

文章编号:1673-9981(2017)01-0013-06

制备方法对 3D 打印用 Ti-6Al-4V 合金粉体特性的影响^{*}

毛新华,刘 辛,谢焕文,蔡一湘

广东省材料与加工研究所,国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心,广东 广州 510650

摘 要:以等离子旋转电极雾化法(PREP)、无坩埚电极感应熔化气体雾化法(EIGA)、等离子体火炬雾化法(PA)三种方法制备的 Ti-6Al-4V 粉末为原料,采用扫描电镜(SEM)、激光粒度分析仪(LPS)、X 射线衍射分析仪(XRD)等方法,对粉末的形貌、微观组织结构、粒度及分布及物相组成进行了表征分析,同时对制备方法对 3D 打印用 Ti-6Al-4V 合金粉末粉体特性的影响进行了研究. 研究表明:PREP 制备的粉末表面最为光洁,呈规则球形;EIGA 制备的粉末多呈近球形,表面粘附卫星球较多;PA 制备的粉末形貌为近规则球形,表面粘附少量小颗粒卫星球. 三种 Ti-6Al-4V 粉末的粒度均呈单峰正态分布,其中 EIGA 粉末粒度分布较宽,而 PREP 和 PA 两种粉末呈窄粒径分布. 三种粉末内部组织结构一致,主要由针状马氏体 α' 相构成.

关键词: Ti-6Al-4V 合金粉末;PREP;EIGA;PA;3D 打印

中图分类号: TG146

文献标识码: A

Ti-6Al-4V 合金具有密度小、比强度高、抗腐蚀性强、生物相容性突出等特点,在航空航天、生物医疗及汽车工业等领域中应用广泛^[1-4]. 由于 Ti-6Al-4V 具有低的热导率与弹性模量、鲜明的粘刀特性,导致采用常规加工方式难以成形,制造结构复杂制品的效率低、成本高,因此在很大程度上限制了其在上述领域中的应用^[5-6]. 3D 打印技术以激光或电子束为热源,具有加热温度高、成本低、数字化和智能化等特点,可制备出近成品形状的复杂部件,但其对 Ti-6Al-4V 粉末的性能提出了更高的要求,如粒度及粒度的合理分布、球形度高、杂质元素含量低,以及良好的粉末松装密度和流动性. 随着 3D 打印技术的不断发展,高品质微细球形 Ti-6Al-4V 粉末的需求不断扩大^[7-9].

目前,用于 3D 打印成形的微细 Ti-6Al-4V 合金粉末的制备方法主要有氢化脱氢法(HDH)、感应等离子体球化法(PS)、等离子旋转电极雾化法

(PREP)、无坩埚电极感应熔化气体雾化法(EIGA)和等离子体火炬雾化法(PA)等,相对来说后三种技术应用更为广泛^[10-12]. 制备方法的不一,使得粉末特性如球形度、纯度、流动性、粒度及分布亦存在差异. 粉末特性的差异会影响 3D 打印成形过程,并最终决定 3D 打印制件的致密度、表面粗糙度、硬度及拉伸强度等综合性能. 黄瑜等人^[10]对 HDH 和 GA 法制备的 Ti-6Al-4V 粉末形貌、内部结构、流动性及 3D 打印件外观质量及其内部气孔情况进行了研究,发现 HDH 法制备的粉末呈不规则状,内部存在气孔和海绵状缺陷,导致 3D 打印件内部易形成气孔. Ahasan 等人^[13]以 EIGA 和 PREP 法制备的 Ti-6Al-4V 粉末为原料,研究了粉末特性对制件性能的影响. 结果表明,球形度高、卫星球更少的 PREP 法制备的粉末相对沉积效率更高,制件表面粗糙度更低、层间孔隙更少、致密度更高. 然而,上述研究主要限于不同方法制备的 Ti-6Al-4V 粉末对 3D 打印成

收稿日期:2017-01-19

^{*} 基金项目:广东省前沿与关键技术创新专项(2015B010122004);广东省科学院科研平台环境与能力建设专项资金项目(2016GDASPT-0102);广东省自然科学基金-博士启动专项(2015A030310193).

作者简介:毛新华(1984-),男,湖南益阳人,硕士.

形过程及制件性能的影响,鲜有针对制备方法对合金粉末形貌、组织结构等特性的系统剖析. 本文以 PREP,EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 粉末为原料,研究了粉体制备方法对 3D 打印用合金粉末形貌、球形度、粒度分布、微观组织结构等粉体特性的影响.

1 实验部分

以 45 μm 以下的采用 PREP,EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 粉末为原料,其中 EIGA 和 PA 法制备的 Ti-6Al-4V 粉末分别外购于飞而康快速制造科技有限责任公司和加拿大 AP&C 公司,而 PREP 法制备的 Ti-6Al-4V 粉末则用湖南顶立科技有限公司生产的等离子旋转电极雾化装置制备,实验合金棒料直径为 75 mm,棒料转速为 18000 r/min.

用化学分析、钢研纳克 CS-2800 碳硫测定仪及 O-3000 氧氮测定仪等手段,检测合金粉末的化学成分及碳、硫、氧、氮等杂质元素含量. 利用斯科特容量计,测定粉末松装密度与振实密度. 使用 FT-102 霍尔流速计,测定粉末流动性能. 利用德国 Sympatec QICPIC 型高速动态粒度粒形分析仪,检测粉末球形度. 用 JEOLJXA-8100 型扫描电子显微镜,观察合金粉末表面形貌. 利用马尔文 Mastersizer 3000 激光粒度分析仪,测定合金粉末粒度及分布. 用 Rigaku D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射),对粉末物相结构进行分析. 利用 FEI Quanta200 型扫描电子显微镜观察粉末的横截面形貌与金相组织,金相腐蚀液为 HF 和 HNO_3 的混合酸,腐蚀时间为 10~15 s.

2 结果与讨论

2.1 Ti-6Al-4V 合金粉末成分

表 1 为 PREP,EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末的成分. 由表 1 可知:合金粉末实际成分与名义成分相当,三种粉末氧含量都小于 0.1%,其中 PREP 法合金粉末氧含量最低,其值为 0.046%;粉末中 C,N 和 S 等其它杂质元素含量都控制 0.015% 以下,这表明合金粉末可较好地满足增材制造成形技术对粉末成分的要求.

方法	元素含量 $w/\%$						
	Ti	Al	V	O	C	N	S
PREP	89.51	6.04	3.76	0.046	0.015	0.006	<0.001
EIGA	89.60	6.12	3.98	0.059	0.011	0.007	<0.001
PA	89.59	6.47	3.91	0.080	0.012	0.006	<0.001

2.2 Ti-6Al-4V 合金粉末形貌

图 1 为 PREP,EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末的表面形貌. 从图 1 可见:PREP 法制备的 TC4 粉末表面最为光洁,无卫星球,呈规则球形;EIGA 粉末形貌多呈近球形,表面粘附卫星球相对较多;PA 粉末形貌为近规则球形,表面粘附少量小颗粒卫星球. 另外,从图 1 还可见,EIGA 和 PA 两种方法制备的 Ti-6Al-4V 粉末单颗粒表面均为胞状结构,而 PREP 粉末因表面高度光洁,很难观察出其具体组织结构.

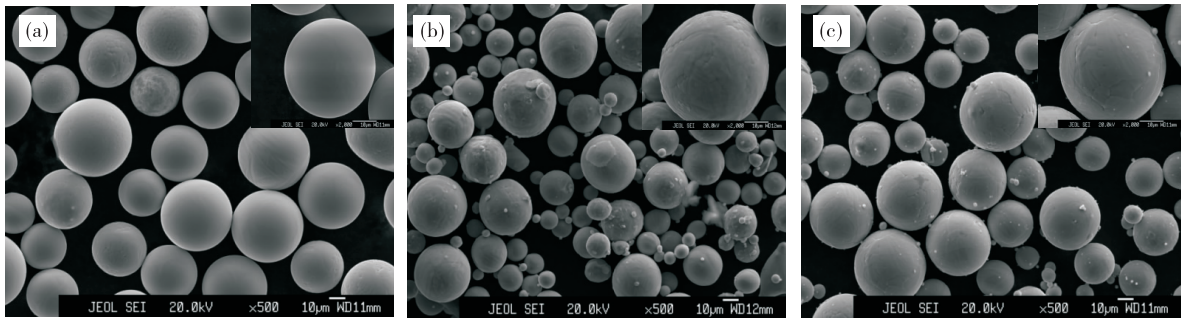


图 1 Ti-6Al-4V 合金粉末表面形貌
(a) PREP;(b) EIGA;(c) PA

Fig. 1 The surface morphology of Ti-6Al-4V alloy powder

图 2 为 PREP,EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末截面形貌.由图 2 可知,PREP 和 PA 粉末的截面形貌为规则或近规则圆形,无空心粉;而 EIGA 粉末的截面大部分为近圆形,且存在少量异形颗粒与空心粉.

图 1 和图 2 所示不同方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末形貌存在较为明显的差异,其根本原因是雾化机制不同.EIGA 法是利用高压冷态介质(惰性气流)直接将熔融金属液流破碎成小液滴并凝固成粉末^[14],制粉过程中会出现伞效应,导致粉末粒度分布较宽,且会发生小颗粒粘附现象,故卫星球较多,导致异形颗粒的概率增大,粉末流动性能较差.相对

于 EIGA 法,PREP 法不以高速惰性气流直接分散金属液流进行雾化,而是将 Ti-6Al-4V 合金制成自耗电电极,采用等离子电弧将高速旋转的自耗电电极棒料熔化并使其在巨大离心力的作用下沿径向破碎、球化并最终凝固得到粉末^[15].因此,该法可避免 EIGA 法中出现的伞效应,故其粉末形貌为规则球形、流动性高.而 PA 法摒弃了冷态雾化介质的使用而采用热等离子体作为雾化介质,因此具有足够长的冷却时间已保证颗粒充分球化,避免熔融颗粒因快冷形成不规则状,形貌呈近规则球形^[16].但该法原理还是属于二流雾化范畴,不可避免地存在伞效应,故粉末表面会粘附少量卫星球.

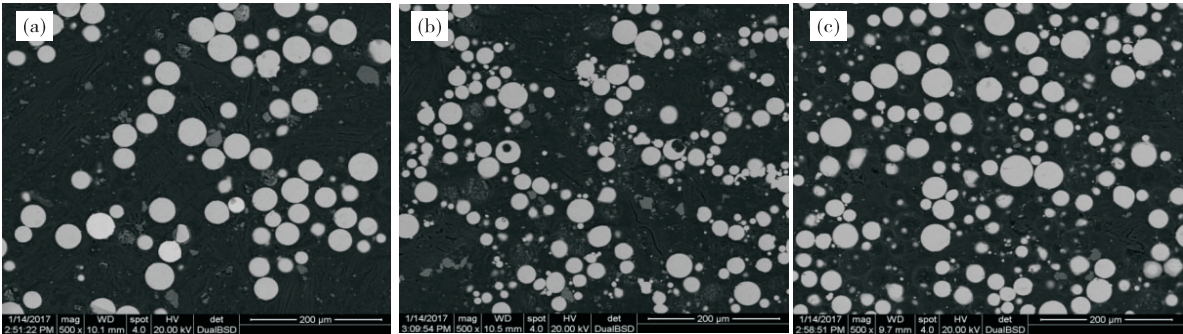


图 2 Ti-6Al-4V 合金粉末横截面形貌

Fig.2 The cross-sectional morphology of Ti-6Al-4V alloy powder

(a) PREP;(b) EIGA;(c) PA

2.3 Ti-6Al-4V 合金粉末物理性能

表 2 列出 PREP,EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末振实密度、松装密度、流动性能及球形度等物理特性.由表 2 可知,PREP 粉末松装密度、振实密度最大,分别为 2.70 g/cm³ 和 3.25 g/cm³,PA 粉末次之,而 EIGA 粉末最低.由表 2 还可知,三种粉末的流动性能、球形度与松装密度、振实密度的差异相似,PREP 粉末流动性能、球形度最佳,PA 粉末次之,而 EIGA 粉末较差.这是

因为粉末的松装或振实密度、流动性很大程度上决定于粉末形貌.一般情况下,粉末球形度越高,其流动性越好,越利于 3D 打印成形过程中铺粉或送粉的顺利进行.相反球形度较低的粉末,流动性差,导致铺粉或送粉不均匀,最终影响成形件的成形质量. PREP 法制备的 Ti-6Al-4V 粉末粉末表面光洁,无卫星球,呈规则球形(见图 1(a)),故其流动性能最佳,粉末松装密度、振实密度最大.而 EIGA 粉末形貌多呈近球形,表面粘附卫星球较多(见图 1(b)),流动性能较差,故其松装密度、振实密度较低.

表 2 Ti-6Al-4V 合金粉末的物理特性

Table 2 The physical properties of Ti-6Al-4V alloy powder

工艺	松装密度/(g·cm ⁻³)	振实密度/(g·cm ⁻³)	流动性/s	球形度/%
PREP	2.70	3.25	<30	99.5
EIGA	2.16	2.76	>45	91.1
PA	2.53	3.09	<35	95.6

2.4 Ti-6Al-4V 合金粉末粒度及分布

图 3 为力数据,PREP,EIGA 和 PA 三种方法制备的

Ti-6Al-4V 合金粉末粒度及分布曲线.从图 3 可见,三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末粒度皆为单峰

正态分布,其中 PREP 和 PA 两种等离子法制备的粉末粒度分布较窄,其 $D_{10} \sim D_{90}$ 分别为 $18.5 \sim 41.8 \mu\text{m}$ 和 $20.7 \sim 45.4 \mu\text{m}$,而 EIGA 粉末粒度相对分布较宽,主要分布于 $0 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间,其 $D_{10} \sim D_{90}$ 为 $15.47 \sim 48.5 \mu\text{m}$. 与图 1 和图 2 所示相似,不同方法制备的粉末粒度及分布是有差异的,这也是由雾化机制的不一导致的. PREP 法不以气体介质直接分散金属熔融液,制粉过程无伞效应,故其粉末粒度分布最窄;EIGA 法属于典型的二流雾化,伞效应显著,导致粉末粒度分布较宽;而 PA 法虽然其本质还是二流雾化,不可避免地存在伞效应,但其影响较小,故粉末粒度分布较 EIGA 法窄.

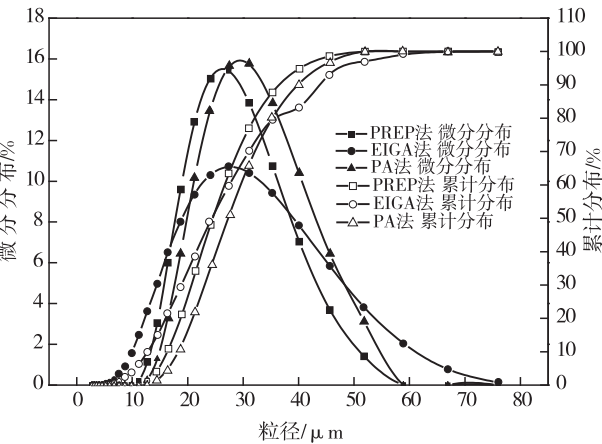


图 3 Ti-6Al-4V 合金粉末粒度及分布

Fig. 3 The particle size and distribution of Ti-6Al-4V alloy powder

2.5 Ti-6Al-4V 合金粉末相结构

图 4 为 PREP, EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末 X 射线衍射图. 从图 4 可见,三种粉末中相结构主要为 HCP-Ti 相. 与 PDF 标准卡片比较发现,三种合金粉末衍射峰向高位角发生偏

移,这表明粉末中 Al 和 V 元素固溶于 HCP-Ti 相中,使其晶格发生了畸变. 而 Al 及 V 元素原子半径分别为 0.143 nm 和 0.135 nm ,皆小于 Ti 元素原子半径(0.145 nm),故其畸变表现为晶格收缩,造成衍射峰向高位角偏移. 就 Ti-6Al-4V 合金来说, HCP-Ti 相最大可能为 HCP- α' 马氏体相或 HCP- α 相. 而 HCP- α' 与 HCP- α 两相间仅存在 C-轴方向长度上 0.1% 的微小差异,很难通过 XRD 衍射分析加以区分^[17]. 但 HCP- α 为稳定相,而图中三种 Ti-6Al-4V 合金粉末在制备过程中熔融合金液经破碎、球化并最终凝固得到球形颗粒,时间非常短,粉末为非稳定态,故其相结构主要为 HCP- α' 相.

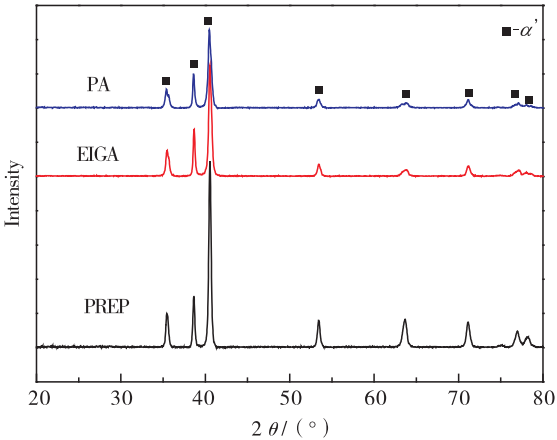


图 4 Ti-6Al-4V 合金粉末 X 射线衍射图

Fig. 4 The XRD patterns of Ti-6Al-4V alloy powder

图 5 为 PREP, EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末的金相组织. 由图 5 可见,三种不同方法制备的合金粉末截面组织结构一致,主要由排列较为细密、交错的针状马氏体 α' 相组成. 一个颗粒内部存在 $2 \sim 3$ 个不同位向的针状马氏体组列. 其原因是凝固后的粉末中高温 β 相快速向针状马氏体相发生转变.

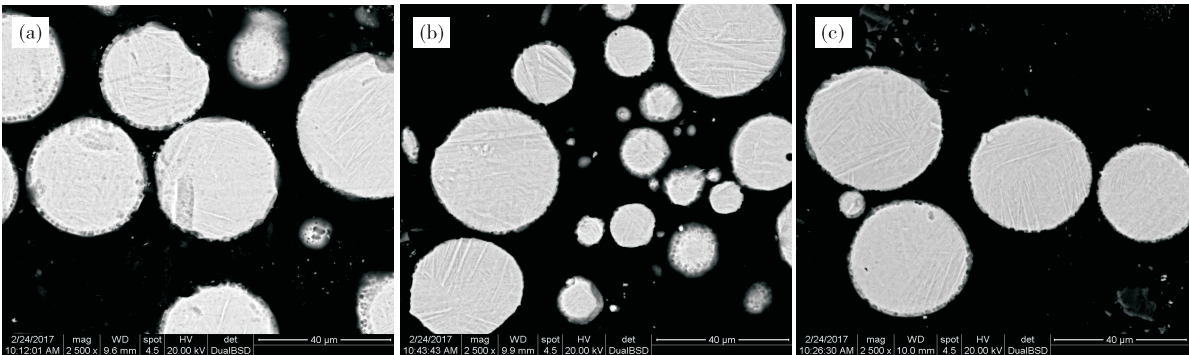


图 5 Ti-6Al-4V 合金粉末金相

Fig. 5 The microstructure of Ti-6Al-4V alloy powder

(a) PREP; (b) EIGA; (c) PA

3 结 论

(1)由于雾化机制的不一,不同的方法制备的粉末形貌、流动性等特性存在较为明显的差异. PREP 法制备的 Ti-6Al-4V 粉末表面最为光洁,无卫星球,呈规则球形,流动性好. EIGA 粉末多呈近球形,表面粘附卫星球较多,流动性较差. 而 PA 粉末形貌为近规则球形,表面粘附少量小颗粒卫星球,流动性较佳.

(2)PREP, EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末粒度都呈单峰正态分布,但因为雾化方式或雾化介质的不同,三种方法制备的合金粉末粒度分布不一. EIGA 法受伞效应影响显著,粉末粒度分布较宽,而 PREP 和 PA 两种粉末粒度分布相对较窄.

(3)PREP, EIGA 和 PA 三种方法制备的 Ti-6Al-4V 合金粉末内部组织一致,主要由排列较为细密、交错的针状马氏体 α' 相组成.

参考文献:

- [1] ARCELLA F G, FROES F H. Producing titanium aerospace components from powder using laser forming [J]. JOM, 2000, 52(5): 28-30.
- [2] 喻岚, 李益民, 邓中勇, 等. 采用氢化钛粉制备 Ti-6Al-4V 合金 [J]. 金属材料与冶金工程, 2004, 32(5): 17-19.
- [3] MOXSON V S, FROES F H. Fabricating sports equipment components via powder metallurgy[J]. JOM, 2001, 53(4): 39-41.
- [4] LEYENS C, PETERS M, CHEN Zhenhua. Titanium and titanium alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 17-18.
- [5] HEINL P, MULLER L, KORNER C, et al. Cellular Ti-6Al-4V structures with interconnected macro porosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting [J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(5): 1536-1537.
- [6] WEIL K S, NYBERG E, SIMMONS K. A new binder for powder injection molding titanium and other reactive

metals[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 176(1): 205-209.

- [7] KARLSSON J, SNIS A, ENGQVIST H, et al. Characterization and comparison of materials produced by electron beam melting of two different Ti-6Al-4V powder fractions[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(12): 2109-2118.
- [8] SPIERINGS A B, HERRES N, LEVY G. Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts [J]. Rapid Prototyping Journal, 2011, 17(3): 195-202.
- [9] TANG H P, QIAN M, LIU N, et al. Effect of powder reuse times on additive manufacturing of Ti-6Al-4V by selective electron beam melting[J]. JOM, 2015, 67(3): 555-563.
- [10] 黄瑜, 汤慧萍, 陈静, 等. 不同形貌钛及钛合金粉末激光快速成形的研究 [J]. 应用激光, 2015, 25(2): 81-84.
- [11] 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.
- [12] HEDGER H J, HALL A R. Preliminary observations on the use of the induction-coupled plasma torch for the preparation of spherical powder[J]. Powder Metallurgy, 1961(8):65-72.
- [13] 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 and Engineering A, 2011, 528(25):7648-7657.
- [14] 刘学晖, 徐广. 惰性气体雾化法制取钛及钛合金粉末 [J]. 粉末冶金工业, 2000, 10(3): 18-22.
- [15] 张莹, 李世魁. 用等离子旋转电极法制取镍基高温合金粉末 [J]. 粉末冶金工业, 1998, 6: 17-22.
- [16] TSANTRIZOS P G, ALLAIRE F C O, ENTEZARIAN M. Method of production of metal and ceramic powders by plasma atomization: US, US5707419A [P]. 1998-01-13.
- [17] BIRT A M, CHAMPAGNE V K, SISSON R D, et al. Microstructural analysis of Ti-6Al-4V powder for cold gas dynamic spray applications[J]. Advanced Powder Technology, 2015, 26(5): 1335-1347.

Effects of preparation methods on the properties of Ti-6Al-4V alloys powders for 3D printing

MAO Xinhua, LIU Xin, XIE Huanwen, CAI Yixiang

Guangdong Institute of Materials and Processing, National Engineering Research Center of Powder Metallurgy of Titanium & Rare metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: This article used three types of Ti-6Al-4V alloy powders which produced by Plasma rotating electrode processing, no crucible induction melting electrode gas atomization method and plasma torch atomization, as the raw material. The morphology, microstructure, particle size and distribution, and phase composition of Ti-6Al-4V alloy powders were analyzed by scanning electron microscope (SEM), laser particle size analyzer (LPS), X-ray diffraction (XRD). Meanwhile the effects of preparation methods on the properties of Ti-6Al-4V alloy powders for 3D printing were investigated. The results indicate that the PREP powders has an smooth surface and standard spherical morphology. The EIGA powders has an approximately spherical morphology and generally rough surface, with lots of satellite particles. And the PA powder is nearly standard spherical and with little satellite particles. Three kinds of powder size distribution are unimodal normal distribution. And the EIGA powder size distribution wider than PREP and PA powder. In addition, the microstructure of the three kinds of powder are mainly composed of acicular martensite α' phase.

Key words: Ti-6Al-4V alloys powder; PREP; EIGA; PA; 3D printing