

粉末冶金超细晶医用 Ti-Mo-Fe 合金的制备与表征

徐 伟, 路 新, 夏 青, 韩 刚, 王 涛, 曲选辉

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 以元素粉末为原料, 采用机械合金化方法结合放电等离子烧结工艺制备了 Ti-8Mo-(0~9)Fe 合金材料, 并探讨了制备工艺对球磨粉体及烧结态合金性能的影响规律。结果表明, 当铁含量为 3%~9% (质量分数) 时, 球磨 10 h 粉体经 900 °C 烧结可获得高致密度、并具有超细晶结构的钛合金材料, 其显微组织主要由 β -Ti 相基体及 fcc-Ti 颗粒组成, 其晶粒尺寸为 130~490 nm, 这是在钛合金块体材料中首次制备出 fcc 结构 Ti 相。在机械合金化过程中, Fe 元素的加入可显著提高合金体系的非晶形成能力, 并随 Fe 含量增加体系非晶形成能力增强, 粉末非晶相比比例增加, 经 10 h 高能球磨后, 即可合成具有良好的热稳定性的非晶/纳米晶 Ti-Mo-Fe 复合粉末。

关键词: 钛合金; 超细晶; 机械合金化; 非晶晶化; 显微组织

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1393-06

目前, 世界经济水平的快速发展以及人类社会老龄化步伐的加快, 使得人类对生物医用植入材料的需求日益增长, 其市场潜力日益增大, 预计在未来的十几年内, 包括生物医用植入材料在内的医疗器械产业将成为世界经济的支柱产业之一^[1-3]。常用的生物医用金属植入材料主要包括不锈钢、钴铬合金以及钛合金^[4-7]。与传统的医用不锈钢和钴铬合金相比, 钛合金具有生物相容性好、高比强度、低弹性模量、耐腐蚀等优点, 已成为生物医用材料领域的发展重点。目前临床应用的钛合金主要为 Ti-6Al-4V 及其改进合金, 但此类合金弹性模量仍然较人体骨难以匹配, 此外长期植入人体的 Al 和 V 离子的析出也会对人体造成危害。在此基础上, 设计研发无毒、弹性模量更低的新型 β 型钛合金成为医用钛合金材料的必然发展趋势。其中 Mo 元素是人体及动植物必需的微量元素, 具有与 β 钛相同的晶格类型, 能够以置换方式大量溶入 β 相钛中, 而产生较小的晶格畸变, 可在稳定 β 相、强化合金的同时保持合金的塑性。Ti-Mo 合金用于生物医用材料已经得到初步的证实^[8-10]。

要发展生物医用钛合金, 除了合理的成分设计外, 通过制备过程晶粒细化, 也可实现材料力学性能的优化, 同时还可提高其耐磨性以及生物相容性。La^[11]等研究了在不同环境下晶粒尺寸对纯钛摩擦性能的影响规律, 结果表明超细晶钛具有更好的耐磨损性能。Khang、Webster^[12,13]等研究了晶粒尺寸对纯钛及钛合

金表面细胞粘附行为和生物相容性的影响, 结果表明, 超细晶材料因具有更高的晶界表面能而表现出更好的造骨细胞粘附力。Li、Zhou 等^[14]发现制备的超细晶钛合金表现出更优的抗磨擦磨损性能以及更低的弹性模量。由此可见, 发展超细晶钛合金材料在生物医用领域具有重要的应用前景。目前, 还未见到有关超细晶 Ti-Mo 基钛合金制备的相关研究报道。

本实验利用机械合金化法制备 Ti-Mo 基非晶/纳米晶合金粉末, 随后采用放电等离子活化烧结工艺制备超细晶 Ti-8Mo-xFe 合金, 探讨球磨工艺以及合金成分对合金体系非晶形成能力、热稳定性和晶化机制的影响规律。

1 实 验

本实验以纯度大于 99.9%, 粒度小于 25 μm 的钛粉、钼粉和铁粉为原料, 根据 Fe 含量不同配制成 4 种 TiMoFe 合金混合粉末, 其中 Mo 的含量为 8% (质量分数), Fe 的含量分别为 0%, 3%, 6%, 9%。将原料粉末均匀混合后, 采用三维振动式球磨机进行高能球磨。球磨罐材质为 GCr15 轴承钢, 磨球为不锈钢球, 球料比为 10:1。为了控制球磨的速率和防止氧化, 在球磨过程中以 2% 的硬脂酸作为过程控制剂, 同时在球磨罐中封入高纯氩气。球磨机转速为 1400 r/min, 球磨时间为 0~10 h。将不同工艺条件下球磨粉末在手套箱中取出并随即装入石墨模具中, 之后将石墨模具置

收稿日期: 2016-05-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51204015); 新金属材料国家重点实验室开放基金 (2012Z-10)

作者简介: 徐 伟, 男, 1991 年生, 硕士生, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-82377286, E-mail: xuweicool@126.com

入日本 DR.SINTERING-1050 放电等离子烧结炉中进行烧结，放电等离子烧结工艺为：以 100 °C/min 的速度升温至 900 °C，然后保温 5 min 后随炉冷却。烧结过程外加轴向压力为 40 MPa，系统真空度为 2 Pa。所制备烧结样尺寸约为 $\Phi 20\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 。

采用日本理学 (Ruguka) 公司 Dmax-RB 型 12 kW 旋转阳极 X 射线分析仪对球磨粉末及烧结体进行物相分析，辐射源为铜靶(Cu K α , $\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$)，扫描速率为 2°/min， 2θ 角测量范围在 10°~90°；利用 Williamson-Hall 公式 $B\cos\theta=0.9\lambda/d+\eta\sin\theta$ ，计算球磨粉末的晶粒尺寸，式中： B 为扣除仪器衍射峰宽度的衍射峰半高宽， λ 为 Cu 的入射波波长， d 为晶粒尺寸， η 为微观应变， θ 为衍射角；利用公式 $\varphi=1-(I_1/I_2)\times 100\%$ 计算球磨粉末的非晶相体积分数，式中： I_1 为试样衍射峰的强度， I_2 为 100% 完全晶态标样的衍射峰强度；采用 LEO-1450 型和 ZEISS SUPRA 55 型配有 KEVEX Sigma 能谱微分析系统的扫描电子显微镜观察粉末形貌和烧结体的显微组织，其中所用侵蚀液为 5% 氢氟酸+10% 硝酸+85% 水（体积比）的 Kroll 腐蚀溶液；采用差示扫描量热仪(STA449C, NETSCH, Germany)对粉末进行热物性分析，其中加热温度和加热速率分别为 1000 °C 和 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 球磨粉末的 XRD 分析

图 1 为球磨不同时间后 Ti-8Mo-3Fe 粉末的 XRD 分析结果。从图可知，随着球磨时间的不断延长，Ti、Fe、Mo 的衍射峰逐渐降低并且宽化，这是粉末在球磨过程中晶粒细化和晶格畸变共同作用的结果。当球磨时间达到 8 h 以上时，衍射峰强度急剧降低，Mo 及 Fe 对应衍射峰基本消失，同时除了 α -Ti 相外，还出现了 β -Ti 相。这是由于在球磨过程机械力作用下，Mo 与

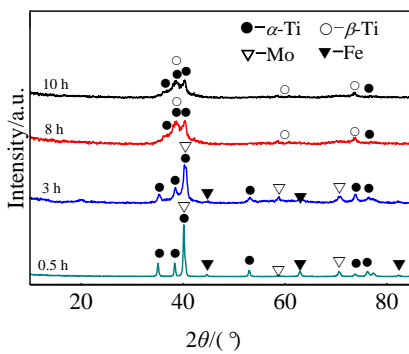


图 1 球磨时间对 Ti-8Mo-3Fe 粉末的 XRD 图谱的影响
Fig.1 Effect of milling time on XRD patterns of Ti-8Mo-3Fe powders

Fe 原子逐渐固溶于 Ti 晶格中，从而发生了 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变。

采用 Jade 软件分析出 XRD 图谱上衍射峰的 2θ 与衍射峰的半高宽，利用公式计算了 Ti-8Mo-3Fe 合金球磨过程中粉末的晶粒尺寸随球磨时间的变化，计算结果如图 2 所示。球磨 0.5 h 粉末的晶粒尺寸约为 29.5 nm，随球磨过程的进行粉末晶粒尺寸逐渐降低，当球磨至 8 h 以上时，晶粒尺寸趋于稳定，约为 10 nm。

图 3 为球磨 8 h 后 4 种不同成分粉末的 XRD 图谱。4 种粉末样品中，含 0%Fe 球磨粉末由 α -Ti 相和 β -Ti 相组成，衍射峰略显尖锐。当粉末体系加入 Fe 元素时，衍射峰强度进一步降低并更为宽化。此外，随加入 Fe 含量的提高， α -Ti 相含量逐渐降低，当 Fe 含量在 6% 以上时，基本由单一 β 相组成。这是由于 Fe 作为 β 相稳定元素，其含量的增加促进了 Ti 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变。

计算粉末晶粒尺寸与非晶相体积分数，结果如图 4 所示。由图表明 Fe 含量不同，球磨粉末的晶粒尺寸变化不大，平均尺寸均在 11~13 nm。随着 Fe 含量增加，球磨粉末的非晶相含量明显增加，表明加入 Fe

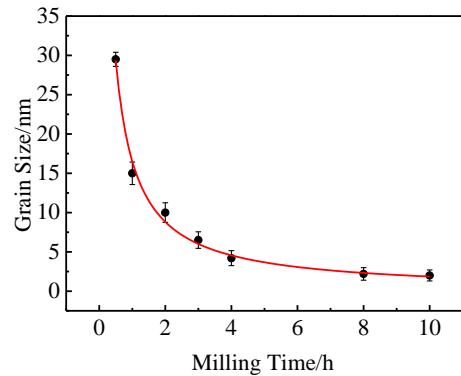


图 2 球磨时间对 Ti-8Mo-3Fe 粉末平均晶粒尺寸的影响
Fig.2 Influence of milling time on average grain size of Ti-8Mo-3Fe powders

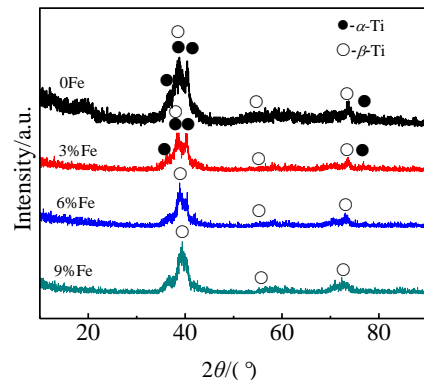


图 3 Fe 含量对球磨 8 h 粉末 XRD 图谱的影响
Fig.3 Effect of Fe content on XRD patterns of the powders milled for 8 h

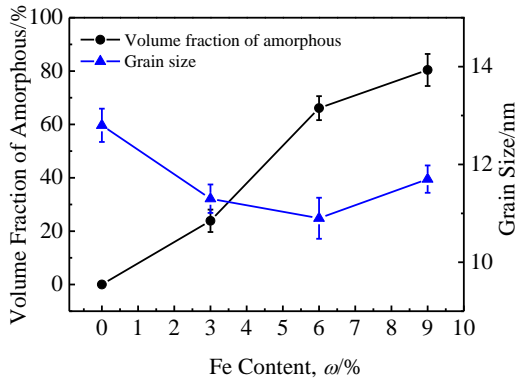


图 4 Fe 含量对球磨 8 h 粉末晶粒尺寸及非晶相体积分数的影响

Fig.4 Effect of Fe content on average crystal grain sizes and volume fractions of amorphous phase of powders milled for 8 h

后，粉末的非晶形成能力显著增强。这是由于 Fe 元素增加了体系中元素之间原子半径差，有利于产生不规则密堆结构，同时 Ti-Mo-Fe 体系的混合焓值更负，也为体系非晶相的形成提供了大的热力学驱动力，此外，由于 Fe 的加入所形成 FeTi 相也会导致体系无序化程度增加，使其自由能升高而促使体系发生非晶化。

2.2 粉体形貌

图 5 为不同球磨时间后的 Ti-8Mo-3Fe 粉末的 SEM 形貌。由图可知，在球磨过程中粉末形貌和尺寸发生了明显的变化。当球磨初期，粉末在高能磨球的剧烈撞击作用下开始破碎，并发生明显的塑性变形，呈扁平状（图 5a, 5b）。随着球磨时间的延长，粉末因相

互焊合而形成较粗大的颗粒（图 5c）。当球磨时间进一步延长至 4 h 时，粉末颗粒发生强烈的塑性变形，因加工硬化而粉碎，使其粒度再次降低。球磨达 8 h 时（见图 5e），粉末颗粒又因非晶相的出现，粘度降低而发生团聚使颗粒尺寸有所增大。当球磨时间为 10 h 时（见图 5f），球磨粉末为近球形，其颗粒略有细化。

图 6 为 4 种不同 Fe 含量粉末球磨 10 h 后的 SEM 形貌。由图可知，Fe 元素的加入有利于球磨粉体的细化，分析其原因这是由于 Fe 的加工硬化作用显著，使粉末颗粒更易发生脆性断裂。但当 Fe 含量为 9% 时，由于非晶相含量增加使粉末体系粘度下降，加大了颗粒间团聚现象，反而使粉体粒径有所增加。

2.3 热物性分析

图 7 为球磨时间分别为 2, 4, 10 h 的 Ti-8Mo-3Fe 粉末的 DSC 曲线。如图所示，当球磨时间为 2 和 4 h 时，均未出现放热峰。而当球磨时间为 10 h 时，才有晶化放热峰的出现，这表明随着球磨时间的延长，粉末发生了非晶化转变，这也正与粉体 XRD 测试结果一致。从图 7(10 h)中可以看到在晶化前有明显的吸热峰，这证明在 T_g 点具有明显的玻璃转变发生， T_x 点表明处于亚稳态的玻璃相开始向稳态的晶相转变，在 T_p 处出现了明显的尖锐放热峰，表明在该温度处发生强烈晶化反应， T_{x2} 为晶化终结点标志着样品从亚稳态的玻璃相完全过渡到稳定的晶态结构。

图 8 表示不同 Fe 含量粉末经过 10 h 球磨后获得粉末的 DSC 曲线，可以看出 Fe 含量对粉末体系结构转变和非晶形成能力产生了显著影响。当 Fe 含量为 0

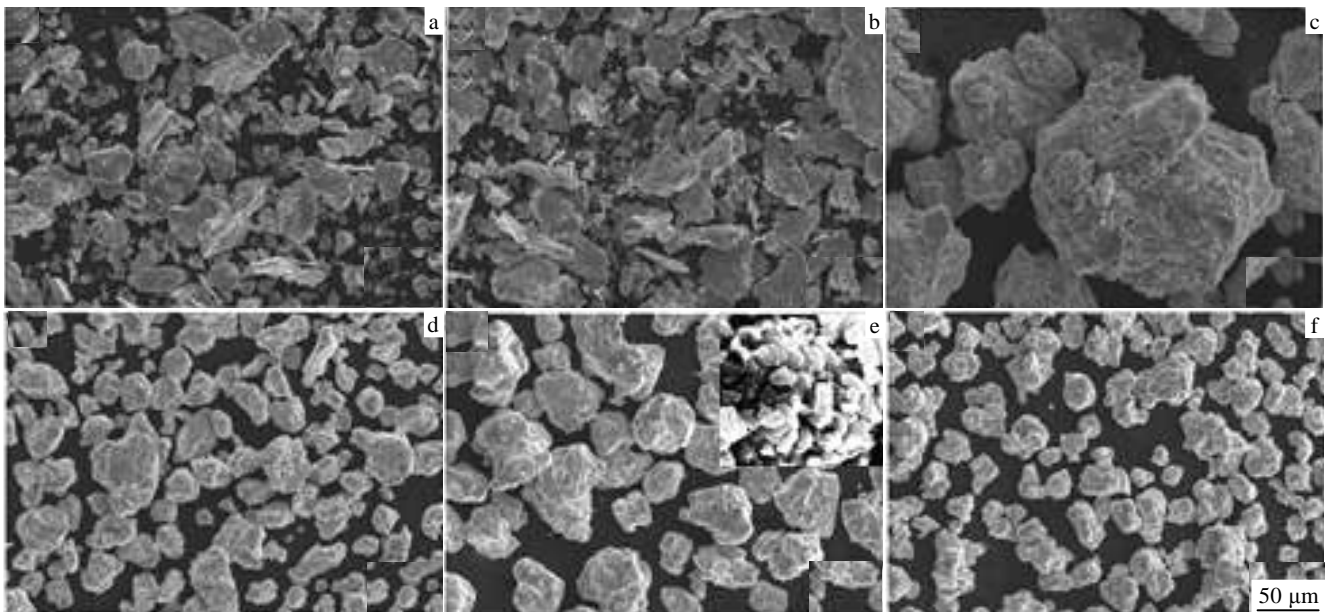


图 5 不同球磨时间的 Ti-8Mo-3Fe 粉末的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of Ti-8Mo-3Fe powders milled for different time: (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h, (e) 8 h, and (f) 10 h

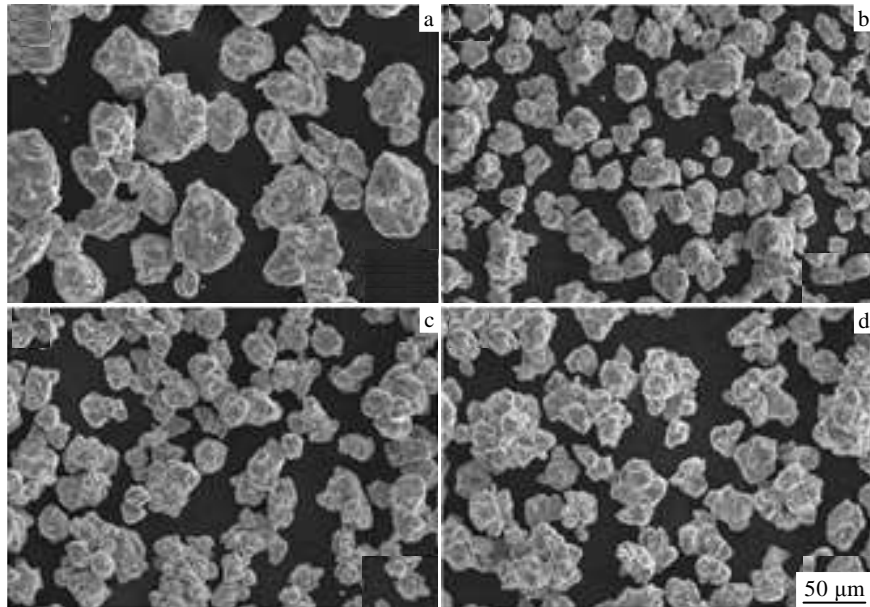


图 6 不同 Fe 含量的球磨 10 h 粉末 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of powders with different Fe contents milled for 10 h: (a) Ti-8Mo, (b) Ti-8Mo-3Fe, (c) Ti-8Mo-6Fe, and (d) Ti-8Mo-9Fe

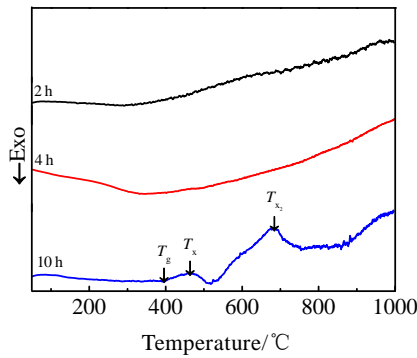


图 7 球磨时间对 Ti-8Mo-3Fe 粉体 DSC 曲线的影响
Fig.7 Effect of milling time on DSC curves of Ti-8Mo-3Fe powders

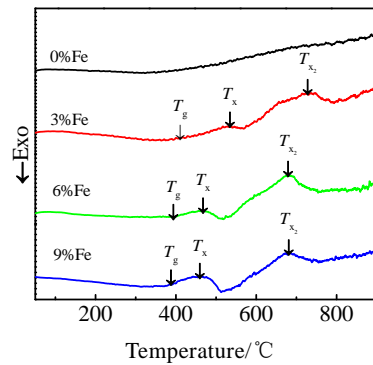


图 8 Fe 含量对合金粉体 DSC 曲线的影响 (球磨 10 h)
Fig.8 Effect of Fe content on DSC curves of alloy powder milled for 10 h

时，曲线没有非晶放热峰出现，表明 Ti-Mo 粉末在整个球磨过程中并无非晶相出现；而 Fe 含量在 3% 以上时开始出现明显的放热峰，并随 Fe 元素含量增加，非晶放热峰面积也随之增大，对应其非晶放热焓增加，表明其非晶形成能力逐渐增强。表 1 为由图 8 DSC 曲线上分析得到的各热力学参数值，包括玻璃转变温度 (T_g)、晶化温度 (T_x)、过冷液相区 (ΔT_x)、晶化峰值温度 (T_p) 以及约化玻璃转变温度 ($T_{rg}=T_g/T_x$)。由 Turnbull 提出的非晶合金形成准则^[15]，约化玻璃转变温度 T_{rg} 的数值可反应体系非晶形成能力的强弱。结果表明随着 Fe 含量增加， T_{rg} 相应增大，表明在混合粉

表 1 球磨 10 h 后 Ti-8Mo-xFe 粉末的 DSC 热力学参数
Table 1 DSC thermodynamics parameters of Ti-8Mo-xFe powders milled for 10 h

| Alloy | T_g/K | T_x/K | $\Delta T_x/K$ | T_p/K | T_{rg} |
|------------|---------|---------|----------------|---------|----------|
| Ti-8Mo | - | - | - | - | - |
| Ti-8Mo-3Fe | 673 | 773 | 100 | 788 | 0.8706 |
| Ti-8Mo-6Fe | 658 | 753 | 95 | 783 | 0.8738 |
| Ti-8Mo-9Fe | 653 | 743 | 90 | 783 | 0.8788 |

末中添加 Fe 元素可有效促使体系发生非晶化转变。球磨合成的非晶/纳米晶粉末均具有较高的玻璃转变温度 (653~673 K) 以及较宽的过冷液相区 ΔT_x (90~100 K)，

表明制备的粉体具有良好的热稳定性，可为后续 SPS 烧结制备超细晶钛合金材料提供重要的先决条件。

2.4 烧结体显微组织的分析

以球磨 10 h 的粉末为原料进行 SPS 烧结，其密度测试结果显示烧结体致密化程度较高，其致密度均在 98.6% 以上，且随着 Fe 含量的增加，烧结体致密度略有升高。图 9 表示在 900 °C 烧结温度下获得烧结体的 XRD 图谱。经 SPS 烧结后各合金衍射峰尖锐、其半高宽较窄，表明合金结晶性较高。由 XRD 图谱可以证实 fcc-Ti 的存在，其晶面指数标定如图中所示。其分析结果与现有的研究报道一致^[16,17]。当 Fe 含量在 0%~6% 时，烧结体相组成是 β -Ti 以及 fcc-Ti 两组成；而当 Fe 含量升高至 9%，开始出现了少量的 FeTi 相及单质 Mo。

图 10 为 900 °C 烧结制备的 Ti-Mo 基块体材料的 SEM 背散射像。可以看出烧结体显微组织均匀细小。经 EDS 分析表明，基体相主要成分为 Ti，同时含有 Mo 及 Fe；而灰色颗粒则不含任何合金元素，为纯 Ti 相。结合 XRD 分析结果表明烧结体为 β -Ti 相包围颗粒状 fcc-Ti 相的微观结构。当 Fe 元素含量为 0 时，平均晶粒尺寸约为 1.4 μm ；加入 Fe 元素后，升温过程由非晶态固体晶化形成超细晶颗粒，Ti-8Mo-3Fe 合金晶粒平均尺寸约为 490 nm；并随着 Fe 含量的升高，晶

粒尺寸有减小的趋势，Ti-8Mo-9Fe 合金晶粒尺寸约为 130 nm。经过剧烈塑性变形而形成的纳米晶/非晶相结构的球磨粉体经过 SPS 快速烧结，在冷却过程中非平衡 fcc-Ti 相由 β 相析出，并在极快的冷却速度下保留至室温，该结构的具体形成机理仍有待于进一步研究及分析。

有关发现 fcc-Ti 的首次报道是存在于单晶 NaCl 基片上沉积厚度小于指定值的纯钛外延薄膜中^[16]。Phasha 等人在球磨过程中发现了不稳定态的 fcc-Ti，当经过烧结后发生固相转变为斜方六面体结构^[17]。到目前为止，仍未发现有关烧结合成 fcc-Ti 的相关报道。

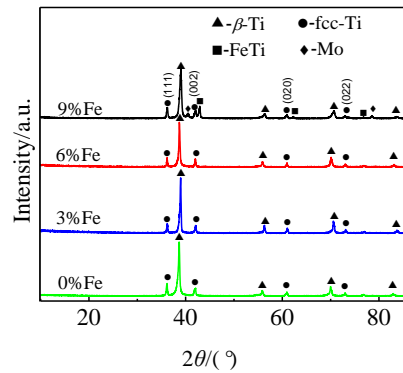


图 9 Fe 含量对烧结体 XRD 图谱的影响
Fig.9 Effect of Fe content on XRD patterns of sintered alloys

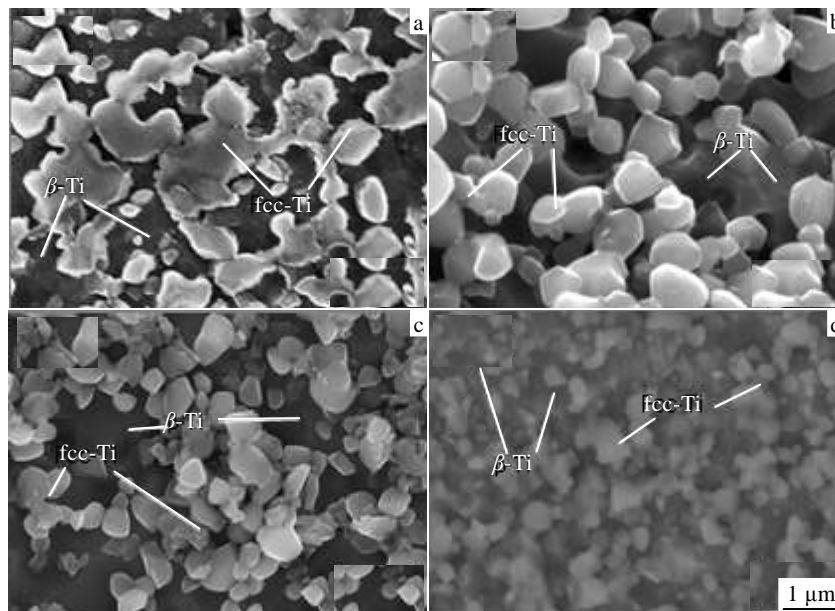


图 10 不同 Fe 含量的烧结体 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphologies of sintered alloys with different Fe contents: (a) Ti-8Mo, (b) Ti-8Mo-3Fe, (c) Ti-8Mo-6Fe, and (d) Ti-8Mo-9Fe

3 结 论

1) 采用机械合金化结合放电等离子烧结工艺首

次制备出含有 fcc-Ti 相结构的钛合金块体材料。当铁含量为 3%~9% 时，球磨 10 h 粉体经 900 °C 烧结可获得高致密度、并具有超细晶结构的钛合金，其显微组

织主要由 β -Ti 相基体及 fcc-Ti 颗粒组成, 其晶粒尺寸为 130~490 nm; 当铁含量升高至 9% 时, 烧结合除 β -Ti 及 fcc-Ti 相外, 开始产生 FeTi 相及单质 Mo。

2) 机械合金化过程中, Fe 元素的加入可显著提高合金体系的非晶形成能力, 并随 Fe 含量增加体系非晶形成能力增强, 粉末非晶相比比例增加。

3) 经 10 h 高能球磨后, 合成的非晶/纳米晶 Ti-Mo-Fe 粉末均具有良好的热稳定性, 具有较高玻璃转变温度 (653~673 K) 以及较宽的过冷液相区 (90~100 K)。

参考文献 References

- [1] Li Yuanyuan(李元元), Zou Liming(邹黎明), Yang Chao(杨超). *Journal of South China University of Technology*(华南理工大学学报)[J], 2012, 40(10): 43
- [2] Edward C, Bogumila K, Tomasz K *et al. Materials Characterization*[J], 2011, 62(5): 488
- [3] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al. Progress in Materials Science*[J], 2009, 54(3): 397
- [4] Liang Dandan(梁丹丹), Wang Dezhi(王德志), Wang Xiaoying(王小鹰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2607
- [5] Bao Y, Zhang M, Liu Y *et al. Journal of Porous Materials*[J], 2014, 21(6): 913
- [6] Sengo K, Akira M, Satoshi O *et al. Advanced Materials Research*[J], 2014, 783: 1280
- [7] Tang Huiping(汤慧萍), Liu Haiyan(刘海彦), Huang Yuanping(黄原平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(12): 1932
- [8] Cardoso F F, Ferrandini L P, Lopes S N E *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2014, 32: 31
- [9] Tab ica C M, Gordin D M, Mitran V *et al. Key Engineering Materials*[J], 2013, 592: 370
- [10] Kou H C, Lai M J, Tang B *et al. Ti 2011- Proceedings of the 12th World Conference on Titanium*[C]. Beijing: Science Press, 2012: 1206
- [11] La P, Ma J, Zhu Y T *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(19): 5167
- [12] Khang D, Lu J, Yao C *et al. Biomaterials*[J], 2008, 29(8): 970
- [13] Webster T J, Ejiogor J U. *Biomaterials*[J], 2004, 25(19): 4731
- [14] Zhou L M, Li Y Y, Yang C. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 553: 40
- [15] Turnbull D. *Contemporary Physics*[J], 1969, 10(5): 473
- [16] Wawner F E J, Lawless K R J. *Journal of Vacuum Science Technology*[J], 1969, 588(6): 588
- [17] Phasha M J, Bolokang A S, Ngoep P E. *Materials Letters*[J], 2010, 64(10): 1215

Fabrication and Characterization of PM Ultrafine Grained Ti-Mo-Fe Alloys for Biomedical Application

Xu Wei, Lu Xin, Xia Qing, Han Gang, Wang Tao, Qu Xuanhui
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Ti-8Mo-(0~9)Fe alloys were processed by mechanical alloying (MA) and subsequent spark plasma sintering (SPS) from elemental powders. The influences of preparation parameters on the performance of milled powders and sintered alloys were studied. The results show that in the Fe content range of 3 wt%~9 wt% titanium based alloys with high density and ultra-fine grain structure can be produced by SPS at 900 °C from the powders milled for 10 h. The microstructure of the titanium alloys mainly consists of β -Ti phase matrix and fcc-Ti particles, and the average grain size is in the range of 130~490 nm. It is the first time when titanium based alloys with face-centered cubic structure are produced. During the mechanical alloying process, the addition of Fe element greatly improves the glass forming ability of the alloy system, and the ability and the volume fraction of amorphous phase in the powders are obviously enhanced with increasing of Fe content. After high-energy ball-milling for 10 h, amorphous/nanocrystalline Ti-Mo-Fe composite powders exhibit favorable thermostability.

Key words: titanium alloy; ultra-fine grain; mechanical alloying; amorphous crystallization; microstructure

Corresponding author: Lu Xin, Ph. D., Associate Professor, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: luxin@ustb.edu.cn