削加工成本, 材料的利用率高, 该工艺尤其在制造难以成形的材料方面具有很大优势。

文中对粉末陶瓷模粉末冶金工艺进行了初步研究, 为其实际应用做了有益探索。陶瓷型壳制备是一个非常复杂的工艺, 陶瓷型壳质量的好坏将直接影响产品形状和性能能否达到设计要求, 也影响后续全致密化工艺的进程。在确定蜡模型腔尺寸时, 需要考虑型壳在致密化过程中, 金属粉末的体积将发生较大收缩, 不同方向的尺寸收缩率不同, 对于制备难以进行后续机加工且有一定尺寸精度的零件, 必须事先确定陶瓷壳在包套内放置方向, 并精确计算粉末成形收缩变形量, 设计好蜡模形状和尺寸, 增加合适余量, 才能保证粉末构件尺寸精度, 得到预期产品。

4 结论

- 1) 采用稀土氧化钇面层、硅溶胶铝矾土背层涂料工艺得到的陶瓷型具有非常好的强度, 可用于陶瓷型壳粉末冶金工艺, 得到的粉末构件表面光洁。
- 2) 陶瓷模粉末冶金工艺得到的构件尺寸收缩率在每个方向上不是均匀的, 与陶瓷型壳在包套内放置方向、包套放置方向都有关系。
- 3) 陶瓷模粉末冶金构件晶粒细小均匀、性能良好, 消除了内部的缺陷和孔隙, 其致密度达到 99.5%。
- 4) 陶瓷模粉末冶金构件的组织是由细小的魏氏体板条 α 相与相间 β 相、等轴 α 相所组成, 等轴 α 相分布不均匀, 主要分布在晶界上。
- 5) TC4 粉末会吸附空气中 O_2 气体, 造成粉末构件的氧含量上升。
- 6) 陶瓷模粉末冶金构件室温力学性能优于同成分铸件力学性能, 部分性能达到了锻件水平。

参考文献:

- [1] MOISEYEV V N. Titanium Alloys Russian Aircraft and Aerospace Applications[M]. Taylor & Francis Group, LLC, 2008: 147—153.
- [2] LEYENS C, PETERS M. Titanium and Titanium Alloys[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2003: 351—368.
- [3] 汤慧萍, 刘咏, 韦伟峰, 等. 添加稀土元素对粉末冶金

- Ti 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 244—249.
- TANG Hui-ping, LIU Yong, WEI Wei-feng, et al. Effect of Rare-earth Element Addition on Microstructure and Mechanical properties of P/M Titanium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 244—249.
- [4] HANSON A D, RUNKLE J C, WIDMER R, et al. Titanium Near Net Shapes From Elemental Powder Blends[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1990, 26(2): 157—164.
- [5] DUHL D N. Enhancement of Transverse Properties of Directionally Solidified Super Alloys: US Patent, No 37004335[P]. 1972-07-12.
- [6] ROBERTSON I M, SCHAFFER G B. Design of Titanium Alloy for Efficient Sintering to Low Porosity[J]. Powder Metallurgy, 2009, 52(4): 311—315.
- [7] 汤慧萍, 黄伯云, 刘咏, 等. 粉末冶金钛合金致密化研究的进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(9): 677—680.
- TANG Hui-ping, Huang Bo-yun, LIU Yong, et al. Progress in Research on Densification of Powder Metallurgy Titanium Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(9): 677—680.
- [8] VIJAY K, CHANDHOK. PITTSBURGH Pa. Assembly for Making a Mold: US, 3804575[P]. 1972-07-15.
- [9] MOLL J H, CHARLES F. Int J Powder Metall, 1990, 26(2): 149.
- [10] GREW A H, POTSCHKA J, WEIGLIN W. Horizons of Powder Metallurgy[M]. Verlagschmid GMBH, 1986: 75—78.
- [11] MOLL J H. Powder Metallurgy in Defense Technology[C]. Proceedings of the 1984 PöM in Defense Technology Seminar, Picatinny Arsenal, 1984: 45—68.
- [12] 黄伯云, 周科朝. 热等静压用陶瓷模的研制[J]. 粉末冶金技术, 1997(1): 23—25.
- HUANG Bo-yun, ZHOU Ke-zhao. Development of Ceramic Die for Thermal Isostatic Pressure[J]. Powder Metallurgy Technology, 1997(1): 23—25.
- [13] 周科朝, 黄伯云, 刘咏, 等. 热等静压用陶瓷模的烧结[J]. 粉末冶金技术, 1998(3): 187—191.
- ZHOU Ke-chao, HUANG Bo-yun, LIU Yong, et al. Sintering of Ceramic Die for Thermal Isostatic Pressure[J]. Powder Metallurgy Technology, 1998(3): 187—191.
- [14] 王高潮. 材料科学与工程导论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- WANG Gao-chao. Introduction to Materials Science and Engineering[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2006.