

# 粉末冶金 Ti-Mo 合金的显微组织及力学性能

林迎午, 路新, 孙博, 刘程程, 曲选辉

(北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083)

**摘要:** 以元素粉末为原料, 采用模压烧结技术制备了 Ti-(8~20)Mo 合金, 并探讨了烧结工艺及 Mo 含量对合金组织和力学性能的影响规律。结果表明, 在 1400~1500 °C 范围内可制备出高致密且组织成分均匀的 Ti-Mo 合金材料。合金烧结致密化所需最低温度随 Mo 含量升高相应提高。当 Mo 含量(质量分数)为 8%~16%, 合金为典型魏氏体组织, Mo 含量提高可使合金中  $\beta$  相晶粒尺寸减小,  $\alpha$  片层含量降低并逐渐细化; 而 Ti-20Mo 合金则由单一等轴  $\beta$  相晶粒组成。模压烧结 Ti-Mo 合金力学性能优异, 其弹性模量范围为 59~68 GPa; 在 1450 °C 烧结制备的 Ti-14Mo 合金相对具有最佳的综合性能, 其硬度为 35.7HRC, 弹性模量为 62.2 GPa, 抗压强度为 2227 MPa, 压缩率为 29.1%。

**关键词:** 钛钼合金; 粉末冶金; 弹性模量; 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)05-1387-06

钛及钛合金因具有密度低、强度高、耐蚀耐热性好、生物相容性好、弹性模量低等优点, 获得了广泛的医学应用, 被称为最有发展前景的生物医用材料之一<sup>[1]</sup>。目前, Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-7Nb 凭借优良的综合性能, 成为医用植入物产品的主要材料。但研究发现, 长时间植入体内这些合金会向人体释放有毒的金属离子(铝离子和钒离子)。同时合金的弹性模量仍然远高于人体自然骨, 会引起组织“应力屏蔽”效应而导致植入失败<sup>[2]</sup>。因此, 研究和开发无毒、生物相容性更好、弹性模量更低新型医用  $\beta$  钛合金, 以适应临床对种植体材料的需求, 成为了当今生物医学金属材料的主要研究内容。在众多 Ti 的  $\beta$  相稳定元素中, Mo 元素安全无毒且能与 Ti 形成无限固溶体, 不仅能有效降低  $\alpha$ -Ti 向  $\beta$ -Ti 相转变的温度, 降低基体弹性模量, 还可提高 Ti 的强度和耐磨性。同时 Mo 元素有助于调节人体内的酸碱平衡, 并且在人体内可以作为一些酶的辅助因子<sup>[3,4]</sup>。因此 Ti-Mo 合金是目前极有发展前景的新型生物医用钛合金之一<sup>[5-8]</sup>。

与铸造等传统材料制备技术相比, 粉末冶金制备技术具有精密度高、成本低、少切削或无切削、损耗小、易于实现复杂零件的近终成形等特点。目前, 粉末冶金制备技术已经广泛应用于生物医用钛合金的制备。Deng<sup>[9]</sup>等人利用粉末冶金制备牙科种植材料 Ti-30Nb-8Zr-2Mo, 硬度达到 3900 MPa, 压缩强度为 1054 MPa。Zhu<sup>[10]</sup>等使用放电等离子烧结 (SPS) 工艺

制备出成分均匀的 Ti<sub>40</sub>Zr<sub>10</sub>Cu<sub>36</sub>Pd<sub>14</sub> 玻璃 Ti 合金/HA 复合材料, 所得复合材料具有更出色的生物相容性和生物活性。Edward<sup>[11]</sup>等使用选择性激光熔凝 (SLM) 技术成功制备出 Ti-6Al-7Nb 合金, 超过传统方法制备出的 Ti-6Al-7Nb 合金的性能。关于粉末冶金技术制备 Ti-Mo 基合金方面, 汤慧萍等<sup>[12]</sup>制备了 Ti-(1~7)Mo 合金, 研究表明 Mo 的添加有利于合金显微组织的细化; Delvat<sup>[13]</sup>等制备了 Ti-20Mo-(10~30)Ta 合金, 发现合金具有良好的延展性, 压缩率可达 50%; 梁丹丹<sup>[14]</sup>等以 Ti、Mo、TiH<sub>2</sub> 粉末为原料, 采用高能球磨与真空烧结工艺制备了 Ti-(10~21)Mo 合金, 并探讨了其抗弯性能; 表明 93% 致密度的 Ti-14Mo 合金具有最低的抗弯弹性模量为 64 GPa。前期研究均表明粉末冶金  $\beta$  型 Ti-Mo 合金作为生物医用材料有着广阔的应用前景。

本实验以元素粉末为原料, 采用模压烧结工艺制备 Ti-(6~20)Mo 合金, 系统讨论烧结温度和 Mo 元素含量对合金组织及力学性能的影响规律。

## 1 实验

以小于 25  $\mu\text{m}$  的 Ti 和 Mo 元素粉末为原料, 根据 Mo 含量不同配制成 6 种 Ti/Mo 混合粉末, 其中 Mo 含量(质量分数)分别为 8%, 10%, 12%, 14%, 16% 和 20%。为提高压坯的均匀性, 混合粉末采用双向压制, 压制压力为 520 MPa。随后将压坯放入管式炉内

收稿日期: 2016-05-05

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

作者简介: 林迎午, 男, 1992 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: real\_iker@163.com

进行常压烧结, 保护气氛为流动的高纯 Ar 气, 烧结工艺根据钛钼相图设定, 从常温以 5 °C/min 的升温速率升至 1000 °C, 在 1000 °C 保温 120 min, 再以 2 °C/s 的升温速率升至烧结温度 1100~1550 °C, 之后保温 120 min, 最终随炉冷却至室温, 即可得到 Ti-Mo 合金块体材料。

采用日本理学 (Rigaku) 公司 Dmax-RB 型 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪 (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ) 进行烧结体的物相分析。利用 kroll 溶液进行侵蚀, 之后采用 JSM-JSM-6510A 型扫描电镜 (SEM) 观测烧结体的显微组织形貌。

利用台式 HSRU-45 型硬度计来测定样品的洛氏硬度 HRC。利用阿基米德排水法测得各烧结体密度。采用电火花线切割机将模压烧结制备的合金坯块分别切成尺寸为  $\Phi 4\ \text{mm} \times 7\ \text{mm}$  压缩试样, 压缩试验在室温下 INSTRON 万能材料试验机上进行, 变形速率为  $0.002\ \text{s}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结体密度

图 1 表示不同烧结温度下制备 Ti-(8~20)Mo 合金的密度。由图表明, 对于同一种成分的合金, 随着烧结温度的提高, 烧结体的密度逐步提高并趋于稳定。此外随着 Mo 含量的提高, 合金致密度达到稳定的烧结温度逐渐提高, 分别为 1400 °C (8% 和 10%)、1450 °C (12% 和 14%)、1500 °C (16% 和 20%)。在以上烧结温度下所获得合金的相对致密度相差不大, 均在 97.5%~98.5% 范围内。

### 2.2 烧结体洛氏硬度

不同的烧结温度对 6 种 Ti-Mo 合金烧结体硬度的影响如图 2 所示。由图可知, 烧结温度和 Mo 含量对 Ti-Mo 合金的硬度影响显著。随着烧结温度的升高, 不同 Mo 含量的 Ti-Mo 合金的硬度逐步提高, 并均在

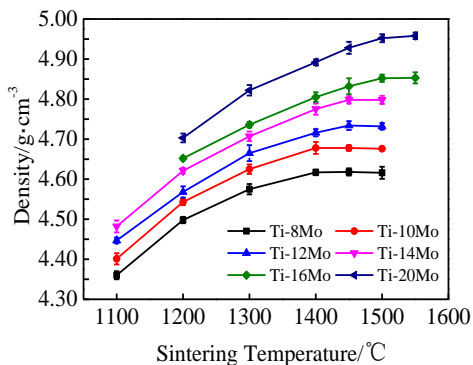


图 1 不同烧结温度下 Ti-Mo 合金的密度

Fig.1 Density of Ti-Mo alloys at different sintering temperatures

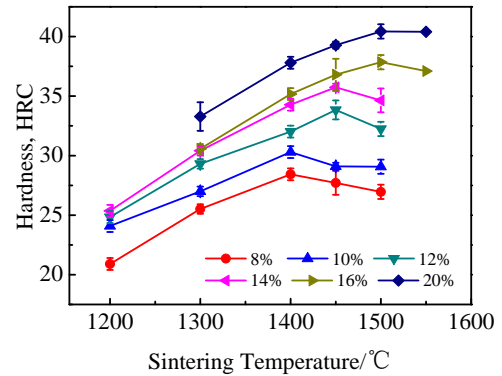


图 2 不同烧结温度下 Ti-Mo 合金的硬度

Fig.2 Hardness of Ti-Mo alloys at different sintering temperatures

达到峰值后, 呈现下降趋势。结合密度测试结果表明, 制备 Ti-Mo 合金峰值硬度所对应烧结温度分别为各合金烧结致密化的最低温度。即在 1400 °C 下烧结制备的 Ti-8Mo 及 Ti-10Mo 合金, 其硬度分别为 28.4, 30.3HRC; 而 Ti-12Mo (1450 °C)、Ti-14Mo (1450 °C)、Ti-16Mo (1500 °C)、Ti-20Mo (1500 °C) 分别为 33.8, 35.7, 37.9, 40.4HRC。此外, 随着 Mo 含量提高, 在 Mo 的固溶强化作用下, 合金的硬度呈现明显上升趋势。

### 2.3 烧结温度对显微组织的影响

图 3 为 Ti-10Mo 合金在不同烧结温度下的 X 射线衍射图谱。由图表明不同烧结温度下所获得的烧结体物相组成相近, 均由  $\alpha$  相和  $\beta$  相组成。随着烧结温度的升高,  $\beta$  相对应衍射峰相应有所增强。

图 4 为 Ti-10Mo 合金在不同烧结温度下制备出烧结样的显微组织。可以明显看出, 烧结温度较低为 1200 °C 时, 合金组织不均匀, 存在 Mo 的富集。这是由于烧结温度较低时, Mo 元素扩散速率较低导致扩散不均匀, 在冷却过程中低 Mo 含量或无 Mo 区域则

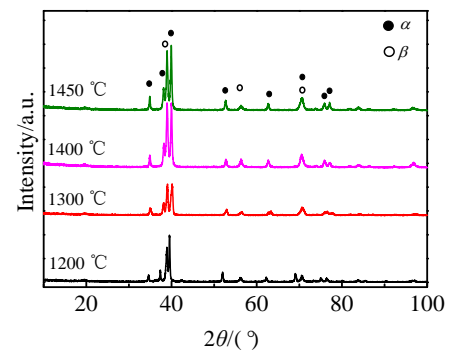


图 3 不同烧结温度下 Ti-10Mo 合金 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ti-10Mo alloy at different sintering temperatures

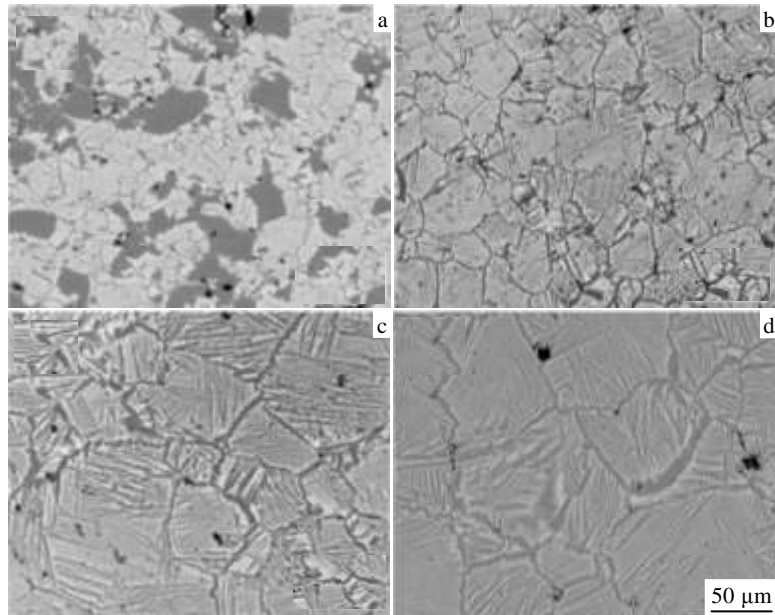


图 4 不同烧结温度下 Ti-10Mo 合金的显微组织

Fig.4 SEM microstructures of Ti-10Mo alloy at different sintering temperatures: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, and (d) 1450 °C

由  $\beta$ -Ti 相直接转变为  $\alpha$  相，因此存在块状  $\alpha$  相区。而当烧结温度在 1200 °C 以上，Mo 元素完全扩散，烧结体显微组织较均匀， $\alpha$  相以片层状从  $\beta$ -Ti 相晶界及颗粒内部析出，形成典型魏氏体组织。随着烧结温度的升高， $\beta$  晶粒趋于长大， $\alpha$  片层组织增粗，片层数量减少，如图 4b~4d 所示。

#### 2.4 Mo 含量对合金组织的影响

选择在最低烧结致密化温度下制备的 Ti-Mo 合金样品，比较其 Mo 含量对合金显微组织的影响规律。图 5 为不同 Mo 含量的 Ti-Mo 合金的 X 射线衍射图谱。由图可知，Ti-(8~16)Mo 合金物相均由  $\alpha$  和  $\beta$  两相组成，随 Mo 含量的增加， $\beta$  相含量明显增加。当 Mo 含量为 12% 时，开始形成以  $\beta$  相为主含有少量  $\alpha$  相的物相结构。当 Mo 含量为 20% 时，合金表现为单一  $\beta$  相，这

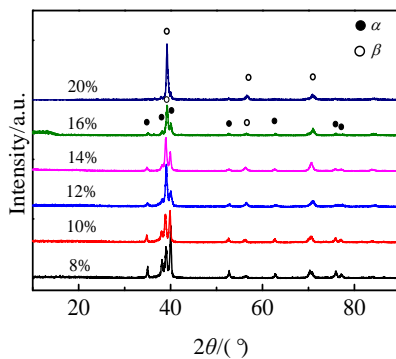


图 5 不同成分钛钼合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Ti-(8~20) Mo alloys

和 Lee 等<sup>[15]</sup>的研究结果相符。这是由于 Mo 为  $\beta$  型稳定元素，Mo 含量的提高可阻碍  $\alpha$  相在降温过程中的析出，而将高温时的  $\beta$  相保留至室温。

图 6 为不同 Mo 含量的 Ti-Mo 合金显微组织。可以看出，对于不同 Mo 含量的 Ti-Mo 合金，在烧结温度为 1400 °C (8% 和 10%)、1450 °C (12% 和 14%) 以及 1500 °C (16% 和 20%) 可以得到高致密且组织均匀的合金。当 Mo 含量低于 14% 时，合金为由等轴  $\beta$  晶粒及其内部  $\alpha$  片层组成的魏氏体组织。随 Mo 含量的提高， $\beta$  晶粒尺寸趋于减小，同时  $\alpha$  片层含量降低，片层变窄。当 Mo 含量在 20% 时，基本全部由粗大的等轴  $\beta$  晶粒组成。其显微组织与 XRD 分析结果相一致。

晶粒长大速度由原子扩散迁移速度决定，一方面随着烧结温度的升高，烧结驱动力增加，原子扩散速度增大，由颗粒界面形成的晶粒界面快速向颗粒内部移动，导致晶粒长大。但另一方面由于 Mo 原子的扩散速率较低，随着 Mo 含量的提高，颗粒界面的消失会因为 Mo 含量的增加而明显减缓，晶粒界面迁移阻力增大，抑制了晶粒的长大，起到了细化晶粒的作用。在 1450 °C 较高温度下制备的 Ti-12Mo 合金相对于 1400 °C 制备的 Ti-8Mo， $\beta$  相晶粒呈现尺寸减小的趋势 (图 6a、6c)，即表明此时 Mo 含量增加对于原子扩散速率的抑制作用占主导。而对于 Ti-16Mo 及 Ti-20Mo，由于其烧结温度进一步提高 (1500 °C)，Mo 元素扩散完全，在高温时与 Ti 基体形成均匀  $\beta$  相晶粒在高温下晶界迁移速度加快，而使得形成的组织较 Ti-14Mo 合

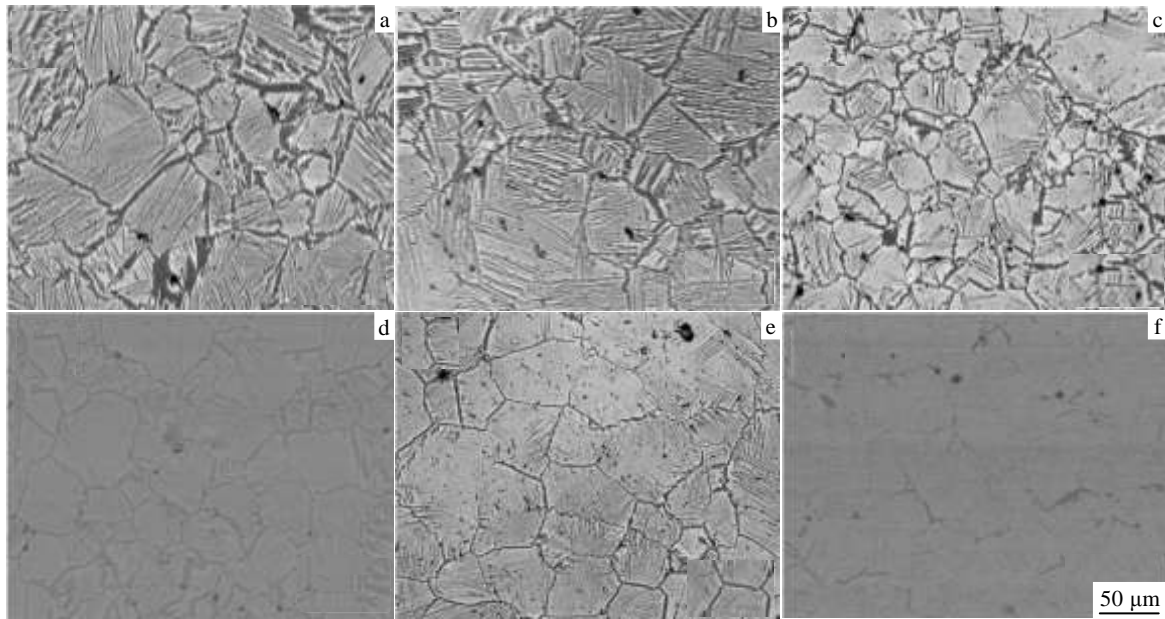


图 6 Ti-(8~20)Mo 的合金显微组织

Fig.6 SEM microstructures of Ti-(8~20) Mo alloy at different sintering temperatures: (a) 8% (1400 °C), (b) 10% (1400 °C), (c) 12% (1450 °C), (d) 14% (1450 °C), (e) 16% (1500 °C), and (f) 20% (1500 °C)

金晶粒有所长大 (图 6d~6f)。同时 Mo 元素在  $\beta$  相中富集, 提高 Mo 含量可有助于在降温过程中稳定  $\beta$  相而阻碍  $\alpha$  相的析出, 因而随 Mo 含量提高,  $\alpha$  片层体积分数明显减少, 同时厚度变窄。

### 2.5 室温压缩性能

图 7a 表示采用模压烧结制备不同 Mo 含量的 Ti-Mo 合金的室温压缩性能。总体上, Ti-Mo 合金具有较优秀的室温力学性能, 其抗压强度在 2000 MPa 以上。可以明显看出, 随着 Mo 含量的增加, 合金的强度逐步提高; 当 Mo 含量为 16%, 强度出现较大幅度提升并达到峰值, 含 20%Mo 合金强度则呈现小幅回落。在 Mo 含量小于 14% 时, 压缩率随着 Mo 含量的增加平稳上升, 持续提高 Mo 含量, 在 14%Mo 时压缩率达到峰值之后呈现下降趋势。图 7b 表明制备 Ti-(8~20)Mo 合金的弹性模量  $E$  值整体变化不大, 随着 Mo 含量的提高在 59~68 GPa 范围内逐渐降低, Ti-16Mo、Ti-20Mo 的弹性模量基本处于同时水平, 在 59 GPa 左右。

Ti-Mo 合金的室温力学性能与其显微组织密切相关, 主要包括  $\beta$  相晶粒尺寸及其体积分数, 以及  $\alpha$  相片层组织形貌 3 个方面的影响。晶粒尺寸降低可以缩短滑移面, 减小同一滑移面上位错运动的长度和位错堆积, 降低滑移面交界处和晶界的应力集中, 不利于裂纹的形核及扩展, 因而有利于提高材料的强度和塑性。另一方面, 在组织中较粗大的  $\alpha$  相层片会使位错滑移困难, 在变形过程中容易形成位错网络和长的位

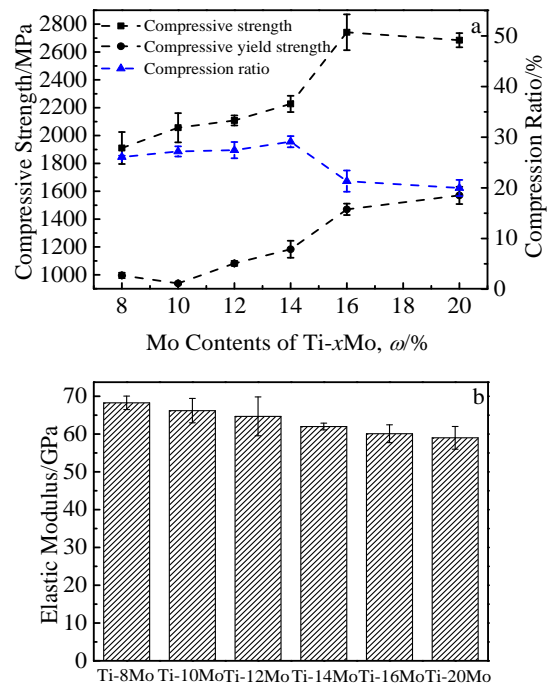


图 7 不同 Mo 含量的 Ti-Mo 合金的压缩性能和弹性模量  
Fig.7 Compression performance (a) and elastic modulus (b) of Ti-(8~20)Mo alloy

错塞积, 导致合金过早解理断裂, 故较粗大的  $\alpha$  相片层组织会恶化合金的强度及塑性。此外, 由于  $\beta$  相为体心立方结构, 相对于密排六方结构的  $\alpha$  相滑移系数

目较多, 故变形能力强, 相对于  $\alpha$  相具有良好的塑性。

对于具有相近组织类型的 Ti-(8~14)Mo 合金, 提高 Mo 含量可使晶粒细化、同时  $\beta$  相体积含量增加、 $\alpha$  相片层变窄, 同时在 Mo 的固溶强化作用下, 合金表现为强度与塑性指标同时提高。当 Mo 含量提高至 16% 及 20%, 在 1500 °C 较高烧结温度下  $\beta$  相等轴晶粒变得粗大, 是致使合金塑性降低的主要原因。而相对于 Ti-20Mo, Ti-16Mo 合金具有更高的强度, 分析其原因是组织中由于存在少量细小的  $\alpha$  相片层, 对  $\beta$  相基体具有一定的析出强化作用, 这也与 Majumdar<sup>[16]</sup> 的研究结果相一致。

弹性模量主要与金属原子结构有关, 取决于原子间结合力的大小, 多相合金的弹性模量主要受相组成和其体积分数的影响, 而研究表明 Ti 合金中  $\beta$  相的弹性模量明显低于  $\alpha$  相<sup>[7]</sup>。所以对于制备 Ti-Mo 合金, 随 Mo 含量升高,  $\beta$  相体积分数的增加, 致使合金弹性模量相应降低。对于 16~20Mo, 合金基本全部由  $\beta$  相组成, 故两者弹性模量相差不大。

通过其他研究结果可以发现, 模压烧结 Ti-Mo 合金的弹性模量明显低于传统牙科材料, 如 Ti-6Al-4V (113~121 GPa)、TA2 (102 GPa)、316L (193 GPa) 等, 与铸造 Ti-Mo 合金相比, 弹性模量 (78~93 GPa) 也有降低, 主要是因为铸造 Ti-Mo 合金中有  $\omega$  相生成。与新型  $\beta$  型合金 Ti-13Nb-13Zr 相比, 两者弹性模量相当, 但 Ti-Mo 合金的强度明显较高。Ti-(8~20)Mo 合金的弹性模量为 59~68 GPa, 大于牙本质的弹性模量, 处在牙釉质的弹性模量范围内 (46~130 GPa), 由此可知, 模压烧结 Ti-Mo 合金在口腔医用材料应用方面有很大潜能。相比而言, Mo 含量为 14% 的 Ti-Mo 合金的综合性能最佳。具有较低的弹性模量 62.2 GPa, 较高的抗压强度和最佳的塑性, 分别达到 2227 MPa 和 29.1% (压缩率)。虽然弹性模量略高于 Ti-16Mo、Ti-20Mo, 但考虑到合金密度、生物相容性及加工成本等因素, Mo 含量更低且烧结温度更低的 Ti-14Mo 合金显然更具优势。

### 3 结 论

1) 以元素粉末为原料, 采用模压烧结工艺, 在 1400~1500 °C 温度范围内, 可制备高致密且成分均匀的 Ti-(8~20)Mo 合金, 随着 Mo 含量升高, 合金烧结致密化所需最低温度相应提高, 获得 Ti-Mo 合金的致密度基本保持在 98% 左右。

2) Ti-(8~16)Mo 合金为典型魏氏体组织, 提高 Mo 含量, 合金中  $\beta$  相晶粒尺寸减小, 同时  $\beta$  相体积含量显著增加,  $\alpha$  片层逐渐细化。而 Ti-20Mo 合金则由单

一等轴  $\beta$  相晶粒组成。

3) 模压烧结 Ti-Mo 合金表现出较优异的力学性能, 其弹性模量在 59~68 GPa 范围内。相比而言, 在 1450 °C 烧结制备的 Ti-14Mo 合金具有最佳的综合性能, 其硬度为 35.7HRC, 弹性模量为 62.2 GPa, 抗压强度为 2227 MPa, 压缩率为 29.1%。

### 参考文献 References

- [1] Zou Liming(邹黎明), Yang Chao(杨超), Li Yuanyuan(李元元). *Materials Review(材料导报)*[J], 2011, 25(15): 82
- [2] Niinomi M, Kuroda D, Fukunaga K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 263(2): 193
- [3] Xu Lijuan(徐丽娟), Chen Yuyong(陈玉勇), Liu Zhiguang(刘志光). *Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)*[J], 2006, 26(7): 406
- [4] Long M, Rack H J. *Biomaterials*[J], 1998, 19(18): 1621
- [5] Rezende M C R A, Alves A P R, Codaro E N *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2007, 18(1): 149
- [6] Oliveira N T C, Guastaldi A C. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(4): 938
- [7] Simka W, Krzakała A, Korotin D M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 96: 180
- [8] Ho W F, Ju C P, Chern L. *Biomaterials*[J], 1999, 12(20): 2115
- [9] Deng J Y, Cui C X, Liu S J *et al.* *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*[J], 2009, 13(16): 3189
- [10] Zhu S L, Yang X J, Cui Z D. *Intermetallics*[J], 2011, 19(4): 572
- [11] Edward C, Bogumiła K, Tomasz K *et al.* *Materials Characterization*[J], 2011, 62(5): 488
- [12] Tang Huiping(汤慧萍), Liu Hanyan(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
- [13] Delvat E, Gordin D M, Gloriant T *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2008, 1(4): 345
- [14] 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(012): 2607
- [15] Lee E B, Han M K, Kim B J *et al.* *International Journal of Materials Research* [J], 2014, 105(3): 153
- [16] Majumdar P, Singh S B, Chakraborty M. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2011, 4(7): 1132

## Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Mo Alloys by Powder Metallurgy Process

Lin Yingwu, Lu Xin, Sun Bo, Liu Chengcheng, Qu Xuanhui

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Ti-(8~20)Mo alloys made from elemental powders were fabricated by a powder metallurgy technique. The effects of sintering temperature and Mo content on the microstructure and mechanical properties were studied. The results show that the Ti-Mo alloys with high-density and uniform microstructure can be produced in the sintering temperature range of 1400~1500 °C. The lowest sintering temperature for densification gradually increases with the rise of Mo content. Ti-(8~16)Mo alloys exhibit typical widmanstatten structure, whereas the Ti-20Mo alloy consists of single equiaxed  $\beta$  grains. In the range of 8%~16% of Mo, increasing Mo content can decrease  $\beta$  grains in size, and correspondingly the  $\alpha$  lamellars become less and thinner. The as-PMed Ti-(8~20)Mo alloys show good mechanical performance, and possess lower elastic modulus of 59~68 GPa. In comparison, the Ti-14Mo alloy sintered at 1450 °C exhibits superior mechanical properties with hardness of 35.7HRC, compressive strength of 2227 MPa, compression rate of 29.1%, and elastic modulus of 62.2 GPa.

**Key words:** Ti-Mo alloy; powder metallurgy; elastic modulus; 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