

TC4 钛合金粉末在 SLM 工艺中的循环老化行为

王 维¹, 柳宝元¹, 李长富¹, 李晓丹²

(1. 沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136)

(2. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁 沈阳 110136)

摘 要: 研究了 TC4 钛合金粉末颗粒形貌、粒度分布、流动性以及选区激光熔化(SLM)成形试样的孔隙率、显微硬度等在循环利用过程中的变化规律, 并对一系列性能改变的机理进行分析。结果表明: 随循环次数增加, 粉末颗粒形貌整体仍保持球形, 表面光滑度提高; 循环 14 次后观察不到卫星颗粒; 粒度分布经历了集中-分散-集中的变化; 多次循环利用后粉末的流动性显著提高; 通过对粉末宏、微观形貌的分析可知, 上述性能变化趋势均与粉末中细小粉粒和卫星颗粒逐渐减少有关。成形试样孔隙率随循环利用次数增加先增大后减小; 显微硬度不受 TC4 粉末循环利用次数影响。

关键词: 选区激光熔化; TC4 粉末; 循环利用; 性能

中图分类号: TF122

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0279-07

选区激光熔化(selective laser melting, SLM)工艺制备的金属件质量不仅与激光功率、粉层厚度、扫描速度及方向等参数密切相关^[1-3], 还受到原料粉末性能指标的影响, 例如, 粉末的颗粒形貌、流动性和粒度分布等都直接影响着制件的道次间熔合不良、孔洞等缺陷数量和大小。SLM 所用金属粉末不仅要具备极高的化学纯净度, 还要满足高的球形度、良好的流动性等工艺性能要求^[4], 诸多严苛的要求造成 SLM 用金属粉末的生产成本一直居高不下, 尤其是针对具有高熔点、高熔融态活性的 TC4 钛合金粉末而言, 生产成本更高^[5]。

针对增材制造领域使用的金属粉末, 各国学者正通过研究其微、宏观的多项性能指标以期实现规范化。例如美国 ASTM 公布了一系列的指导标准, 其中 ASTM F3049-14 标准^[6]规范了粉末的振实密度、松装密度以及粒度分布等特性。国内外学者还针对粉末特性对 SLM 工艺的影响进行了研究, 如 Aboulkhair 等^[7]对形貌、成分、粒度分布、流动性以及松装密度不同的两种 AlSi10Mg 粉末进行了实验研究, 系统分析了粉末性能对 SLM 工艺的熔覆层、熔凝行为以及成形件孔隙率的影响; 杨启云等^[8]依据对 4 种 Inconel625 粉末性能及其成形件组织和拉伸性能的测定, 指出了适用于 SLM 用 Inconel625 粉末的性能特征。上述研究结果表明, 成形件质量受粉末相关指标影响明显, 但上述标准及研究只针对于初次使用的金属粉末展开, 在

实际生产条件下, 为提高粉末利用率, 通常会对粉末进行筛分和干燥后再次利用, 然而, 在成形工艺过程及回收过程中, 粉末的各项指标(如化学成分、表面状态、粒度分布等)均会发生改变, 影响后续的金属件制备质量。为保证 SLM 制件质量, 同时提高粉末利用率、控制回收粉末质量、降低生产成本, 必须对 SLM 用粉末性能在循环利用过程中变化及其机理开展细致深入的研究。

目前, 国内外学者对 SLM 研究主要集中在设备结构改良和成形工艺优化上^[9-11], 针对粉末回收再利用的研究尚未广泛开展, 仅有少部分学者进行了相关的研究工作。V. Seyda 等^[12]研究了激光熔化工艺中 TC4 粉末的老化过程并指出, 循环利用次数对粉末颗粒形貌、松装密度、粒度分布以及流动性具有显著的影响; L. C. Ardila 等^[13]研究了 SLM 工艺中 IN718 合金粉末重复使用次数对粉末、成形件质量及力学性能的影响, 总结了 IN718 合金粉末颗粒形貌、粒度分布、元素组成以及其成形件质量和力学性能随循环利用次数增加的变化规律; H. P. Tang 等^[14]研究了重复使用次数对选区电子束熔化(selective electron beam melting, SEBM)工艺用 TC4 粉末的影响, 着重研究了粉末中 O、Al、V 含量、粉末颗粒形貌、粒度分布、流动性及其成形件拉伸性能随循环次数增加的变化趋势。鉴于粉末材料种类和成形工艺的不同, 本实验研究了 SLM 成形工艺下 TC4 钛合金粉末在循环利用过程中的系列变化,

收稿日期: 2018-01-20

基金项目: 辽宁省自然科学基金联合开放基金(2015022002)

作者简介: 王 维, 男, 1957 年生, 博士, 教授, 沈阳航空航天大学航空制造工艺数字化国防重点实验室, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89723852, E-mail: Wangw1116@sau.edu.cn

分析粉末多项工艺性能指标（颗粒形貌、粒度分布、流动性等）以及成形试样的孔隙率、显微硬度在循环利用过程中的变化规律，并对形成机理进行分析，以期为 SLM 用金属粉末回收再利用过程中的质量控制提供必要数据和理论支持。

1 实验

选用气雾化法制备的高纯度 TC4 粉末，在 EOS-M290 选区激光熔化制造系统中进行粉末循环利用实验。初始粉末质量为 10 kg，在每个循环中，采用统一的制备工艺参数，制作相同数目的拉伸、冲击、疲劳等力学性能测试样品，每循环消耗粉末质量约为 2.5 kg，在样品制备完成后，对粉末进行清理回收，经 75 目粉筛进行筛分，取 200 g 粉末样品用于粉末性能检测，之后将回收粉补充新粉至 10 kg，并充分混合均匀，密闭保存。在开始下一循环的制备过程之前，须将混合好的回收粉末置于真空干燥箱中干燥 12 h 以上，以去除混入的水气。循环过程共进行 14 次，初始状态粉末命名为“0 次粉”，完成第 1 次循环利用的粉末命名为“1 次粉”，依此类推，共计获得 15 组粉末样品。

使用 ME204E 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司，感量 0.1 mg)精确称量 TC4 粉末质量；利用 MASTERSIZER 2000(英国马尔文公司)激光粒度分析仪测量粒度分布；采用 HYL-1001 型多功能粉体物理特性测试仪(丹东市皓宇科技有限公司)测定 TC4 粉末的流动性；在 ZEISS Ultra 扫描电镜下分析 TC4 粉末颗粒表面形貌；采用 HVS-1000A 型数显显微硬度计(烟台华银试验仪器有限公司)测定成形试样硬度。

2 实验结果

2.1 粒度分布

TC4 粉末粒度分布通过激光粒度分析仪测量，结果如图 1 所示。循环利用 1 次粉末的粒度分布与 0 次粉的粒度分布基本相同，因此，图 1 中并未给出 0 次粉粒度分布图。粉末粒度分布在循环利用 5 次后出现明显变化，与 1 次粉相比，其粒度分布更为分散。循环至 9 次，粉末粒度分布并未产生显著的变化，分布趋势基本与循环 5 次的粉末相同，但出现了轻微粒度集中。当循环利用次数增加至 14 次后，粉末的粒度分布产生了明显的集中趋势，粉末粒度集中在 40~100 μm 。

2.2 粉末颗粒表面形貌

图 2 为不同循环次数下 TC4 粉末颗粒表面形貌的 SEM 图像。0 次的 TC4 合金粉末颗粒形貌如图 2a、2b 所示，大部分为球形颗粒，只有极少量的形状不规则

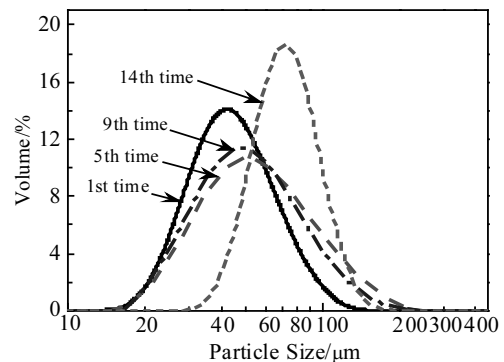


图 1 不同循环利用次数的 TC4 粉末粒度分布

Fig.1 Variation of TC4 powder particle size distribution with recycle times increasing

粉末颗粒，多数颗粒表面粘附有细小的卫星颗粒，且少部分粉末颗粒表面还具有晶界特征。TC4 合金 1 次粉的颗粒形貌(图 2c、2d)整体与 0 次粉相同，但在 1 次粉颗粒表面并未观察到晶界特征。图 2e、2f 为 TC4 合金 5 次粉颗粒形貌，可以看到粉末颗粒之间出现了严重的粘附现象，粒度较小的粉末颗粒大部分呈团聚状态，图 2f 中出现了波纹状特征的粉末颗粒，表明粉末颗粒间出现了重熔粘附的现象。TC4 粉末循环利用 9 次后形状不规则的粉末颗粒增多(图 2g、2h)，粉末颗粒间严重的粘附现象减轻，且表面卫星颗粒减少。当循环利用 14 次后，TC4 粉末形状不规则的颗粒几乎消失，整体表现为光滑圆整的球形粉末颗粒(图 2i、2j)，并且粉末颗粒间粘附团聚现象与颗粒表面粘附的卫星颗粒消失不见，高倍下(图 1j)粉末颗粒表面含有狭长的细纹，表明 14 次粉的颗粒表面并不是完全光滑。卫星颗粒在粉末循环利用 9 次后仍可观察到(图 2i、2j)，在循环 14 次后卫星颗粒不论是在低倍图像还是在高倍图像下均观察不到。

2.3 流动性

依据美国 ASTM D6393-14 标准^[15]中给出的卡尔指数法测定不同循环次数下粉末流动性，结果如图 3 所示。通过图 3 可知，随循环利用次数增加，粉末流动性指数呈现出明显的升高趋势。与 0 次粉相比，粉末循环利用 1 次后，流动性就出现了明显的提高，5 次至 9 次之间粉末流动性并未出现明显变化，循环 14 次后粉末流动性再次出现了显著的提升。

2.4 孔隙率

本根据美国 ASTM B962-17 标准中^[16]给出的阿基米德排水法测量不同循环次数粉末在 SLM 成形机

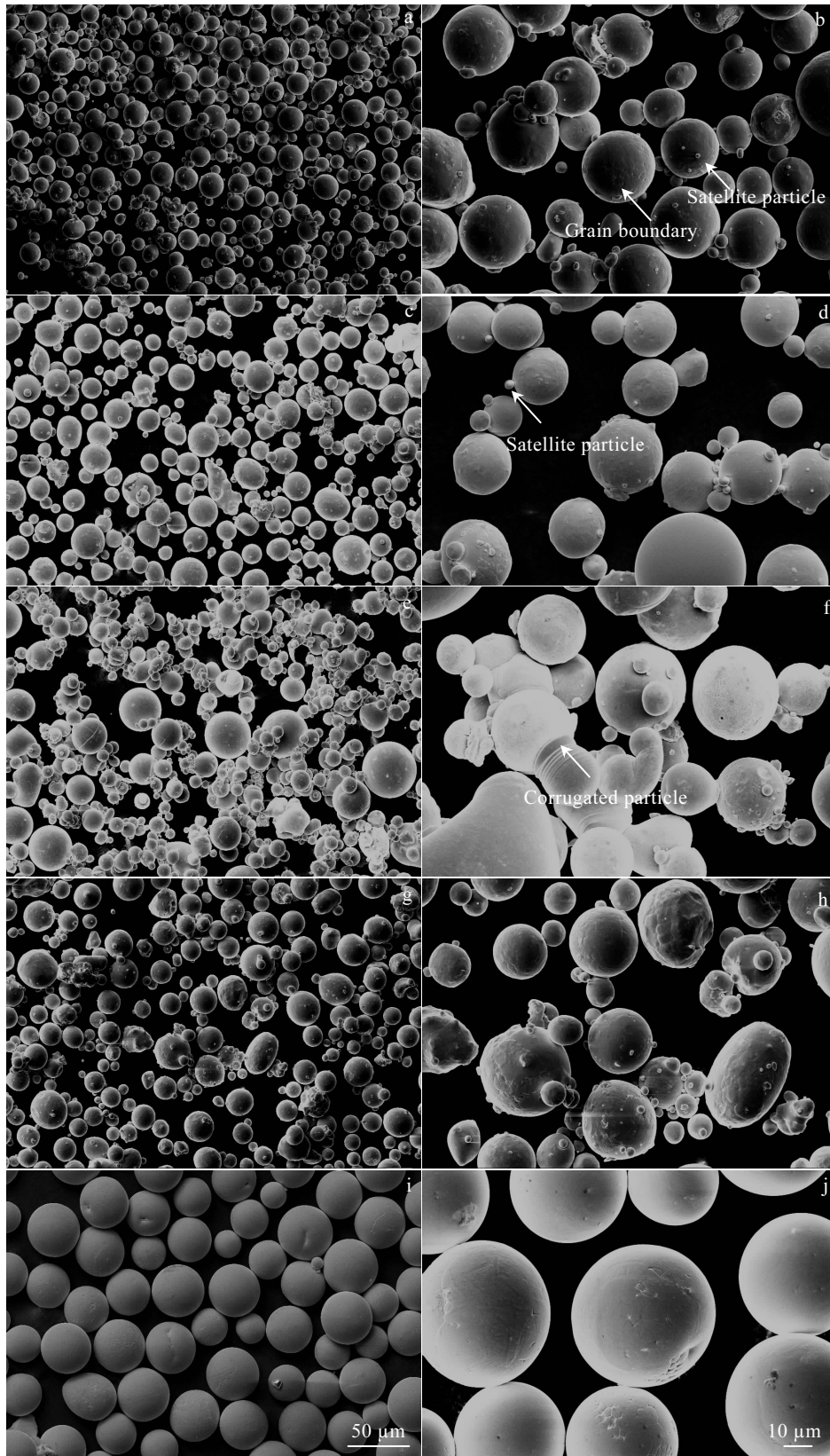


图 2 不同循环利用次数 TC4 粉末颗粒表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of TC 4 powder under different recycle times: (a, b) 0 time, (c, d) 1 time, (e, f) 5 times, (g, h) 9 times and (I, j) 14 times

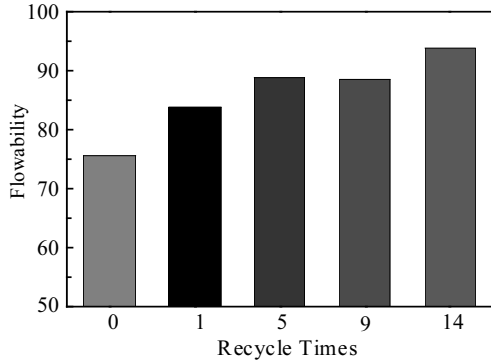


图 3 不同循环次数下 TC4 粉末流动性指数

Fig.3 Flowability index of TC4 powder with different recycle times

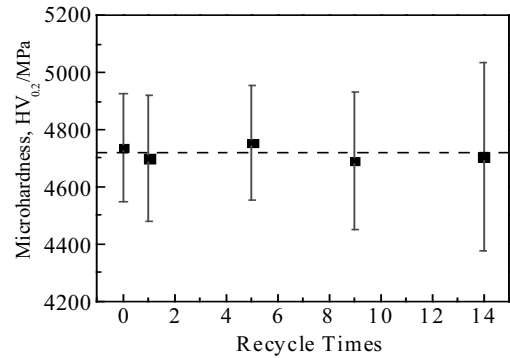


图 4 不同循环次数粉末制备的成形试样硬度

Fig.4 Microhardness of forming samples made from powders with different recycle times

下制作金相试样的密度，并根据公式(1)计算试样的孔隙率，

$$\theta = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t} \right) \times 100\%$$

式中， θ 为孔隙率， ρ_b 为试样密度， ρ_t 为理论密度，结果见表 1。通过表 1 数据可知，随粉末循环利用次数增加，成形试样的孔隙率呈现出先增大后减小的趋势。与 0 次粉成形试样相比，1 次粉试样的孔隙率并未产生明显变化。当粉末循环利用 5 次后，其成形试样的孔隙率相比 0 次粉试样产生了显著的增长，增加到 2.4%。9 次粉制作的成形试样孔隙率与 5 次粉成形试样相近，无明显变化，而当粉末循环至 14 次时，成形试样的孔隙率出现了轻微的下降。

2.5 硬度

由不同循环次数粉末制备的成形试样硬度通过数显微硬度计测定，每个成形试样取 8 个点测量，取平均值，结果如图 4 所示。图中虚线为整体平均值，黑点为每组的平均硬度，短红线为每组的偏差。由图 4 可知，成形试样的显微硬度随粉末循环利用次数增加，并未产生明显变化，整体上在平均值 4717 MPa

表 1 不同循环次数粉末制备的成形试样孔隙率

Table 1 Porosity of forming samples made from powders with different recycle times

Recycle times	Density/g·cm ⁻³	Porosity/%
0	4.48	0.7
1	4.47	0.9
5	4.40	2.4
9	4.39	2.7
14	4.41	2.2

上下浮动，低循环次数下成形试样的硬度与高循环次数下相差同样不明显。

3 分析与讨论

3.1 循环利用次数对粉末粒度分布的影响

由图 1 可知，随循环次数增加，TC4 粉末粒度分布经历了集中-分散-集中的变化过程，不同于文献[14]关于粉末粒度分布越来越集中的结论。这可能是因为 SLM 工艺与 SEBM 工艺存在差别。在循环过程中，SLM 工艺下的 TC4 粉末出现了较多的粉末粘结现象(图 2e、2f)，即粒度小的粉末颗粒与粒度大的颗粒粘结形成粒度更大的团聚颗粒，导致粒度小的粉末含量减少，粒度大的粉末含量增加，因而粉末粒度分布变得分散。图 5 中 5 次粉与 1 次粉的粒度累积相比，20~40 μm 粉末比例减少，而粒度大于 80 μm 的粉末比例增加，从而证实了粒度小的粉末颗粒与粒度大的粉末颗粒在循环过程中相粘结，使得粉末粒度分布变得分散。粉末循环利用 14 次后，TC4 粉末的粒度分布重新变得集中，并且集中程度高于 1 次粉。这是因为粉末颗粒在连续的循环利用过程中，不断受到刮粉板作用，粘结的粉末颗粒在刮粉板的作用下分开，而分开后粒度小的粉末颗粒在多次激光作用下与粒度大的粉末颗粒相融合，形成新的粒度更大的粉末颗粒，随着循环利用次数增加，粒度大的粉末颗粒增多，即粉末颗粒整体粗化变大。图 5 中 1 次粉粒度在 20~40 μm 粉末颗粒含量从 46.37%减少至 14 次粉的 2.68%，而 60~80 μm 粉末颗粒的含量则从 11.45%增加至 37.04%，此外，图 2f 中的波纹状颗粒表明粉末颗粒之间存在相互熔合现象，都进一步证实了粉末粒度分布重新变得集中是由于颗粒间相熔粗化，粒度大的粉末含量增加，粒度小的粉末含量减少。

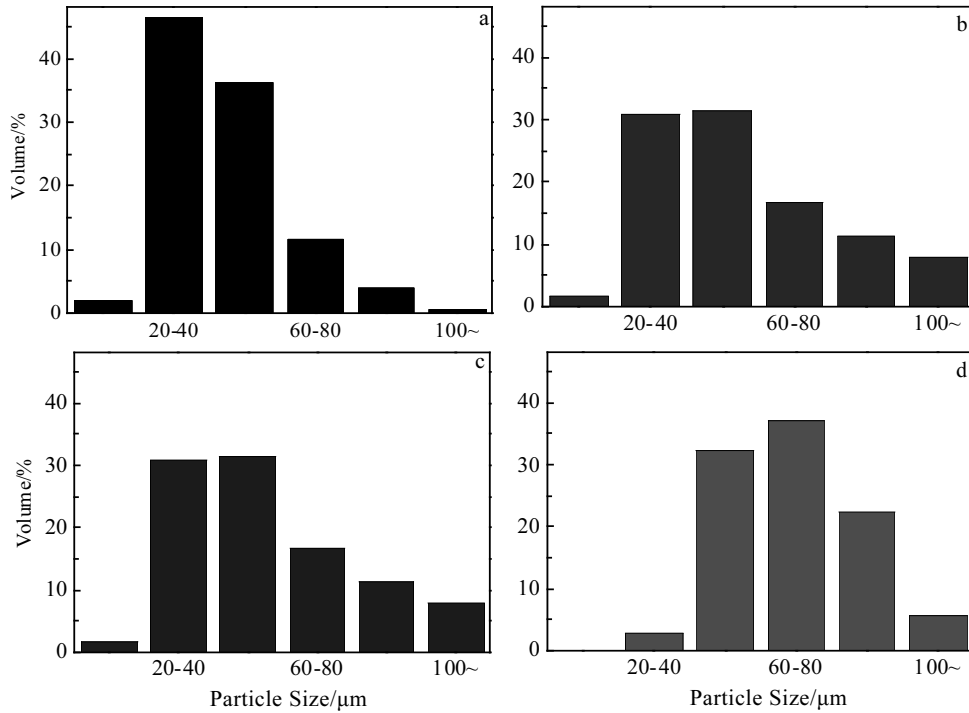


图 5 不同循环利用次数下粉末粒度累积

Fig.5 Cumulative volume of particle size with different recycle times: (a) 1 time, (b) 5 times, (c) 9 times, and (d) 14 times

3.2 循环利用次数对粉末颗粒形貌的影响

粉末颗粒形貌随循环利用次数增加会呈现出图 2 中所示变化趋势, 主要是由激光热量和刮粉板的反复作用造成的。但与 H. P. Tang 等^[14]指出 SEBM 工艺中粉末颗粒形状越来越不规则、表面越来越粗糙不同的是, 本研究发现 TC4 粉末颗粒形貌仅在较低循环次数下(0~9 次)呈现出与文献[14]相同变化趋势, 高循环次数下(10~14 次)粉末颗粒形状重新变得规则, 且表面比 0 次粉更光滑。这是因为采用的 SEBM 工艺的工作环境是真空状态且温度保持在 550 °C 以上, 随循环利用次数增加, 热作用会使颗粒的表面粗化, 刮粉板推动粉末时, 造成颗粒间的挤压和摩擦, 高温状态下钛合金颗粒机械强度降低, 表面已相对软化, 挤压和摩擦造成颗粒表面磨损和球形度下降, 随循环次数增加, 颗粒形状越来越不规则, 表面越来越粗糙; 而本研究采用的 SLM 工艺是在室温的 Ar 气保护条件下, 仅有激光的输入热量, 在较低循环次数下粉末颗粒则会出现颗粒变形以及粘附现象。当粉末循环至高次数时, 由于多次长时间受激光热量和刮粉板共同作用, 原本粘附团聚颗粒分开或重熔形成新的粒度更大的粉末颗粒, 颗粒表面则由于卫星颗粒消失以及被熔化后液态金属包覆而变得比初始粉末更光滑。

3.3 循环利用次数对粉末流动性的影响

图 3 所示 TC4 粉末流动性指数随循环利用次数增加呈现出增长的趋势, 即粉末流动性随循环利用次数增加而提高, 与 V. Seyda 等^[12]和 H. P. Tang 等^[14]结论相同。其原因主要有两方面, 一方面是粉末表面卫星颗粒和粉末表面吸附水分的减少; 另一方面是粉末颗粒粗化及颗粒间粘附的减少。由于本研究在实验前对实验用粉末均进行了干燥处理, 因此水分对 SLM 用 TC4 粉末流动性并无影响。图 2 的粉末颗粒形貌表明, 随循环利用次数增加, 粉末颗粒表面越来越光滑, 不同于 H. P. Tang 等发现的粉末颗粒表面越来越粗糙的现象, 因而颗粒表面越来越光滑是 SLM 用 TC4 粉末流动性随循环利用次数增加而升高的原因之一。此外, H. P. Tang 等指出粉末颗粒形状随循环利用次数增加变得越来越不规则, 而本研究发现粉末颗粒形状越来越规则, 并且粉末粒度越来越集中, 整体粒度趋于统一, 这些变化均促使了粉末流动性的提高。

3.4 循环利用次数对成形试样孔隙率的影响

由表 1 数据可知, 成形试样孔隙率随粉末循环利用次数增加出现了先增大后减小的变化, 而 L. C. Ardila 等^[13]在研究中发现 IN718 合金粉末在循环利用过程中制作的成形试样孔隙率并无明显变化, 这可能与粉末颗粒

形貌及粒度分布的变化有关。L. C. Ardila 等指出 IN718 合金粉末在多次循环利用后，其粉末颗粒形貌和粒度分布均未发生显著改变，本实验则在研究中发现 TC4 合金粉末颗粒形貌及粒度分布在循环过程中均产生明显改变，与其成形试样孔隙率的变化趋势相吻合。由图 2e、2f 及图 5 可知，TC4 合金粉末在循环利用 5 次后，粉末颗粒之间粘附严重，大颗粒含量明显增加，细小粉末颗粒含量减少，粉末颗粒粘附、粒度不均一会造成铺粉不均匀，从而增加了气孔的生成机率，所以 5 次粉成形试样的孔隙率相比 0 次粉出现了增加；由于 9 次粉的颗粒形貌、粒度分布与 5 次粉无明显差别，其成形试样孔隙率因而并未出现大的变化；当粉末循环至 14 次时，粉末颗粒间的粘附消失，粒度分布相比 5 次粉更集中，因此 14 次粉成形试样的孔隙率出现轻微的下降。由图 6 不同循环次数下成形试样中金相气孔。同样可观察到，5 次粉、9 次粉成形试样(图 6b、6c)的气孔较多，且尺寸

较大，1 次、14 次试样(图 6a、6d)的金相试样中气孔较少。因此，在激光功率、扫描速度及路径等工艺参数相同的条件下，粉末原料的颗粒形貌、粒度分布等参数决定了 SLM 成形试样的孔隙率。

此外，在 5 次成形试样的金相组织中观察到夹粉的气孔形貌，如图 7b 所示。其形成机理如图 7a 所示。由图 2e、2f 可知，5 次粉中存在严重的粘附现象，粘附颗粒之间存在较大的空隙，且空隙间存在微小的粉末颗粒。当激光照射到粉末颗粒上时，激光热量主要被大的粉末颗粒吸收(图 7a 放大部分)，因此处于空隙间的微小粉末颗粒吸收的热量较少，未完全熔化，同时由于成形仓内实时充满保护性气体，粘附粉末颗粒空隙间的气体在激光的快速扫描下未能及时逸出，连同未完全熔化的微小颗粒被液态金属包覆，快速冷却后形成夹粉的气孔形貌。

3.5 循环利用次数对成形试样硬度的影响

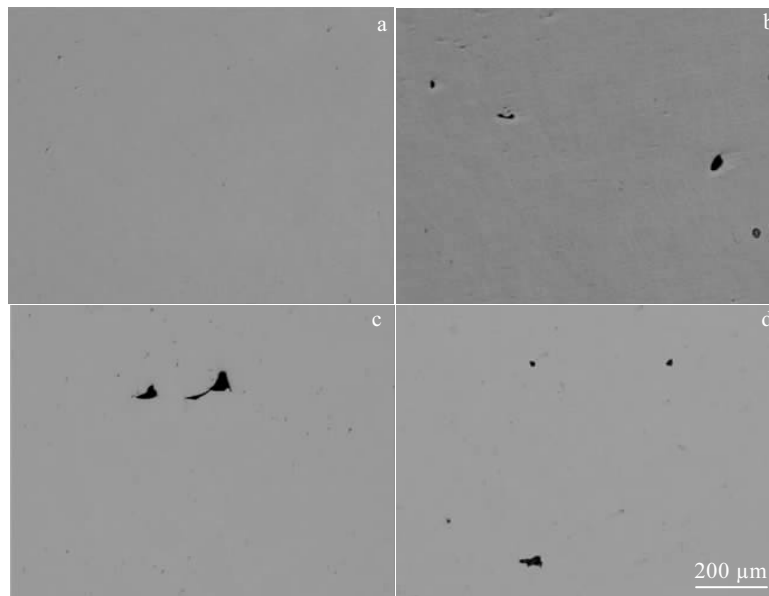


图 6 不同循环次数下的金相试样气孔

Fig.6 Pores of the forming OM samples with different recycle times: (a) 1 time, (b) 5 times, (c) 9 times, and (d) 14 times

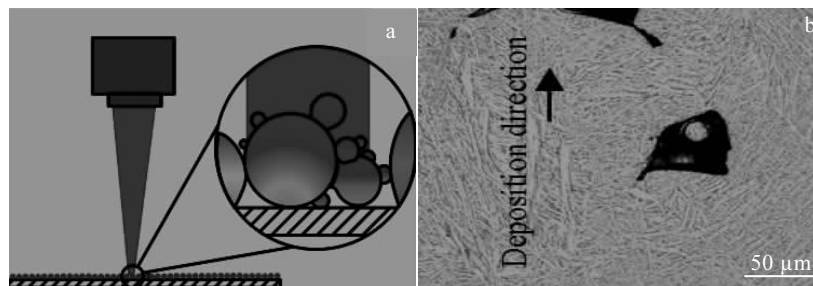


图 7 夹粉气孔形成机理和 5 次粉成形试样夹粉气孔形貌

Fig.7 Mechanism of pore formation (a) and the pore morphology of sample made from the powder with 5 recycle times (b)

通过图 4 可知, 随粉末循环利用次数增加, 其成形试样的显微硬度未产生明显的改变, 即粉末循环次数对其成形试样的显微硬度没有影响。H. J. Gong 等^[17]在研究中指出, 较小的气孔对 SLM 成形试样的显微硬度没有显著的影响, 而本研究发现不同循环次数下成形试样的孔隙率较低, 且气孔尺寸较小, 因此对成形试样的显微硬度无影响, 同样表明成形试样的显微硬度不受粉末循环利用次数的影响。

4 结 论

1) 随循环次数增加, 粉末颗粒整体仍保持球形, 颗粒表面越来越光滑, 卫星颗粒在循环 14 次后观察不到。

2) 粒度分布出现了先分散后集中的变化, 主要是由于细小粉粒减少, 粉末颗粒整体粗化变大。

3) TC4 粉末流动性随循环利用次数增加逐渐升高, 是因为粉末颗粒间粘附、表面卫星颗粒的减少, 颗粒表面越来越光滑, 粉末颗粒粗化后粒度趋于统一。

4) 粉末性能的改变均与粉末中细小粉粒和卫星颗粒逐渐减少有关。

5) 成形试样的孔隙率受粉末颗粒形貌、粒度分布的影响, 随循环利用次数增加, 孔隙率出现了先增加后减小的变化。

6) 粉末循环利用次数从 0 次至 14 次, 成形试样的显微硬度未产生明显变化。

参考文献 References

- [1] Bertoli U S, Wolfer A J, Matthews M J *et al. Materials and Design* [J], 2017, 113: 331
- [2] Song B, Dong S J, Zhang B C *et al. Materials and Design*[J], 2012, 35: 120
- [3] Wang J H, Cheng J, Li Y X *et al. Lasers in Engineering*[J], 2012, 23(5): 395
- [4] Ouyang Hongwu(欧阳鸿武), He Shiwen(何世文), Liu Yong(刘咏). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* (粉末冶金材料科学与工程)[J], 2004, 9(2): 106
- [5] Slotwinski J A, Garboczi E J. *The Minerals, Metals & Materials Society*[J], 2015, 67(3): 538
- [6] ASTM International. ASTM F3049-14[S]. 2014
- [7] Aboulkhair N T, Everitt N M. *Additive Manufacturing*[J], 2014, 1(4): 77
- [8] Yang Qiyun(杨启云), Wu Yudao(吴玉道), Sha Fei(沙菲) *et al. China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2016, 22(3): 27
- [9] Zhang Anfeng(张安峰), Li Dichen(李涤尘), Liang Shaoduan(梁少端) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2016, 22: 16
- [10] Dilip J J S, Janaki Ram G D, Starr T L *et al. Additive Manufacturing*[J], 2017, 13: 49
- [11] Read N, Wang W, Essa K *et al. Materials and Design*[J], 2015, 65: 417
- [12] Sedy V, Kaufmann N, Emmelmann C. *Physics Procedia*[J], 2012, 39: 425
- [13] Ardila L C, Garcíandia F, González-Díaz J B *et al. Physics Procedia*[J], 2014, 56: 99
- [14] Tang H P, Qian M, Liu N *et al. The Minerals, Metals & Materials Society*[J], 2015, 67(3): 555
- [15] ASTM International. ASTM D6393-14[S]. 2014
- [16] ASTM International. ASTM B962-17[S]. 2017
- [17] Gong H J, Rafi K, Gu H F *et al. Materials and Design*[J], 2015, 86: 545

Aging Behavior of TC4 Titanium Alloy Powder Recycled in Selective Laser Melting Process

Wang Wei¹, Liu Baoyuan¹, Li Changfu¹, Li Xiaodan²

(1. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defence of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(2. Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110136, China)

Abstract: This research focused on the variation of TC4 powder's properties, including particle morphology, particle size distribution (PSD) and flowability during the recycling process, and the underlying mechanism of the variation was proposed in the meantime. The results show that the particles still keep the morphology of sphere and become smoother with the increasing recycle times. Few satellite particles are observed after recycling 14 times. The PSD experiences the process of concentration-dispersion-concentration. The recycled powder shows improved flowability. All the variation above is inextricably linked with the decrease in the tiny particles and satellite particles in the recycled powder. The porosity of the forming samples increases firstly and then decreases with the increasing recycle times. Recycle times of TC4 powder have no effect on microhardness.

Key words: selective laser melting; TC4 powder; recycle; properties

Corresponding author: Li Changfu, Ph. D., Key Laboratory of Fundamental Science for National Defence of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89723852, E-mail: 20140029@sau.edu.cn