

置氢 TC4 钛合金粉末模压成形烧结机构及其动力学

田亚强¹, 侯红亮², 任学平³

(1. 河北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063009, 2 北京航空制造工程研究所, 北京 100024, 3 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 通过建立正四面体的烧结模型, 数学推导了置氢钛合金粉末烧结颈与烧结体相对密度的表达式, 结合动力学实验研究了置氢 TC4 钛合金粉末模压成形固结加工过程中的动力学问题。结果表明: 置氢 TC4 钛合金粉末烧结过程中的物质迁移机构由体积扩散为主的迁移机制向体积扩散和晶界扩散共同作用的物质迁移机制过渡, 并由此得到了置氢 TC4 钛合金粉末材料模压成形固结过程的动力学方程, 置氢量是影响置氢 TC4 钛合金粉末烧结体相对密度的最重要因素之一。

关键词: 置氢 TC4 钛合金粉末; 模压成形-烧结; 烧结机构; 动力学

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.5.001

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)05-0001-07

由于钛合金粉末固结过程中存在高温下流动应力大、原子扩散能力低等原因, 将导致的钛合金粉末固结温度高、压力大和时间长等问题^[1~6], 因此, 为有效地解决钛合金粉末固结过程中存在的问题, 国内外学者提出了一种利用氢的可逆合金化作用, 将钛合金的粉末成形和氢处理技术相结合的工艺, 来降低钛合金粉末成形时的固结温度, 缩短成形时间, 降低制件的孔隙率^[7~9], 相应提高制件的力学性能。

置氢钛合金粉末模压成形烧结的动力学规律的研究主要围绕着两个基本的问题展开: 一是固结加工的驱动力或热力学问题; 二是固结加工过程中的烧结机构和动力学问题。目前对烧结热力学原理已经形成比较明确和统一看法, 但定量的研究结果仍不多; 对于烧结机构问题, 尽管研究者和发表的论文很多, 但是观点存在分歧, 争论很激烈, 而且延续了很长时间^[10]。

本工作试图通过建立置氢钛合金粉末固结过程的几何模型, 推导置氢钛合金粉末烧结颈与烧结体宏观参数相对密度的数学关系, 理论分析置氢钛合金粉末固结过程中热力学影响因素, 结合置氢 TC4 钛合金粉末模压成形固结实验结果以及晶体空位形成机理、原子扩散理论分析, 最终得到置氢 TC4 钛

合金粉末固结加工过程物质迁移机制和动力学规律, 将有助于从理论上深入研究、阐释置氢钛合金粉末固结加工中置氢增效、加工改性机理。

1 实验材料及方法

实验采用氢化-脱氢 TC4(H: 0.01% (质量分数, 下同)) 粉末; 以及由 TC4 钛合金棒材置氢 (氢含量为 0.09%, 0.18%, 0.32%, 0.42%, 0.46%) 后经车削、机械研磨得到的置氢粉末, 置氢 TC4 钛合金粉末的粒度频度分布曲线如图 1 所示, 其粉末特性可参考 [11]。

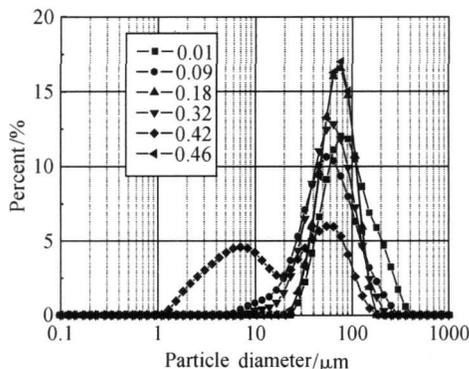


图 1 置氢 TC4 钛合金粉末粒度频度分布曲线
Fig 1 Grain size distribution curve of hydrogenated TC4 titanium alloy powder

将置氢 TC4 粉末模压成形在 120 kN 压力下制得的压坯置于真空碳管炉中, 先抽真空至 $1.0 \times$

收稿日期: 2009-10-16 修订日期: 2010-01-20

基金项目: 11AZ6305, 河北省现代冶金技术省重点实验室

作者简介: 田亚强 (1980-), 男, 博士, 讲师, (E-mail) tyqwyfliv@163.com

10^{-3} Pa 然后通入流动氩气保护气氛条件下烧结, 烧结工艺参数为温度: 1300°C , 1350°C , 1400°C , 以 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度快速升温到烧结温度, 烧结保温: 2h, 2.5h, 3h. 按照 GB/T 5163—1985《可渗透烧结金属材料—密度的测定》的方法测量置氢 TC4 粉末模压成形烧结体密度。

2 置氢钛合金粉末烧结体烧结颈与相对密度的关系

在运用模型方法以后, 烧结的物质迁移机构才有可能作定量的计算。研究表明^[10]: 由理论上推导烧结速度方程, 采用两球几何模型, 可得到任一烧结时刻烧结颈曲率半径和烧结颈半径的关系, 即微观几何关系。置氢钛合金粉末压坯可认为是由骨架颗粒按照一定的排列方式组合而成的, 孔隙率与该压坯固体颗粒的形状、结构及排列有关。等径圆球颗粒排列中, 最松的排列方式为立方体排列如图 2a, 孔隙率 47.64%, 最紧密的排列方式为斜方六面体排列如图 2b, 其中每个圆球颗粒与相邻的 12 个圆球相切, 孔隙率 25.95%。介于二者之间的排列方式属于一般排列方式。就等径圆球颗粒而言, 无论按哪种方式排列, 孔隙率均与圆球的半径无关^[12]。本工作中置氢 TC4 钛合金粉末压坯中颗粒的排列方式与斜方六面体的排列方式最为相近, 斜方六面体中每层中排列方式为: 以一个圆球颗粒, 由六个圆形颗粒围绕着该圆形颗粒排列如图 3a, 随着颗粒数目的增大, 发现这种排列方式中心有三个小圆, 相邻外圈有 9 个小圆, 该排列小圆的分布可分成六个完全相同的扇区如图 3b, 为了计算方便, 可取其中的一个扇区进行研究。

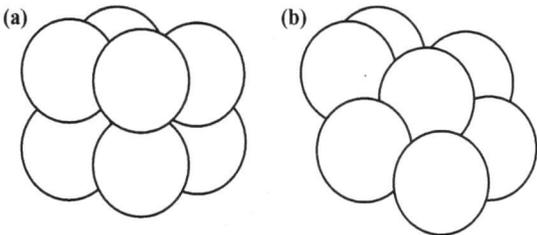


图 2 等径圆球典型排列 (a)立方体排列;
(b)斜方六面体排列

Fig 2 Equal diameter sphere typical arrangement (a) cubic arrangement (b) rhombohedral arrangement

为了建立置氢钛合金粉末宏观参数烧结体相对密度和微观参数烧结颈之间的关系, 本研究任取斜方六面体的排列中四个相邻的圆球颗粒, 构成四个

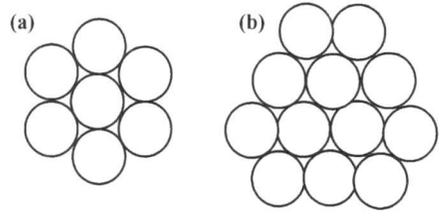


图 3 斜方六面体等径圆球排列示意图 (a)斜方六面体中任意一层; (b)斜方六面体中任意一层

Fig 3 Schematic diagram of equal diameter sphere rhombohedral arrangement (a) six circle particles around one (b) nine circle particles around three

球体组成的正四面体作为研究对象, 假设粉末体由平均半径为 r 的球形颗粒组成, 正四面体中的孔隙体积百分数就是粉末体的孔隙度, 两个球形颗粒之间满足两球几何模型关系, 如图 4 所示。假设粉末体经过室温模压形成压坯后, 每个球体与 12 个相邻的球体接触面半径为 x_0 , x_0 可以认为是初始烧结颈长度。因此, 如图 4 所示, 每一个球冠的体积 ΔV 为:

$$\Delta V = \frac{\pi}{3} h^2 (3r - h) \approx \pi r h^2 \quad (1)$$

由图 4 的几何关系可得:

$$x^2 = 2rh - h^2 \approx 2rh \quad (2)$$

将式 (1)代入式 (2), 可得:

$$\Delta V = \frac{\pi}{4r} x^4 \quad (3)$$

在任意时刻正四面体的实体体积 V 为:

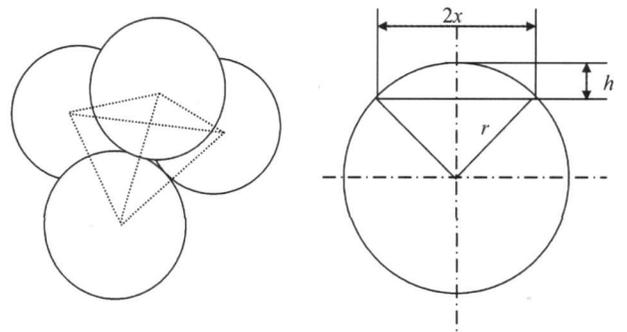


图 4 正四面体粉末烧结模型和球冠尺寸

Fig 4 Regular tetrahedron model for powder sintering and spherical crown shape

$$V = 4 \frac{1}{4} \left[\frac{4}{3} \pi r^3 - 12\pi \frac{x^4}{4r} + 3\pi \frac{x^4}{4r} \right] = \frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{9\pi}{4r} x^4 \quad (4)$$

对式 (4)微分, 可得:

$$dV = -\frac{9\pi}{r} x^3 dx \quad (5)$$

根据质量不变条件,

$$\frac{dV}{V} = - \frac{d\rho}{\rho} \quad (6)$$

式中 ρ —烧结体的相对密度。

将式 (7) 代入式 (5) 可得:

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{9x^3}{\frac{4}{3}r^4 - \frac{9}{4}x^4} dx \quad (7)$$

将式 (7) 积分, 可以得到:

$$\rho = C \left[\frac{4\sqrt{3r^2 + 9x^2}}{4\sqrt{3r^2 - 9x^2}} \right]^{\frac{9\sqrt{3}}{4\sqrt{2} \cdot 2}} \quad (8)$$

式 (8) 中积分常数可以根据粉末压坯初始相对密度求出。当初始相对密度为 ρ_0 时, 烧结颈为 x_0 , 可得:

$$\rho = \rho_0 \left[\frac{\left[\frac{4\sqrt{3r^2 - 9x_0^2}}{4\sqrt{3r^2 + 9x_0^2}} \right] \left[\frac{4\sqrt{3r^2 + 9x^2}}{4\sqrt{3r^2 - 9x^2}} \right]}{\left[\frac{4\sqrt{3r^2 + 9x_0^2}}{4\sqrt{3r^2 - 9x_0^2}} \right] \left[\frac{4\sqrt{3r^2 - 9x^2}}{4\sqrt{3r^2 + 9x^2}} \right]} \right]^{\frac{9\sqrt{3}}{4\sqrt{2} \cdot 2}} \quad (9)$$

式 (9) 给出了置氢钛合金粉末烧结体相对密度与烧结颈之间的关系。从式 (9) 中可以看到, 随着烧结颈的增大, 置氢钛合金粉末烧结体相对密度提高。烧结颈生长速率随原子的扩散能力而变化, 而置氢可以明显地提高钛原子的自扩散能力和溶质原子的扩散能力^[2, 13], 随着钛原子向烧结颗粒球体外扩散速率逐渐地增加, 烧结颈逐渐地长大, 即烧结颈的生长速率逐渐地提高, 因此将有利于钛合金的致密化过程。

3 置氢钛合金粉末固结过程烧结机构及其动力学

3.1 置氢 TC4 钛合金粉末模压成形烧结动力学

烧结理论目前只是指出了烧结过程中各种可能出现的物质迁移机构及其相应的动力学规律, 不同的粉末、不同的粒度、不同的烧结温度或等温烧结的不同阶段以及不同的烧结气氛、方式 (如外应力) 等都可能改变烧结的实际机构和动力学规律。根据一定的几何模型, 并假定某一物质迁移机构, 用数学解析方法推导烧结颈长大的速率方程, 再由模拟烧结实验去演算, 最后判定何种材料, 在什么烧结条件下以哪种机构发生物质迁移, 并且烧结机构可以用一个动力学方程通式描述^[10]。根据粉末烧结动力学方程^[14]:

$$\frac{\Delta L}{L} = A(T) \frac{t^n}{r^3} \quad (11)$$

式 (11) 中的烧结动力学特征指数 n , 可以判断何种材料在何种条件下发生了哪种机构为主的物质迁移。式 (11) 经数学变换后则有:

$$\ln\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) = \ln A(T) + \frac{1}{n} \ln t \quad (12)$$

式中 $\frac{\Delta L}{L_0}$ —试样相对线收缩;

$A(T)$ —与烧结温度有关的实验常数;

$\frac{1}{n}$ —烧结特征指数。

置氢钛合金粉末室温模压成形制得 $\phi 12\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的圆柱形压坯试样, 假设压坯由 i 个边长为 a 的立方体组成, 初始密度为 ρ_0 , 并且在保护气氛下烧结过程中, 这 i 个立方体各自均匀收缩, 立方体边长变为 b , 烧结体密度变为 ρ , 烧结前后试样的质量保持不变, 则:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 1 - \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

由置氢 TC4 钛合金粉末压坯动力学实验可得出置氢 TC4 钛合金粉末线收缩率与置氢量、烧结温度、保温时间的关系, 如图 5 置氢 TC4 钛合金粉末固结过程的动力学直线所示。由图 5 中的数据得到的烧结动力学特征指数 n 值列表如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 随着置氢量的增加和烧结温度的升高, 置氢 TC4 钛合金粉末烧结动力学指数 n 明显增加, 由 n 的平均值更容易看出: 烧结动力学指数 n 由氢化-脱氢 TC4 钛合金粉末的 2.56 增加到置氢量 0.42% 时最大的 2.74。根据文献^[10, 14], 当 $n = 2.5$ 时体积扩散为主要物质迁移机制, 当 $n = 3.0$ 时晶界扩散为主要物质迁移机制, 因此, 随着置氢量的增加和烧结温度的升高, 置氢 TC4 钛合金粉末烧结过程中的物质迁移机制由体积扩散为主的迁移机构向体积扩散和晶界扩散物质迁移机制共同作用的物质迁移机构过渡转移。

3.2 置氢在钛合金粉末固结过程中的作用

粉末一般在压制成某种形状压坯后进行烧结的, 烧结进行的驱动力自由能的降低主要是通过孔洞的收缩来实现的。在固相烧结过程中, 如果不施加外压, 粉末体也相当于受到一个“静水压力”, 作用在颗粒间接触面, 颈部弯曲的固-气表面受到一个本征的 Laplace 拉应力作用, 烧结动力是表面张力 σ 造成的一种机械力, 根据理想的两球模型, 可推导出描述烧结动力的关系式。这两个应力的存在, 影响了在颈部不同区域的空位形成能。

除表面张力引起烧结颈处的物质向孔隙发生宏观流动外, 在晶体粉末烧结时, 还存在靠原子扩散的物质迁移。按照近代的晶体缺陷理论, 物质扩散是由空位浓度梯度造成的化学位差别所引起的。粉末颗粒内部, 只要存在局部的空位过剩, 就有空位浓度的变化, 在一定范围内就有梯度存在, 就有空位流

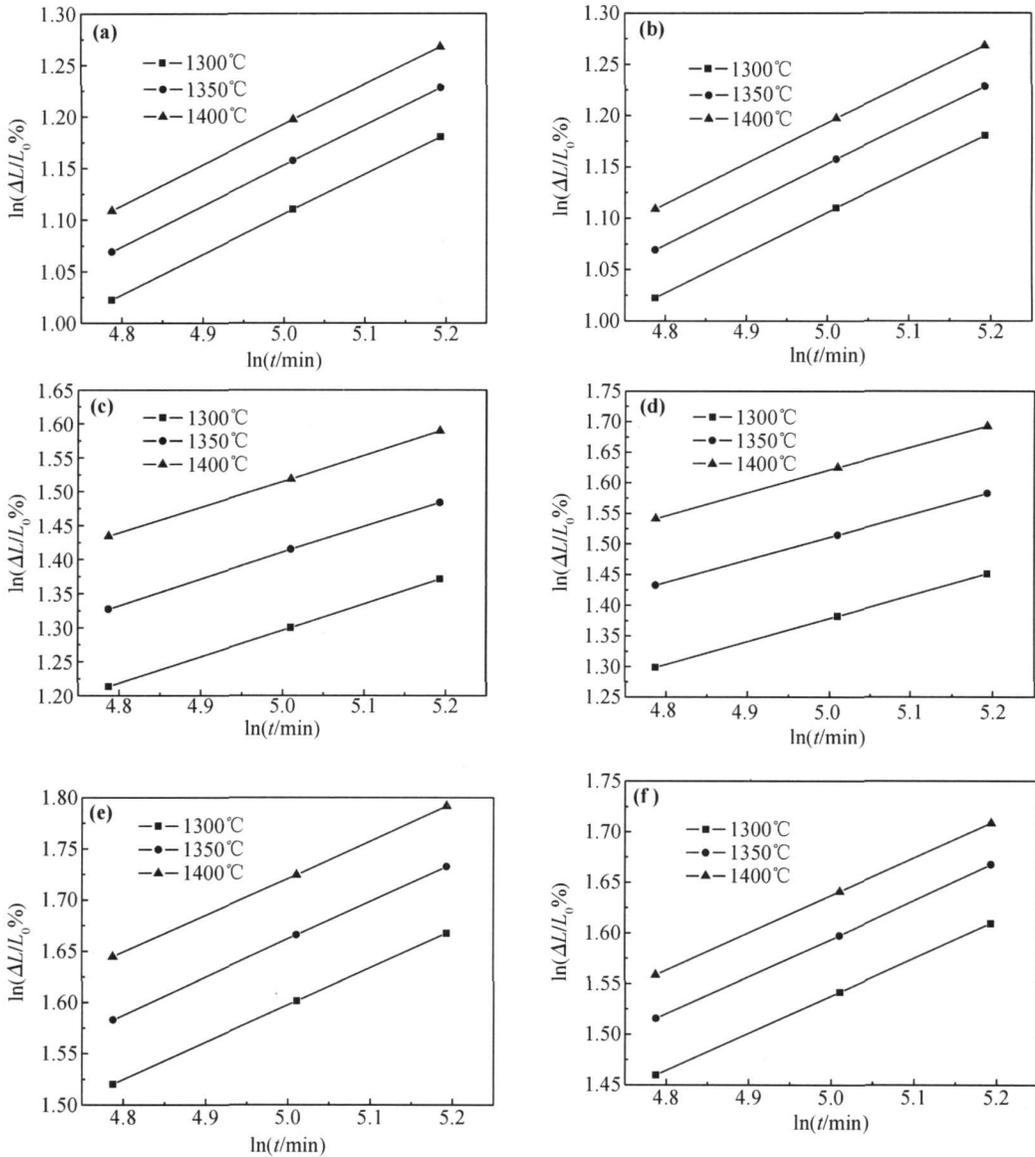


图 5 不同氢含量置氢 TC4 钛合金粉末烧结动力学直线

Fig 5 Sintering kinetics of hydrogenated TC4 titanium alloy powder with different hydrogen content (a) 0.01%; (b) 0.09%; (c) 0.18%; (d) 0.32%; (e) 0.42%; (f) 0.46%

表 1 不同氢含量 TC4 钛合金粉末烧结动力学方程 (1) 指数 n 值Table 1 Value of exponent n of Eq (1) of TC4 titanium alloy

Hydrogenated mass fraction/%	Sintering temperature/°C			Average value of n
	1300	1350	1400	
0.01	2.570	2.561	2.553	2.56
0.09	2.573	2.588	2.616	2.60
0.18	2.628	2.676	2.614	2.64
0.32	2.600	2.707	2.676	2.67
0.42	2.751	2.712	2.757	2.74
0.46	2.713	2.668	2.708	2.70

动, 就有扩散, 就增加烧结活性^[15]。晶体缺陷理论认为物质扩散是由空位浓度梯度造成化学位的差别所造成的, 而扩散学说的基本观点是, 晶体内存在着

超过其在该温度下平衡浓度的过剩空位, 空位浓度梯度就是导致空位或原子定向移动的动力。在应力区域形成一个空位实际所需的能量应是 $E'_f = E_f \pm$

$\sigma\Omega$, 其中 E_f 是理想完整晶体中的空位生成能^[10]。

临时合金元素氢在钛合金中以间隙固溶(置氢浓度较低未达到氢在钛合金中固溶度时)和氢化物(置氢浓度达到氢在钛合金中固溶度时)的方式存在, 无论氢原子的存在方式如何, 氢原子都大量存在于钛原子点阵的间隙位置, 使得钛原子点阵的能垒发生畸变, 大大地降低了钛原子间金属键合作用的结合能。

综上所述, 本研究认为造成置氢钛合金粉末烧结体系内存在空位浓度梯度差及物质发生扩散转移的主要因素是粉末烧结材料固有的表面张应力 σ 造成的机械力和氢原子进入钛合金后削弱了金属键合作用的结合能 E_h 。故按统计热力学计算^[10], 结合图 4(双球贯穿模型的下面的一半部分), 置氢钛合金粉末烧结体内的空位平衡浓度为:

$$c_v = \exp(S_f/k) \cdot \exp[-(E'_f - E_h)/kT] \quad (14)$$

式中 S_f —生成一个空位引起周围原子振动改变的熵值增大;

E'_f —应力作用下, 晶体内生成一个空位所需要的能量(空位生成能);

E_h —置氢降低的部分原子结合能。

受张应力区域的空位浓度为:

$$c_v = \exp(S_f/k) \cdot \exp(-E_f/kT) \cdot \exp[(\sigma\Omega + E_h)/kT] = c_v^0 \exp[(\sigma\Omega + E_h)/kT] \quad (15)$$

其中: $c_v^0 = \exp(S_f/k) \cdot \exp(-E_f/kT)$ 为无应力区域的平衡空位浓度。同样可得到受压应力区域的空位浓度为:

$$c'_v = c_v^0 \exp[-(\sigma\Omega + E_h)/kT] \quad (16)$$

因为 $(E_h \pm \sigma\Omega)/kT \ll 1$, 故 $\exp[(E_h \pm \sigma\Omega)/kT] \approx 1 + (E_h \pm \sigma\Omega)/kT$ 。因此式(15)和式(16)可写成 $c_v = c_v^0 [1 + (E_h + \sigma\Omega)/kT]$ 和 $c'_v = c_v^0 [1 + (E_h - \sigma\Omega)/kT]$ 。

由于置氢钛合金粉末体烧结颈的长大动力, 材料的表面张应力和氢原子削弱金属结合能共同作用的结果, 则置氢钛合金粉末固结过程中过剩空位浓度为:

$$\Delta c_v = c_v - c_v^0 = c_v^0 \cdot (E_h + \sigma\Omega)/kT \quad (17)$$

假定具有过剩空位浓度的区域仅在烧结颈表面下以 R 为曲率半径的圆内, 且由材料的表面张力为 $\gamma = -\sigma \cdot R$, 故当发生空位扩散时, 过剩空位浓度梯度为:

$$\Delta c_v/R = c_v^0 \cdot (E_h/\sigma\Omega + 1)\gamma\Omega/kTR^2 \quad (18)$$

式(18)表明过剩空位浓度梯度是由氢原子削弱的金属结合能和表面张力的共同作用的结果, 随着置氢量增加, 将引起烧结颈表面下微小区域内的空位向球体内扩散, 从而造成原子朝相反方向迁移, 使得烧结颈得以长大, 即置氢钛合金粉末固结过程中由于氢原子削弱的金属结合能, 使得原子迁移速度增大, 烧结颈生长速度得以提高, 从而利于烧结。

3.3 置氢 TC4 钛合金粉末固结成形成烧结机构

由置氢 TC4 钛合金粉末模压成形固结动力学实验结果分析可知: 置氢 TC4 钛合金粉末模压成形烧结过程中, 以晶界或表面为物质源的体积扩散在物质迁移机构中总是占主导地位的。利用图 4 模型, 将之看成双球贯穿模型的下面的一半部分, 金捷里—柏格认为: 空位由烧结颈表面向颗粒接触面上的晶界发生扩散的, 即物质沿相反途径向颈迁移^[10]。单位时间内物质的转移量应等于烧结颈的体积增大, 即

$$dV/dt = J_v A \Omega \quad (19)$$

式中 J_v —单位时间单位面积通过颈上流出的空位个数; A —扩散断面积; Ω —一个空位的体积, $\Omega = \delta^3$ (δ 为原子直径)。

根据扩散第一定律: $J_v = 4D_v' \dot{\gamma} c_v = 4D_v' \cdot (\Delta c_v/R)$ 。其中 D_v' 为空位扩散系数; Δc_v 为空位浓度差; $\dot{\gamma} c_v$ 为颈表面与球面的空位浓度梯度, $\dot{\gamma} c_v = \Delta c_v/R$ 。故式(19)可变为:

$$dV/dt = 44D_v' \Omega \cdot (\Delta c_v/R) \quad (20)$$

体积表示的原子自扩散系数 $D_v = D_v' c_v^0 \Omega$, 由图 4 可知, 两球相贯穿, 球中心间距减少 $2h$, 烧结时出现收缩, 且两球的几何关系: $R = x^2/4r$, $A = (2\pi x)(2R) = 2\pi x^3/r$, $V = 2\pi x^2 R = \pi x^4/2r$, 故 $dV = 2\pi x^3/r \cdot dx$ 。又根据式(18), 将上述关系代入式(20), 化简即可得到:

$$dx/dt = 4D_v \cdot (E_h/\sigma\Omega + 1)\gamma\Omega/kT \cdot 4r^2/x^4 \quad (21)$$

积分后得到置氢 TC4 钛合金粉末固结过程体积扩散时的烧结颈长大规律为:

$$\frac{x^5}{r^2} = \frac{80D_v \gamma \Omega (E_h/\sigma\Omega + 1)}{kT} t \quad (22)$$

式中 γ —粉末材料的表面张力; k —常数; t —烧结时间; T —烧结温度。

将式(9)代入式(22)可得:

$$\left\{ \sqrt{3} \frac{\rho_{\sqrt{3}}^{4/3} \left(4\sqrt{3}r^2 + 9x_0^2 \right) - \rho_{\sqrt{3}}^{4/3} \left(4\sqrt{3}r^2 - 9x_0^2 \right)}{\rho_{\sqrt{3}}^{4/3} \left(4\sqrt{3}r^2 + 9x_0^2 \right) + \rho_{\sqrt{3}}^{4/3} \left(4\sqrt{3}r^2 - 9x_0^2 \right)} \right\}^{5/2} =$$

$$\frac{1215D_v \gamma \Omega (E_h / \sigma \Omega + 1)}{kTr^3} t \quad (23)$$

式(23)即为置氢 TC4 钛合金粉末材料模压成形固结加工的动力学方程。由式(23)中可知:影响置氢 TC4 钛合金粉末烧结体相对密度 ρ 的因素有粉末的压制性能(用粉末颗粒体积平均径 r 和初始烧结颈 x_0 表示)、初始相对密度 ρ_0 、置氢量、原子的自扩散系数 D_v 、粉末材料的表面张力 γ 、原子体积 Ω 、置氢降低的部分原子结合能 E_h 以及烧结温度 T 和烧结时间 t 等。其中,置氢量是影响置氢 TC4 钛合金粉末烧结体相对密度的最重要的因素之一。这是因为,由式(23)可知:随着置氢钛合金粉末颗粒尺寸的减小、置氢量增加和置氢后部分原子结合能的降低、原子的自扩散系数的增大,都将致使置氢 TC4 钛合金粉末压坯烧结体相对密度地增大,从而利于置氢钛合金粉末材料固结成形成致密化进程。而研究结果表明:置氢可以明显地降低钛合金中部分原子的结合能,提高钛原子和溶质原子的自扩散系数^[2,4],此外,由图 1 结合文献[11]可知:置氢量 0.42 w% TC4 钛合金粉末的体积平均径最小,粒度分布最广,均匀度最差,小尺寸颗粒较多,利于烧结颈长大,因此,置氢 TC4 钛合金粉末烧结动力学指数 n 随着置氢量的增加发生明显变化的同时,TC4 钛合金粉末烧结动力学指数在置氢量为 0.42 w% 时达到最大值。

究其原因可知:一方面,根据统计规律,在晶体中只要原子热振动具有超额能量 ΔU (即高于原子平均能量的值,原子超越势阱所必需的能量涨落)这些原子将会摆脱其周围原子的约束力,而跳到别的位置去,从而产生空位。原子扩散系数是决定扩散过程的一个重要的物理量,其物理本质是原子跳动频率 f 和每次跳动距离的平方来决定的。在空位机理中,空位的出现及其数量和分布是关键因素;原子向空位跳动的频率 f_N 不仅受到空位形成能的影响,还与其相紧邻的空余间隙位置数 Z 、原子的平均振动频率 ν 有密切的关系。又根据热力学, $\Delta G = \Delta U - T \Delta S$, 则

$$f_N = Z\nu \exp(-\Delta G_M / kT) \exp(-\Delta G_V / kT) = Z\nu \exp[-(\Delta U_M + \Delta U_M) / kT] \exp[(\Delta S_M + \Delta S_V) / k] \quad (24)$$

其中: ΔG_M 是原子向空位跳动时所需的超额能量; ΔG_V 是空位形成能。 $(\Delta U_M + \Delta U_M)$ 为空位扩散激活能, $(\Delta S_M + \Delta S_V)$ 为空位扩散激活熵。

置氢 TC4 钛合金粉末模压成形烧结过程,由于氢原子进入钛合金后削弱了金属键合作用的结合

能,降低了部分原子结合能 E_h ,造成原子间的晶格畸变增加,即降低了原子间的结合能 ΔU ,使局部区域软化,可相对增加了原子向空位跳动时所需的超额能量 ΔG_M ,降低了空位形成能 ΔG_V ,使得钛原子及溶质原子扩散速度的增加,原子的自扩散系数增大,晶体中具有这种超额能量的原子数将增多,显然,置氢量越大,固结温度越高,这种脱位的原子就会越多,空位就越多,式(23)中右边项数值越大,烧结颈长大速率将增大,使得式(23)中左边项中烧结体相对密度增大;另外,原子跳动的频率相应增加,同时也降低了空位扩散所需要的激活能 $(\Delta U_M + \Delta U_M)$,空位的出现引起晶体的熵 $(\Delta S_M + \Delta S_V)$ 值显著增大,这些都增大了原子的自扩散系数,增加钛原子的扩散速度,所以在相同的烧结温度条件下,会使烧结时间缩短,从而利于烧结。

4 结论

(1)由置氢钛合金粉末烧结体相对密度与烧结颈之间的关系可知:随着烧结颈的增大,置氢钛合金粉末烧结体相对密度提高。而随着置氢量的增加,氢原子削弱的金属结合能增大,置氢钛合金烧结体中过剩空位浓度梯度将增加,从而提高烧结颈长大速度,故有利于置氢 TC4 钛合金粉末烧结体密度升高。

(2)随着置氢量的增加和烧结温度的升高,代表物质迁移机制的烧结特征指数,由氢化-脱氢 TC4 钛合金粉末的 2.56 增加到置氢量 0.42 w% 时最大的 2.74 表明置氢 TC4 钛合金粉末压坯烧结过程中的物质迁移机构由体积扩散为主的迁移机制向体积扩散和晶界扩散共同作用的物质迁移机制过渡转移。

(3)置氢量是影响置氢 TC4 钛合金粉末烧结体相对密度的最重要因素之一。

参考文献:

- [1] GUO S B, QU X H, DUAN B H, *et al*. Influences of sintering time on mechanical properties of Ti-6Al-4V compacts by metal injection molding [J]. *Rare Materials and Engineering* 2005, 34(7): 1123-1127
- [2] 侯红亮, 李志强, 王亚军, 等. 钛合金热氢处理技术及其应用前景 [J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(3): 533-549.
- [3] 苏彦庆, 骆良顺, 毕维升, 等. 置氢对 Ti-6Al-4V 合金室温组织的影响 [J]. *材料科学与工艺*, 2005, 13(1):

- 103– 107.
- [4] KERR, SMITH P R. Hydrogen as an alloying element in titanium [C] // Titanium '80 science and technology. Proceeding of the fourth international conference. 1980. 2477– 2486.
- [5] ELIEZER D, ELIAZ N, SENKOV O, *et al*. Positive effects of hydrogen in metals [J]. *Materials Science and Engineering*. 2000. A280. 220– 224.
- [6] ZHANG S Q, ZHAO L R. Effect of hydrogen on the superplasticity and microstructure of Ti-6Al-4V alloy [J]. *J of Alloys and Compounds*. 1995. 218. 233– 236.
- [7] 赵嘉琪, 南海, 黄东. 氢合金化钛合金粉末成形制件技术的发展 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2007. 27(8): 593– 596.
- [8] FAZEVDO C R, RODRIGUES D. Ti-6Al-4V powder metallurgy (PM) via hydrogenation-dehydrogenation (HDH) process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. (353): 217– 227.
- [9] 喻岚, 李益民, 邓忠勇, 等. 采用氢化-脱氢 (HDH) 钛粉和氢化钛粉制备 Ti-6Al-4V 合金 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005 (10): 1622– 1626.
- [10] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京冶金工业出版社, 2004. 265– 338.
- [11] 田亚强, 陈晓辉, 侯红亮, 等. 置氢对 TC4 钛合金粉末物理性能和压制性能的影响 [J]. *北京科技大学学报*, 2008(8): 893– 897.
- [12] 张一兵, 潘文, 刘佐民. 基于高强圆柱烧结体的填充模型研究 [J]. *机械设计与制造*, 2006(8): 74– 76.
- [13] SUNDARAM P A, BASU D, STEINBRECH R W, *et al*. Effect of hydrogen on the elastic modulus and hardness of gamma titanium aluminides [J]. *Scripta Materialia*. 1999. 41(8): 839– 845.
- [14] 王霖森, 杨义斌, 张金生, 等. 掺碳碳化硼活化烧结及其动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2000. 10(1): 37– 42.
- [15] 果世驹. 粉末烧结理论 [M]. 北京冶金工业出版社, 1998. 15.

Study on Mechanism and Kinetics of Die Forming and Sintering Utilizing Hydrogenated TC4 titanium alloy Powder

TIAN Ya-qiang¹, HOU Hong-liang², REN Xue-ping³

(1. College of Metallurgy and Energy, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China; 2. Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China; 3. Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract The kinetics problems of consolidation process of hydrogenated titanium alloy powder were studied by means of establishing regular tetrahedron model for powder sintering and deducing expression of sintering neck and relative density of hydrogenated titanium alloy powder with sintering kinetics experiment. The results show that the transport mechanisms of hydrogenated TC4 titanium alloy powder sintering process was changed from the main transport mechanisms of volume diffusion to the interaction transport mechanisms between volume diffusion and grain boundary diffusion. And according to the transport mechanisms of hydrogenated TC4 titanium alloy powder sintering process, the kinetics equation for the consolidation process of hydrogenated TC4 titanium alloy powder by die forming and sintering was obtained. The hydrogen content was the most important factor of effecting sintered body relative density of hydrogenated TC4 titanium alloy powder.

Key words hydrogenated TC4 titanium alloy powder; die forming and sintering; sintering mechanism; sintering kinetics