TC4 ELI 钛合金高品质球形粉末的制备

陈光润1,马 兰1,2*,杨绍利1,2,肖 建1,汪强兵3

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 3. 广州赛隆增材制造有限责任公司, 广东 广州 518000)

摘 要:以 Ti6Al4V ELI(TC4 ELI) 钛合金棒料为原料,采用等离子旋转电极雾化法制备 TC4 ELI 球形粉末,研究了电流和电极转速对粉末粒度分布及粉末特性的影响,利用扫描电镜(SEM) 对粉体形貌进行了观察。结果表明:电流保持 600 A 不变时,随着电极转速提高,53~106 μ m TC4 ELI 粉末收得率增大;当电极转速为 44 000 μ r/min 时,随着电流的增大,粒径<106 μ m 的粉末收得率略有增加,所得粉末松装密度在 2.59~2.72 μ 0/cm³ 范围内,振实密度为 3.0 μ 0/cm³,氧含量(质量分数)在 560×10⁻⁶~750×10⁻⁶,流动性(50 g 计)为 30.6~35.7 s;粉末成球率高、球形度好,边缘光滑无杂质,球形度>90%。

关键词:Ti6Al4V;球形粉末;等离子旋转电极雾化法;收得率

中图分类号:TF823 文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2024)04-0023-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.004 开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音 聊科研

Preparation of high quality spherical powder of TC4 ELI titanium alloy

Chen Guangrun¹, Ma Lan^{1, 2*}, Yang Shaoli^{1, 2}, Xiao Jian¹, Wang Qiangbing³

(1. Vanadium and Titanium College, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Sichuan Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Guangzhou Sailong Additive Manufacturing Co., Ltd., Guangzhou 518000, Guangdong, China)

Abstract: Using titanium alloy rod TC4 ELI as raw material, spherical TC4 ELI powder was prepared by plasma rotating electrode method (PREP). The effects of current and electrode speed on the particle size distribution and powder properties were investigated. The morphology of the powder was observed using a scanning electron microscope (SEM). The research results show that when the current remained constant at 600 A, the yield of $53\sim106~\mu m$ TC4 ELI powder increases with the increase of electrode speed. At an electrode speed of 44000~r/min, the yield of powder with a particle size of less than $106~\mu m$ increases slightly with increasing current. The obtained powder has a loose packing density in the range of $2.59\sim2.72~g/cm^3$, a compacted density of $3.0~g/cm^3$, an oxygen content in the range of $560\times10^{-6}\sim750\times10^{-6}$ and a fluidity(calculated as 50~g) of $30.6\sim35.7~s$. The powder has high sphericity rate, good sphericity, smooth edges without impurities and a sphericity greater than 90%.

Key words: TC4, spherical powder, plasma rotating electrode method, yield

收稿日期:2023-12-07

基金项目:四川省重点研发项目(编号: 2020YFG0215)。

0 引言

钛合金因具有高强度、低密度、耐腐蚀、耐低温及良好的生物相容性等特点,已在临床应用上颇具规模^[1-4]。现阶段,国内外针对钛合金植入假体的研究多集中在假体组织及其力学性能、生物性能、动物试验、临床应用等研究上,对于粉床电子束增材制造工艺以及前端钛合金熔炼、棒材锻造、钛合金粉末制备缺乏系统研究,从而导致产品质量缺乏稳定性,产品成本较高,阻碍其进一步推广应用。

目前,合金球形粉末制备工艺有气雾化制粉 (GA)、等离子丝材雾化法 (PA)、等离子旋转电极雾 化法 (PREP) 以及等离子球化法(PS)技术。PA 制 粉技术被加拿大 AP&C 公司垄断。相比 GA 和 PS 技术, PREP 制备的合金粉末具有含氧量低、粉末内 部缺陷少、粒度分布为单峰分布、球形度高等优 点[5-7]。PREP 采用高温等离子枪将高速旋转的电极 棒料端面熔化成液膜,液膜在高速旋转离心力作用 下破碎形成液滴,微小液滴在惰性气氛中冷凝,在表 面张力作用下形成球形粉末,该工艺制粉过程中避 免了与传统坩埚接触,减少了污染源[8],且产生空心 粉和卫星球等缺陷的情况很少[9-10]。通常影响粉末 粒度分布的工艺参数主要有: 电极棒尺寸、旋转速 度、冷却气体比例、进给速度、电流大小以及材料 密度与表面张力等[11]。王华等[12] 对比研究了 PREP 法和氩气物化法制备的两种 Inconel 718 粉末,结果 表明 PREP 法制备的粉末球形度高,杂质含量少。 刘少伟等[13] 研究得出电极棒转速与直径对粉末粒 度有显著影响,电流增大粉末球形度降低,且低 熔点元素烧蚀严重。Hsu T I 等[14] 研究得出电极的 转速和直径对球形粉末的粒径分布有影响。Tang 等[15] 研究发现在不同转速下用 PREP 法制备的 Ti6Al4V 粉末以球形、卫星型和不规则型三种形式 存在,同时随转速的增加,粉末呈集中分布,且粒径 减小。

笔者采用国产原料制备的 TC4 ELI 电极和国产 PREP 设备,通过改变电流和电极棒料转速,研究 <106 μm TC4 ELI 粉末的收得率和性能,得到了适用于 EBAM 增材制造的 TC4 ELI 球形粉体。该研究原料及设备的国产化对延伸钛产业链,获得高品质医用钛合金增材制造材料,实现高端医用钛合金材料的国产化具有重要意义。

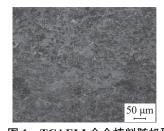
1 试验材料与方法

1.1 试验材料与工艺

通过熔炼-锻造得到 TC4 ELI 合金棒料,将其加工成Ø30 mm 的标准自耗电极(化学组成见表 1),加工精度为 IT16。随机取样在金相显微镜下观察,棒料呈网篮组织,晶粒细小,组织均匀(见图 1)。采用型号为 SLPA-D 型桌面级等离子旋转电极雾化制粉设备,在电流为 600 A,电极转速分别为36 000、40 000、44 000、46 000 r/min 及电极转速为44 000 r/min,电流分别为 450、550、650 A 两种工艺参数下制粉,研究不同工艺条件下<106 μm TC4 ELI 粉末收得率及性能。

表 1 TC4 ELI 钛合金棒材化学成分
Table 1 Chemical composition of TC4 ELI titanium alloy
har

Al	Fe	V	N	0	Ti
5.92	0.021	4.10	0.007	0.044	余量



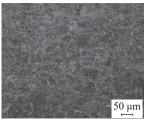


图 1 TC4 ELI 合金棒料随机取样不同部位的显微组织 Fig. 1 Random sampling of microstructure in different parts of TC4 ELI alloy bars

1.2 试验方法

采用 GB/T 6 003.1—2022 标准人工筛分所制得的粉末,粒径分级范围分别为<53、53~106、106~150、>150 μm,对不同制粉工艺得到的粉末粒度分布及<106 μm 细粉的特性进行研究。采用丹东百特 BT-200 粉体特性测试仪按照国标GB/T 1 482—2022 和 GB/T 1 479.1—2011 测定粉末的流动性和松装密度,丹东百特 BT-301 粉体振实密度仪测定粉末的振实密度, LECO ONH836 型氧氮氢分析仪检测粉末氧含量, JSM-6 460 型冷场发射扫描电子显微镜观察粉末表面形貌。

2 试验结果与分析

2.1 电极转速对粉末粒度分布的影响

PREP 电极转速对粉末的粒度分布影响较大。 图 2 是电流为 600 A 时, 不同电极转速制得的粉末

粒度分布情况。由图 2 可知, 电极转速过小会影响 <106 µm 粉末的收得率,随着电极转速的增大,粒径 <106 µm 的粉末收得率逐渐增加。当转速增大至 40 000 r/min 及以上时, 粉末粒径逐渐向 53~106 μm 区间靠近,呈现单峰分布,>106 µm 的粗粉急剧减少, 可用于电子束选区熔化成形技术(SEBM)。粒径为 53~106 μm 的粉末收得率达到 85% 以上,53~150 μm 粉末收得率>89.5%, 但细粉 (<53 µm) 占比仍然有待 提高, PREP 粉末的可利用率符合目前>85%的预期 目标。当转速为 36 000 r/min 时, 电极转速低, 粉末 主要分布在 53~106 μm 和 106~150 μm 两个区间 内, 粒径<106 µm 粉末仅占总粉的 52.86%, 这是因 为当电流为 600 A 时,棒料在短时间内被熔化,大量 熔化的液体在棒料边缘形成厚大的液膜, 若电极棒 转速低,离心力不够,液膜不稳定,甩出的液体冷却 形成的粉末粒径大且多呈不规则的多边形,这种液 滴雾化的机理属于液膜破碎机制(FD)[16]。

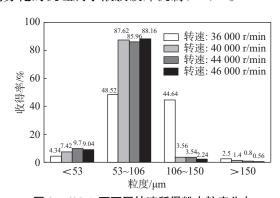


图 2 600 A 下不同转速所得粉末粒度分布 Fig. 2 Particle size distribution of powder obtained at different rotation speeds and 600 A

2.2 电流大小对粉末粒度分布的影响

电极转速为 44 000 r/min 时,不同电流大小制得的粉末粒度分布如图 3 所示。随着电流的增大,粒径<106 μm 的粉末收得率略有增加。设定电流范围内粒径<106 μm 粉末收得率>93.85%。当电流增大到 650 A,粒径<53 μm 的细粉收得率达到 11.3%,<106 μm 粉末收得率达到 98.06%。

2.3 电极转速及电流大小对粉末特性的影响

控制 PREP 制粉过程中棒料加工精度、真空/气 氛环境、人员操作规范等因素,研究 7 批在不同转速、不同电流下得到的粉末特性如图 4 所示,包括

通粉(未筛分过的粉末)密度、氧含量、流动性和 <106 μm 的粉末收得率。从图 (a)、(b) 中可以看出 7 批粉末的松装密度均符合现有国家标准 >2.4 g/cm³ 的要求,平均松装密度为 2.64 g/cm³,说明使用 PREP 法制备的球形粉末松装密度已经完全达到国家标准要求。7 批粉末均在同一环境下采用相同的测量方法测定,振实密度均为 3.0 g/cm³,表明所选用的制备工艺参数对振实密度影响较小。当电流为 600 A 时,随着电极转速的增大,<106 μm 的粉末收得率增加使得松装密度略有降低;当电极转速为 44 000 r/min 时,随着电流从 450 A 增大到 650 A,松装密度和振实密度均未发生显著变化,说明在此范围内,电流对粉末密度的影响较小。

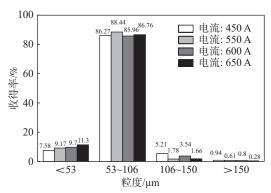


图 3 不同电流所得粉末粒度分布

Fig. 3 Particle size distribution of powders obtained from different currents

7 批粉末的氧含量及流动性如图 4(c)(d)所示, 平均氧含量为 661.43×10⁻⁶, 氧含量波动范围为 560×10⁻⁶ ~ 750×10⁻⁶, 试验所使用的 PREP 设备在制粉过程中全程均在氩气的气氛中进行, 粉末在 PREP 设备中制粉的过程增氧较少, 粉末氧含量均远低于现行国家标准 1 200×10⁻⁶, 满足使用要求^[17]。在 600 A 高电流下, 氧含量随着电极转速的提高, 百分比在增加, 如图 4(c) 所示; 在转速为 44 000 r/min时, 随着电流的增加, 粉末氧含量的变化没有明显的规律,如图 4(d) 所示, 但其与不同批次<106 μm 的粉末收得率变化规律相同, <106 μm 的粉末收得率越高, 氧含量越高, 这是因为粉末越细, 在空气中越容易被轻微氧化。7 批粉末的流动性相差较小, 平均流动性(50 g 计)为 32.9 s。

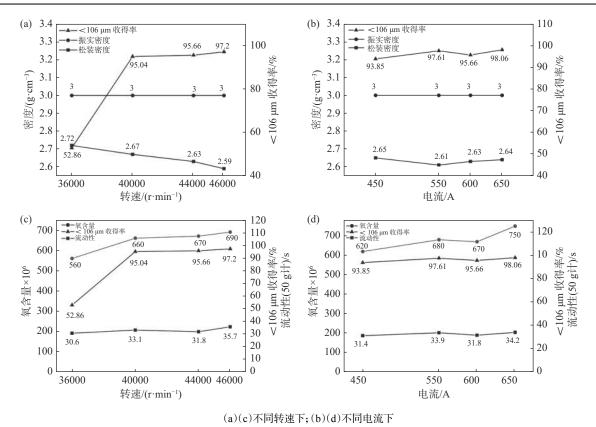
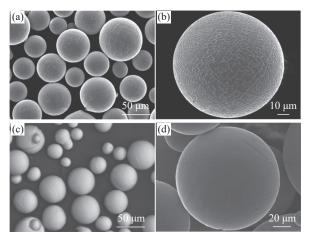


图 4 TC4 ELI 粉末密度、氧含量、流动性和<106 μm 的粉末收得率 ig. 4 TC4 ELI powder density, oxygen content, flowability, and the yield below 106 μm under different currents and speeds

2.4 粉末微观形貌

图5 为600 A、44 000 r/min 和600 A、36 000 r/min 时所得 TC4 ELI 钛合金粉末的微观形貌, 可以看出 PREP 法制备的球形粉末整体上成球率高, 球形度 好,边缘光滑无杂质,采用 GB/T 21 649.2-2017 标准 检测出粉末的球形率大于90%。王东君等[18] 研究 发现球形度与 PREP 法制粉时被甩出液滴的冷凝时 间和球化时间密切相关, 当冷却凝固时间大于液滴 球化时间时, 所形成的粉末球形度高。电流超过 450 A 后, 液滴破碎模式为液线破碎, 熔液有足够的 过热度,冷凝形成的粉末球形度高。图 (c) 在可视 范围内有不规则粉末,是因为在 600 A、36 000 r/min 条件下,棒料在短时间内被熔化,大量熔化的 液体在棒料边缘形成厚大的液膜,转速低造成离心 力不够, 使得甩出的液体冷却形成的粉末出现不规 则形状。同时大的金属液珠在受到外力冲击的瞬间, 会被破碎成小液滴,大颗粒比小颗粒冷却慢,就形成 了大颗粒液滴上带有冷却的小颗粒的卫星球现象[19], 可见电流过大而转速过低会影响粉末球形度及光 洁度。



(a) (b) 600 A, 44000 r/min; (c) (d) 600 A, 36000 r/min 图 5 TC4 ELI 粉末形貌 Fig. 5 TC4 ELI powder morphology

3 结论

1) 电极转速增大对粒径为 53~106 μm 的粉末 收得率有显著的提升;粉末平均粒度随电极转速的 增大而减小,电极转速越高,粉末就越细小,粉末各 区间的粉体分布呈现单峰分布在 53~106 μm 内。

2) 转速为 44 000 r/min, 电流>450 A 时, 电流对

粉体粒度的影响不明显。电流为 450、550、600、650 A 时, 53 ~ 106 μ m 粒径的粉末收得率分别是 86.27%、88.44%、85.96%、86.76%, <53 μ m 细粉收得率可达到 11.3%。

3) 电流过大而电极转速过小会影响<106 μm 粉末的收得率及质量。在电流为 600 A, 电极转速为

Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(1): 35-39.

44 000 r/min 条件下,采用 PREP 法制备的球形粉末性能稳定,成球率高、球形度好,边缘光滑无杂质。其氧含量为 670×10^{-6} ,振实密度为 $3.0~g/cm^3$,松装密度为 $2.63~g/cm^3$,粉末的流动性(50~g 计)为 31.8~s,满足 GB/T 42 622—2023~TC4~ELI 钛合金 IV 类产品要求,可进行批量生产。

参考文献

- [1] Han Zhirong, Lin Yun, Liu Jie. Preparation of TC4 alloy powder for laser 3D printing[J]. Enterprise Science and Technology and Development, 2019(1): 57-59.
 - (韩志嵘, 林芸, 刘洁. 激光 3D 打印用 TC4 合金粉末的制备研究 [J]. 企业科技与发展, 2019(1): 57-59.)
- [2] Chen Yingying, Xiao Zhiyu, Li Shangkui, *et al.* The preparation technology and research progress of metal powder for 3D printing[J]. Powder Metallurgy Industry, 2018, 28(4): 56-61. (陈莹莹, 肖志瑜, 李上奎, 等. 3D 打印用金属粉末的制备技术及其研究进展 [J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(4): 56-61.)
- [3] Liu Chang, Li Hui, Zhang Hanxin, *et al.* Research progress and development trend of titanium powder preparation process[J].
 - (刘畅, 李慧, 张汉鑫, 等. 钛粉制备工艺的研究进展及发展趋势 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(1): 35-39.)
- [4] Li An, Liu Shifeng, Wang Bojian, *et al.* Research progress of metal powder preparation technology for 3D printing[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2018, 30(6): 419-426.
 - (李安, 刘世锋, 王伯健, 等. 3D 打印用金属粉末制备技术研究进展 [J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(6): 419-426.)
- [5] Sui Yi, Feng Yicheng, Zhang Yu, *et al.* Research status of plasma rotating electrode atomization[J]. Heilongjiang Science, 2023, 14(14): 61-63.
 - (隋毅, 冯义成, 张煜, 等. 等离子旋转电极雾化制粉研究现状 [J]. 黑龙江科学, 2023, 14(14): 61-63.)
- [6] Tang Huiping. Research progress on engineering application technology of powder bed electron beam 3D printing Ti-6Al-4V alloy[J]. China Material Progress, 2020, 39(Z1): 551-558.
- (汤慧萍. 粉末床电子束 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金的工程应用技术研究进展 [J]. 中国材料进展, 2020, 39(Z1): 551-558.)

 [7] Li Xiaohui, Chen Binke, Feng Zhihua, *et al.* Preparation and characterization of tungsten powder by plasma rotating electrode
- atomization[J]. Powder Metallurgy Industry, 2022, 32(1): 15-19.

 (李晓辉, 陈斌科, 凤治华, 等. 等离子旋转电极雾化制备钨粉及性能表征 [J]. 粉末冶金工业, 2022, 32(1): 15-19.)
- [8] Lei Nanzhi. Research on the process and properties of spherical metal powder prepared by plasma rotating electrode atomization [D]. Xi 'an: Xi 'an University of Technology, 2019.

 (雷囡芝. 等离子旋转电极雾化法制备球形金属粉末的工艺及性能研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2019.)
- [9] Tang Huiping. Research progress of plasma rotating electrode milling technology [J]. Powder Metallurgy Technology, 2023, 41(1): 2-11, 54.
 - (汤慧萍. 等离子旋转电极制粉技术研究进展 [J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(1): 2-11, 54.)
- [10] Yang Xingbo, Zhu Jilei, Chen Binke, *et al*. Research status of plasma rotating electrode atomization technology and powder particle size control[J]. Powder Metallurgy Industry, 2022, 32(2): 90-95. (杨星波, 朱纪磊, 陈斌科, 等. 等离子旋转电极雾化技术及粉末粒度控制研究现状 [J]. 粉末冶金工业, 2022, 32(2): 90-95.)
- [11] Hou Weiqiang, Meng Jie, Liang Jingjing, *et al.* Preparation technology and research progress of superalloy powder for additive manufacturing[J]. Powder Metallurgy Technology, 2022, 40 (2): 131-138, 144. (侯维强, 孟杰, 梁静静, 等. 增材制造用高温合金粉末制备技术及研究进展 [J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(2): 131-138, 144.)
- [12] Wang Hua, Bai Ruimin, Zhou Xiaoming, *et al.* Comparative analysis of Inconel 71 powder prepared by PREP method and AA method[J]. New Technol New Prod China, 2019, (19): 1-4. (王华, 白瑞敏, 周晓明, 等. PREP 法和 AA 法制取 Inconel 718 粉末对比分析 [J]. 中国新技术新产品, 2019, (19): 1-4.)
- [13] Liu Shaowei, Duan Wangchun, Dong Bingbin. Effect of PREP process parameters on the properties of AlSi10Mg aluminum

- alloy powder for 3D printing[J]. Non Ferrous Metals Engineering, 2019, 9(9): 45-50. (刘少伟, 段望春, 董兵斌. PREP 工艺参数对 3D 打印用 AlSi10Mg 铝合金粉末性能的影响 [J]. 有色金属工程, 2019, 9(9): 45-50.)
- [14] Hsu T I,Wei C M,Wu L D, *et al.* Nitinol powders generate from plasma rotation electrode process provide clean powder for biomedical devices used with suitable size, spheroid surface and pure composition[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 13776.
- [15] Tang Junjie, Nie Yan, Lei Qian, *et al.* Characteristics and atomization behavior of Ti-6Al-4V powder produced by plasma rotating electrode process[J]. Advanced Powder Technology: The Internation Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 2019, 30(10): 2330-2337.
- [16] Champagne B, Angers R. REP atomization mechanisms[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1984, 16(3): 125.
- [17] Xie Bo, Li Jianjun, Qiao Zhonglu. Oxygenation of TC4 powder for 3D printing by electrode induction gas atomization[J]. Vacuum, 2020, 57(6): 80-83.
 - (谢波, 李建军, 乔忠路. 电极感应气雾化法制备 3D 打印用 TC4 粉末增氧量研究 [J]. 真空, 2020, 57(6): 80-83.)
- [18] Wang Dongjun, Zhou Rui, Shen Jun. Solidification characteristics of rapidly solidified water atomized high strength steel powder[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(2): 159-164.
 (王东君, 周瑞, 沈军. 快速凝固水雾化高强钢粉末的凝固特征 [J]. 金属学报, 2008, 44(2): 159-164.)
- [19] Wang Qi, Li Shenggang, Lü Hongjun, *et al*. Research on high quality titanium alloy production by atomization technology[J]. Titanium Industry Progress, 2010, 27(5): 16-18. (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.)

张维娜

编辑

(上接第 15 页)

- [16] Wang Xiaojie, Zhu Shanshan, Wang Xiaopo, *et al.* High pressure liquid viscosity test system for falling body method[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, 41(4): 788-791. (王小杰, 朱山杉, 王晓坡, 等. 落体法流体高压液相黏度实验系统 [J]. 工程热物理学报, 2020, 41(4): 788-791.)
- [17] Wei Xiaolan, Xie Pei, Wang Weilong, *et al.* Calculation of phase diagram of ternary chloride system containing calcium and thermal stability of molten salt[J]. CIESC Journal, 2021, 72(6): 3074-3083. (魏小兰, 谢佩, 王维龙, 等. 含钙三元氯化物体系相图计算与熔盐热稳定性 [J]. 化工学报, 2021, 72(6): 3074-3083.)
- [18] Yin Yue. Thermal stability of chloride molten salt and thermal properties of molten salt enhancement[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
 (尹月. 氯化物熔盐热稳定性与熔盐热物性强化 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.)
- [19] Wu J, Ni H, Liang W, *et al.* Molecular dynamics simulation on local structure and thermodynamic properties of molten ternary chlorides systems for thermal energy storage[J]. Computational Materials Science, 2019, 170: 109051.
- [20] Chen Feng, Wen Yuekai, Guo Yufeng, et al. Research status of viscosity characteristics of chlorinated molten salt system[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(6): 1-5.
 (陈凤, 问悦凯, 郭宇峰, 等. 氯化熔盐体系黏度特性研究现状 [J]. 无机盐工业, 2022, 54(6): 1-5.)
- [21] Fan Jianfeng, Yuan Zhangfu, Li Jing, *et al.* Viscosity of molten CaCl₂-MgCl₂ system[J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2004(10): 1759-1762.

 (范建峰, 袁章福, 李晶, 等. 熔融 CaCl₂-MgCl₂ 体系的粘度 [J]. 中国有色金属学报, 2004(10): 1759-1762.)
- [22] Wei Xiaolan, Xie Pei, Zhang Xuechuan, *et al.* Study on preparation and thermophysical properties of chloride molten salt materials[J]. CIESC Journal, 2020, 71(5): 2423-2431.
 (魏小兰, 谢佩, 张雪钏, 等. 氯化物熔盐材料的制备及其热物理性质研究 [J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2423-2431.)