

放电等离子烧结温度对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金 显微组织和力学性能的影响

杜未未¹, 张玉勤^{1,2}, 蒋业华¹, 周 荣¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 云南省钛材应用产品工程技术研究中心, 云南 昆明 650093)

摘 要: 利用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备了 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金, 研究了烧结温度对合金致密度、显微组织及力学性能的影响。结果表明: 在 950~1150 °C 烧结温度范围内合金主要由 β -Ti 相和 Ti-Nb-Ta-Zr 固溶体组成的混合基体及少量未熔化的 Nb、Ta 金属颗粒组成, 并且合金具有较高的致密度和抗压强度; 随着烧结温度的升高, 合金中混合基体组织尺寸越来越大且不断融合联结, Nb、Ta 金属颗粒数量越来越少且尺寸越来越小, 同时合金致密度和抗压强度呈增大趋势; 所制备的合金压缩弹性模量值在 50~57 GPa 之间, 具有良好的力学相容性, 烧结温度变化对其影响较小。

关键词: Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金; 放电等离子烧结; 烧结温度; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TF124; TG146.2⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0955-05

钛及钛合金具有良好的力学性能、优异的抗腐蚀性和生物相容性, 已成为人工关节、脊柱矫形内固定系统、牙种植体等硬组织替代和修复的首选材料^[1,2]。传统的钛及钛合金由于存在弹性模量与人体骨骼严重不匹配以及含有有害元素现象, 容易导致植入失败^[3-5]。基于上述原因, 具有低弹性模量、高比强度、耐腐蚀、无生物毒性的 β 型医用钛合金得到了研究人员的广泛关注。生物医用 β 型钛合金通常选用 Nb、Ta、Zr 作为合金化元素, 上述元素均无毒且在人体中不会引起不良反应, 同时与 Ti 具有极相似的组织结构和化学性能, 从而起到了降低弹性模量和强化作用^[6-8]。

Rack 等^[9-11]研制开发了 β 型 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金, 该合金弹性模量为 55 GPa 左右, 接近人骨的弹性模量(20~30 GPa), 同时其抗拉强度为 827 MPa、抗压强度为 996 MPa, 可以作为人体植入材料应用于承载较大的部位。但是 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金目前在临床上并没有得到实际应用, 主要是由于制备该合金一般采用真空熔炼法, 在制备过程中由于 Ti、Nb、Ta、Zr 元素熔点相差较大, 容易产生成分偏析、组织不均匀及疏松、缩孔等冶金缺陷。因而在制备过程中往往需要反复重熔 2~3 次, 这样又造成了材料成本增加和制备工艺过程复杂化^[12]。因此, Taddei 等^[13]采用冷等静压烧结方法制备了 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金, 但是所制得的

合金相对致密度最高只达到 93%, 仍然存在组织不均匀、孔洞等缺陷, 从而影响了合金的力学性能, 并没有从根本上解决真空熔炼法制备该合金所存在的问题。

放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, 简称 SPS) 是一种新型特种粉末烧结成形技术, 其具有烧结温度低、升降温速率快 (100 °C/min 以上)、烧结时间短、致密度高 (可达 99% 以上)、制备过程洁净等优点。利用 SPS 烧结技术制备 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金可以有效地解决合金成分偏析和组织不均匀问题。目前, 有关利用 SPS 方法制备 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金的报道涉及极少。因此, 本工作利用 SPS 烧结技术制备 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金, 研究了烧结温度对合金致密度、微观结构、显微组织及力学性能 (压缩强度、压缩弹性模量) 的影响。

1 实 验

将金属粉末 Ti、Nb、Ta、Zr (纯度为 99.9%, 粒度 <45 μm , 由北京蒙泰有研技术开发中心提供), 按照质量比 Nb: 35%、Ta: 5%、Zr: 7%、余量 Ti 进行称取; 接着将粉末放入行星式球磨机真空球磨罐中, 按球料比 3:1 加入不锈钢球, 同时加入无水乙醇并将其抽真空至 10 Pa, 在 300 r/min 速度下球磨混粉 10 h。将混合均匀的粉末烘干后装入石墨模具中, 在 SPS-515S 型

收稿日期: 2013-04-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31160197); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才培养资助项目 (2010CJ011)

作者简介: 杜未未, 女, 1988 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-6779966, E-mail: duweiweijiayou@163.com

放电等离子烧结设备 (SPS Syntex Inc., Japan) 上进行烧结。放电等离子烧结工艺为: 首先按 $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至所需烧结温度, 然后保温 5 min 后随炉快速冷却, 烧结过程中持续外加 40 MPa 轴向压力, 系统真空度为 $2\sim 10\text{ Pa}$ 。烧结温度分别为 950 、 1000 、 1050 、 1100 、 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

烧结后的试样相对致密度利用阿基米德排水法来测量; 微观结构分析在德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行; 显微组织利用德国 Ziess 大型金相显微镜分析; 组织分布状态与成分检测利用荷兰 Philips XL30 型扫描电镜 (SEM) 结合 EDS 能谱进行。合金试样的力学性能测试在日本岛津 AG-X 万能材料试验机上进行。根据 GB/T 7314-2005, 将试样线切割成尺寸分别为 $\Phi 4\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 和 $\Phi 2\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的小圆柱, 前者用来测量试样的抗压强度, 后者是用来测量试样的压缩弹性模量, 在实验过程中, 试样的压缩速率为 3 mm min^{-1} 。

2 结果与分析

2.1 烧结温度对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金致密度的影响

图 1 为烧结温度对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金相对致密度的影响, 从图中可以看出, 在 950 、 1000 、 1050 、 1100 、 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 种烧结温度下, 烧结试样均获得了 98% 以上的相对致密度。同时随着烧结温度的升高, 合金试样的相对致密度呈增大趋势, 在 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后合金相对致密度增大的趋势变缓, 在 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到 99.5% , 已经接近于合金的理论密度。Taddei 等^[13]采用冷等静压烧结方法制备了 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金, 其烧结过程中所加压力为 300 MPa , 烧结温度在 $900\sim 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 达到名义温度后保温 1 h , 再随炉冷却至室温, 该实验所得合金相对致密度的范围为 $91\%\sim 93\%$ 。通过对比可知, 采用 SPS

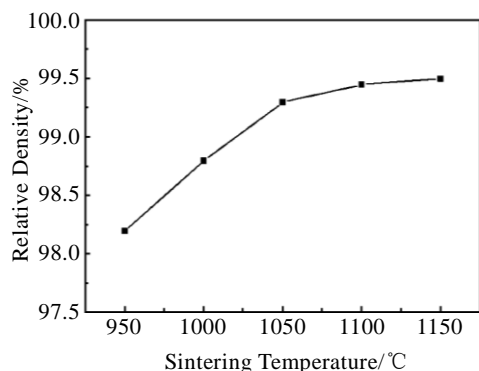


图 1 烧结温度对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金相对致密度的影响

Fig.1 Effect of sintering temperatures on relative density of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy

方法制备 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金可以在较低的烧结温度和较短的保温时间下获得远高于传统粉末烧结方法的相对致密度, 体现出了 SPS 烧结技术的优点, 而高的相对致密度将有利于合金获得较好的综合性能。

2.2 烧结温度对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金微观结构和显微组织的影响

利用 XRD 分析了合金烧结试样的微观结构, 图 2 为 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金在不同烧结温度时的 XRD 图谱。从图中可以看出, 在 950 、 1000 、 1050 、 1100 、 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 种烧结温度下, 合金均主要由 β -Ti 相组成, 其中残留少量的 α -Ti 相, 未发现形成其它金属间化合物。由于添加的合金元素 Nb、Ta 具有与 β -Ti 相同的体心立方结构, 而合金元素 Zr 晶体结构与 Ti 相同^[7], 故上述元素衍射峰与 β -Ti 相衍射峰重合, 因而通过 XRD 无法进行区分。XRD 检测结果表明, 利用 SPS 烧结方法制备的 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金属于近 β 型钛合金, 与熔炼法获得的合金微观结构一致。同时从图中还可以看出, 随着烧结温度的升高, 合金中的少量 α -Ti 相逐渐向 β -Ti 相转变, 且含量越来越少。

利用金相显微镜、SEM 背散射结合 EDS 能谱对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金试样组织形貌及分布状态进行了进一步分析。图 3 为合金在不同烧结温度时的光学显微组织照片, 图 4 为烧结温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的合金背散射电子像形貌及 EDS 能谱成分分析结果。根据分析结果可知, 试样中大块组织为 β -Ti 相和部分 Ti-Nb-Ta-Zr 固溶体形成的混合物, 光亮的颗粒状组织为未熔化的 Nb、Ta 金属颗粒, 两者之间存在少量针状的 α -Ti 相 (图 3f)。从图 3 可以看出, 当烧结温度为 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 合金中除了 β -Ti 相和部分 Ti-Nb-Ta-Zr 固溶体形成的混合物组织以外, 还存在较多未熔化的 Nb、Ta 金属颗粒, Zr 元素由于与 Ti 元素熔点接近, 已经固溶进基体相中; 随着烧结温度的升高, 合金中未熔化的

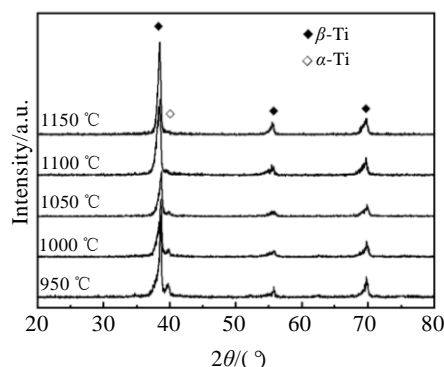


图 2 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金在不同烧结温度时的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy at different sintering temperatures

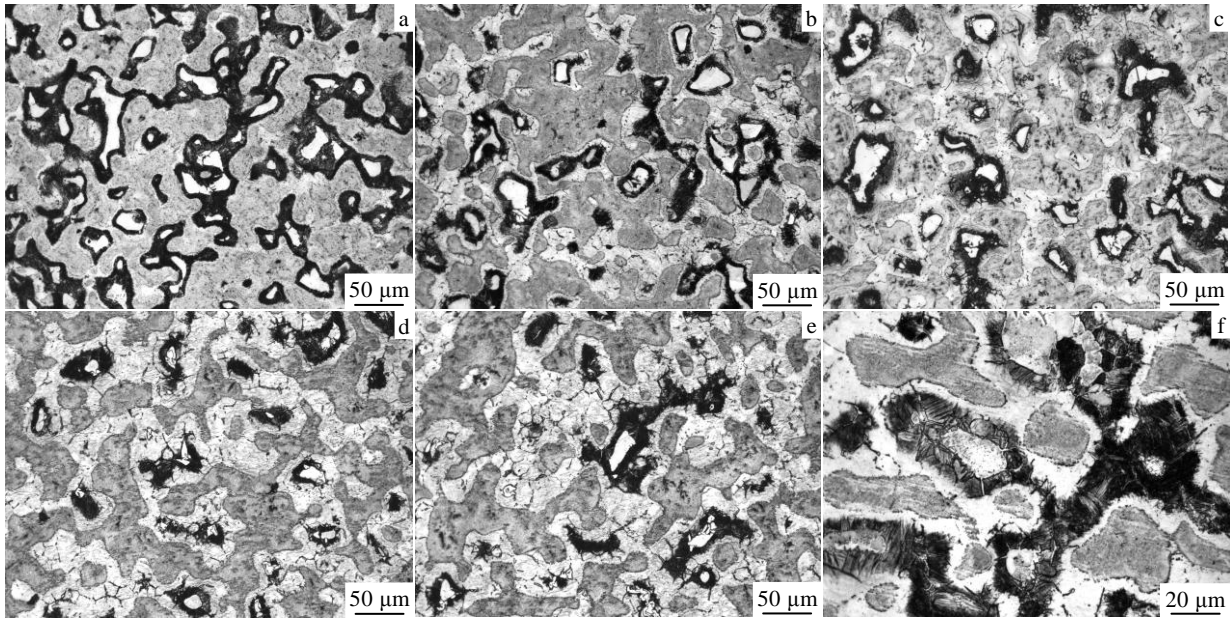


图 3 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金在不同烧结温度下的光学显微组织照片

Fig.3 Optical micrographs of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy at different sintering temperatures: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, and (f) 1150 °C

Nb、Ta 金属颗粒逐渐减少，尺寸较小的颗粒熔化并固溶进混合基体中，而尺寸大的颗粒从边缘熔化且尺寸变小。上述结果说明 Nb、Ta 金属颗粒随着烧结温度的升高出现了逐渐熔化的现象，这与 SPS 方法的烧结机理有关。在放电等离子烧结过程中，电极通入直流脉冲电流时瞬间产生放电等离子体，并使颗粒表面活化，在颗粒之间产生局部极高温，使得颗粒表面保持非常高的温度而引起蒸发和熔化^[14]。合金中 Ti、Zr 金属颗粒由于熔点较低，在温度和外加轴向压力作用下，互相融合形成大块基体组织。Nb、Ta 金属颗粒熔点远高于 Ti、Zr 颗粒，只在颗粒表面和边缘出现熔化现象，熔化的元素溶进基体相中形成固溶体，未熔化颗粒则镶嵌在基体中，与基体组织形成冶金结合。随着烧结温度的不断升高，Nb、Ta 金属颗粒数量越来越少且尺寸越来越小，混合基体组织尺寸也越来越大且不断融合联结在一起，这显然对合金性能提高是非常有利的。

2.3 烧结温度对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金力学性能的影响

图 5 为不同烧结温度时 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金的压缩弹性模量和抗压强度，表 1 为不同烧结温度时的压缩弹性模量和抗压强度值。由图 5 与表 1 可知，在 950、1000、1050、1100、1150 °C 5 种烧结温度下，合金的压缩弹性模量在 50~57 GPa 范围内，较纯钛和 TC4 合金弹性模量（110 GPa 左右）有大幅下降。同时与文献[9]报道的熔炼法制备的 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金弹

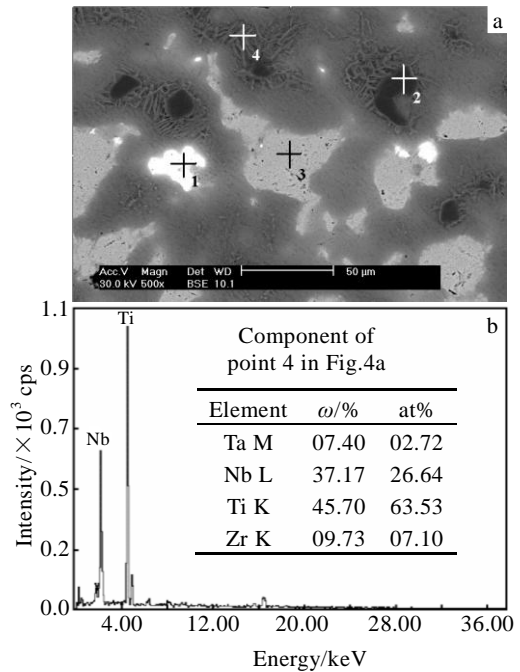


图 4 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金在 1000 °C 烧结时背散射电子形貌及 EDS 能谱分析

Fig.4 SEM-BSE micrograph (a) of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy sintered at 1000 °C and EDS semi-quantitative chemical composition assessment (b): (1) Ta, (2) Ti, (3) Nb, and (4) Ti-Nb-Ta-Zr

性模量相比（55 GPa 左右），SPS 法制备的合金弹性

模量与其基本一致，显示了良好的力学相容性。而随着烧结温度的升高，合金的压缩弹性模量变化不大，说明烧结温度变化对其影响较小。对于合金的抗压强度，在 5 种烧结温度下合金均具有较高的抗压强度，而且随着烧结温度的升高，合金的抗压强度呈增大趋势，与合金相对致密度的变化趋势互相吻合。合金抗压强度随烧结温度的变化与显微组织的变化具有密切的关系。根据前面的分析，合金在 950 °C 烧结时，组织中存在较多的 Nb、Ta 难熔金属颗粒且与基体组织的结合强度不高，这对合金的压缩性能是不利的，导致抗压强度最低；随着烧结温度的不断升高，合金中 β -Ti 相及 Ti-Nb-Ta-Zr 固溶体形成的混合基体组织尺寸越来越大且不断融合联结在一起，难熔金属颗粒越来越少其结合越来越紧密，提高了合金的抗压强度。与文献[10]报道的真空熔炼法制备的 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金抗压强度 996 MPa 相比，利用 SPS 烧结出的试样的抗压强度更高，这对该合金应用于人体中承载负荷较大的部位是有利的。

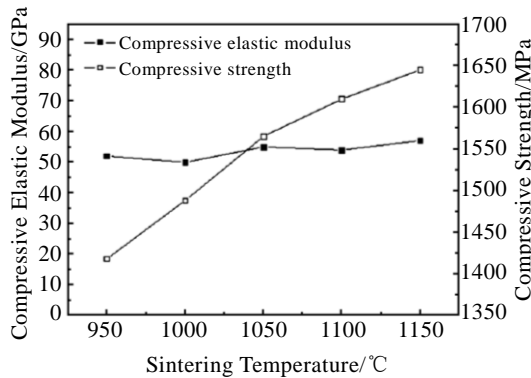


图 5 烧结温度对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金压缩弹性模量和抗压强度的影响

Fig.5 Effect of sintering temperatures on compressive elastic modulus and compressive strength of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy

表 1 烧结温度对 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金压缩力学性能的影响
Table 1 Effect of sintering temperatures on compressive mechanical properties of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy

Temperature/°C	950	1000	1050	1100	1150
Compressive elastic modulus/GPa	52	50	55	54	57
Compressive strength/MPa	1418	1488	1565	1610	1645

3 结 论

1) 放电等离子烧结方法制备的 Ti-35Nb-7Zr-5Ta

合金组织主要由 β -Ti 相与 Ti-Nb-Ta-Zr 固溶体组成的混合基体及少量未熔化的 Nb、Ta 金属颗粒组成；随着烧结温度的升高，合金中混合基体组织尺寸越来越大且不断融合联结在一起，Nb、Ta 金属颗粒数量越来越少且尺寸越来越小。

2) 放电等离子烧结方法制备的 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金具有较高致密度和抗压强度；随着烧结温度的升高，合金致密度和抗压强度呈增大趋势；合金的压缩弹性模量值在 50~57 GPa 之间，烧结温度变化对其影响较小。

参考文献 References

[1] Okazaki Y *et al. Biomaterials*[J], 1998, 19: 1197
 [2] Niinomi M, Kuroda D, Fukunaga K *et al. Materials Science and Engineering*[J], 1999, A263: 193
 [3] Huiskes R, Weinans H, Riebergen B. *Clin Orthop Relat Res*[J], 1992, 274: 124
 [4] Gu Guiyue(顾桂月), Chen Feng(陈 锋), Zhang Qiang(张 强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 678
 [5] Li Zuochen(李佐臣), Li Changliang(李长亮), Qiu Songbo(裘松波). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1988, 27(1): 59
 [6] Zhou Yu(周 宇), Yang Xianjin(杨贤金), Cui Zhenduo(崔振锋). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005, 30(1): 47
 [7] Wang Rongbin(王荣滨). *Nonferrous Metals Processing*(有色金属加工)[J], 2007, 36(5): 10
 [8] Li Jun(李 军), Zhou Lian(周 廉), Li Zuochen(李佐臣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(5): 398
 [9] Long M, Rack H J. *Biomaterials*[J], 1998, 19: 1621
 [10] Hanumantharaju H G, Shivanand H K. *2010 2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*[C]. Cairo: IEEE, 2010: 101
 [11] Rack H J, Qazi J I. *Materials Science and Engineering*[J], 2006, C26: 1269
 [12] Wang Liqiang(王立强), Yang Guanjun(杨冠军), Yang Huabin(杨华斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(7): 1136
 [13] Taddei E B, Henriques V A R, Silva C R M *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2004, C24: 683
 [14] Zhang Jiuxing(张久兴), Liu Kegao(刘科高), Zhou Meiling(周美玲). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2002, 20(3): 129

Effect of Spark Plasma Sintering Temperatures on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-35Nb-7Zr-5Ta Alloy

Du Weiwei¹, Zhang Yuqin^{1,2}, Jiang Yehua¹, Zhou Rong¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Engineering Technology Research Center of Titanium Products and Application of Yunnan Province, Kunming 650093, China)

Abstract: Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloys were fabricated by spark plasma sintering (SPS) technology. The effects of different sintering temperatures on the relative density, microstructure and mechanical properties of the alloys were studied. The results show that the alloys are mainly composed of the mixed matrix which contains β -Ti phase, Ti-Nb-Ta-Zr solid solution phase, as well as some unmelted Nb and Ta metal particles in the sintering temperature range from 950 to 1150 °C. In addition, the alloys have a higher relative density and a higher compressive strength. With the increasing of the sintering temperatures, the mixed matrix bonds further with each other and its size increases. Meanwhile, the size and the amount of the unmelted Nb and Ta metal particles decrease. And the relative density and the compressive strength of the alloys are increased. The prepared alloys exhibit a low compressive elastic modulus in the range of 50~57 GPa, and they reveal an excellent mechanical compatibility. The results also show that the effect of sintering temperatures on compressive elastic modulus is very little.

Key words: Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy; spark plasma sintering; sintering temperature; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Zhang Yuqin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-6779966, E-mail: zyqkust@yahoo.com.cn