

# 烧结温度对凝胶注模多孔 Ni-Ti 合金性能的影响

段柏华<sup>1,2,3</sup>, 谢春革<sup>1,2</sup>, 王德志<sup>1,2</sup>, 万 幸<sup>1,2</sup>

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(3. 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 以 TiH<sub>2</sub> 粉及雾化 Ni 粉为原料, 采用凝胶注模成型技术, 制备出 Ni-Ti 凝胶生坯, 再通过真空干燥、脱脂以及烧结工艺制备出多孔 Ni-Ti 合金。运用 XRD、SEM 对多孔 Ni-Ti 合金进行了相成分及微观结构表征, 分析了不同烧结温度对于多孔 Ni-Ti 合金孔隙率、力学性能、物相成分及微观形貌的影响。结果表明, 随着烧结温度的增加, 孔隙率降低, 抗压强度和杨氏模量增加。对固相体积分数为 45% 的生坯, 在 1050 °C 下高真空烧结 2 h, 制备出孔隙率为 42.65%, 抗压强度为 202.65 MPa, 杨氏模量为 17.14 GPa, 主相为 NiTi 相的多孔 Ni-Ti 合金。基体满足人体骨性能需要。

**关键词:** 凝胶注模成型; 多孔 Ni-Ti 合金; 固相体积分数; 烧结温度

中图分类号: TF125.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1674-05

Ni-Ti 合金具有优良的形状记忆效应和超弹性, 良好的生物相容性与抗腐蚀性能以及可调控的力学性能等优点, 广泛应用于医学植入材料领域<sup>[1-3]</sup>。多孔结构的引入, 一方面通过制备工艺调节孔隙性能可使材料与人体骨骼的弹性模量达到最佳匹配, 从而避免因弹性模量差异产生的“应力屏蔽效应”导致的骨组织萎缩; 另一方面, 其多孔结构允许体内组织的生长与体液的传输, 使得植入材料的固定更安全可靠。因而多孔 Ni-Ti 形状记忆合金, 在医用材料领域具有非常广泛的应用前景<sup>[4,5]</sup>。国内外制备 Ni-Ti 合金主要通过粉末冶金方法, 具体有元素混合烧结法<sup>[6,7]</sup>, 等离子活化烧结法<sup>[8]</sup>, 机械合金化法<sup>[9]</sup>, 自蔓延高温反应法<sup>[10]</sup>。但这些方法均难以制备复杂形状产品。而粉末注射成型法虽能低成本制备形状复杂零件, 但它不适于尺寸较大的个性化复杂移植体的制备<sup>[11-13]</sup>。寻求一种制备综合性能更高的多孔 Ni-Ti 合金及复杂形状部件的近净成形新方法就显得极其紧迫和重要。

凝胶注模成型技术是一种新型的粉末近净成形技术, 容易获得大尺寸, 形状复杂的制件, 且模具成本低廉。此外, 它可以通过改变浆料的固相体积分数来控制材料的孔隙率和力学性能, 是一种制备多孔材料及近净成形制品的好方法, 目前已成功应用于陶瓷粉末成形领域<sup>[14-16]</sup>。近年来, 此技术逐渐开始应用于金

属粉末成形, 国内外研究者运用凝胶注模成型技术制备出了铜基合金、钛合金、铝基合金及不锈钢等材料<sup>[15-24]</sup>。作者前期以还原 Ti 粉及 Ni 粉为原料, 采用凝胶注模成型技术开展了多孔 Ni-Ti 合金的制备初步研究<sup>[25]</sup>。本实验以价格相对低廉的 TiH<sub>2</sub> 粉代替 Ti 粉为原料制备出性能优异的多孔 Ni-Ti 合金, 重点研究烧结温度对于多孔 Ni-Ti 合金孔隙率、物理性能、微观形貌以及物相组成的影响。

## 1 实验

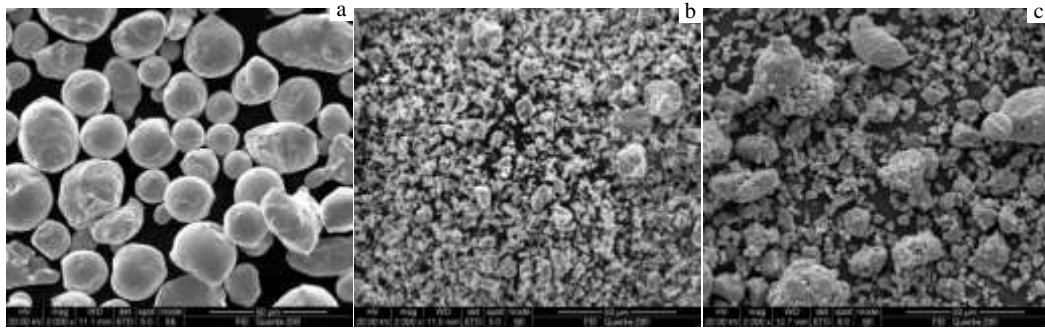
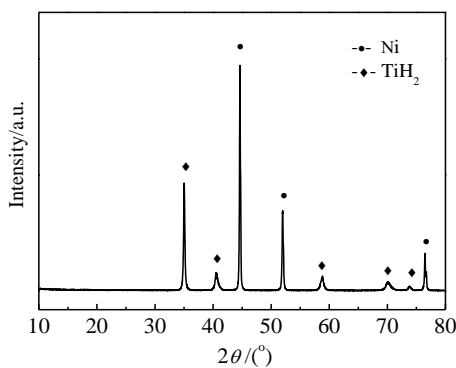
实验选用的金属粉末分别为水雾化法制备的 Ni 粉 (纯度 99.5% 以上, 平均粒径 28.41 μm), 机械破碎法制备的 TiH<sub>2</sub> 粉 (纯度 99.5% 以上, 平均粒径 9.59 μm)。图 1、图 2 分别为金属粉末形貌与混合粉末 XRD 图谱。凝胶注模成型过程中所用化学试剂有: 单体甲基丙烯酸胺 (MAM), 交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 分散剂柠檬酸铵, 引发剂过硫酸铵 (APS), 催化剂 N,N,N,N,-四甲基乙二胺 (TEMED)、添加剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、氨水、去离子水等, 以上试剂均为化学纯。

将单体与交联剂按照一定比例加入到去离子水中配制成预混液; 随后往得到的预混液中加入 2% 粉体质量的分散剂柠檬酸铵, 加入氨水调节溶液 pH 值至

收稿日期: 2016-05-17

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2015JJ2170); 国家自然科学基金 (51274246); 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放课题基金 (10500-410500023)

作者简介: 段柏华, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877221, E-mail: duan-bh@csu.edu.cn

图 1 Ni 粉, TiH<sub>2</sub> 粉和 Ni-TiH<sub>2</sub> 混合粉末的 SEM 形貌Fig.1 SEM images of metal powders: (a) Ni, (b) TiH<sub>2</sub>, and (c) Ni-TiH<sub>2</sub> mixed powder图 2 Ni-TiH<sub>2</sub> 混合粉末 XRD 图谱Fig.2 XRD pattern of Ni-TiH<sub>2</sub> mixed powder

10, 与 Ni-TiH<sub>2</sub> 粉末混合配置出不同固相体积分数的浆料。将所得浆料按球料比 1:1 在 QM-BP 行星球磨机中以 200 r/min 转速球磨 1 h, 制备出低粘度、流动性良好、混合均匀的 Ni-TiH<sub>2</sub> 浆料; 再向球磨后的浆料中加入适量的引发剂与催化剂后注模, 并将模具放入 202 型电热恒温干燥箱中, 在 50~70 °C 下使浆料中的有机单体发生聚合反应生成三维网状结构的高聚物, 包裹金属粉末, 形成定型坯体。脱模后继续干燥得到凝胶生坯; 将干燥后的生坯在高真空条件下脱脂去除有机物, 升温至不同温度烧结得到最终所需要的多孔 Ni-Ti 合金。

采用 JY202 型电子天平 (精度 0.01 g) 对试样进行称量; 利用阿基米德原理和浸渍法测量 Ni-Ti 合金的密度以及孔隙率; 采用 GB7314-87 (金属压缩试验方法) 进行抗压强度以及弹性模量的测试; 采用荷兰 FEI Quanta 200 扫描电镜对粉料及烧结制品进行微观形貌分析; 采用日本理学 D/Max2500 型 X 射线衍射仪对 Ni-Ti 烧结体进行物相定性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 烧结温度对孔隙率的影响

将固相体积分数为 42% 与 45% 的凝胶生坯脱脂后分别在 950、1000、1050 和 1100 °C 下进行高真空烧结, 保温 2 h 得到多孔 Ni-Ti 合金。图 3 所示为多孔 Ni-Ti 合金孔隙率随烧结温度变化的曲线。由图可以看出, 合金的孔隙率随着烧结温度的升高而呈现明显下降趋势, 以固相体积分数为 42% 的 Ni-Ti 合金为例, 烧结温度由 950 °C 升高到 1000、1050 和 1100 °C 时, 孔隙率由 52.42% 分别降低至 46.39%、42.65% 和 39.57%。随着烧结温度增高, Ni-Ti 原子之间的扩散速率增加, 孔隙随着互扩散的进行逐渐闭合甚至消失, 所制备的合金更加致密化, 表现为 Ni-Ti 烧结体的孔隙率降低。在相同的烧结温度下, 固相体积分数为 45% 的 Ni-Ti 合金孔隙率明显低于固相体积分数为 42% 的 Ni-Ti 合金。这是因为较高固相体积分数的凝胶生坯内部颗粒之间的间距相对较小, 其间距在烧结过程中随着原子之间的不断扩散进一步缩小, 形成的总孔隙量减少及孔隙尺寸降低, 呈现出较低的孔隙率。

### 2.2 烧结温度对抗压强度和杨氏模量的影响

图 4 所示分别为两种固相体积分含量 (42% 与 45%) 的多孔 Ni-Ti 合金的抗压强度随烧结温度变化的曲线。可以看出, 在保温 2 h 的条件下, 随着烧结温度的增加, 其抗压强度也增加, 固相体积分数为 45% 的 Ni-Ti 合金的抗压强度随着温度的升高由 101.02 MPa 逐渐上升至 143.66、202.65 与 255.31 MPa; 在相同烧结温度下, 固相体积分数为 45% 的合金的抗压强度要高于固相体积分数为 42% 的合金。在一定固相体积分数下, 随着烧结温度的升高, 坯体内部原子之间的相互扩散速率增大, 合金化程度也相对增大, 坯体致密化程度增大。对于粉末冶金材料而言, 其力学性能与致密度有着较强的依赖关系, 因此在较高烧结温度下, 致密度越高, 抗压强度越大。

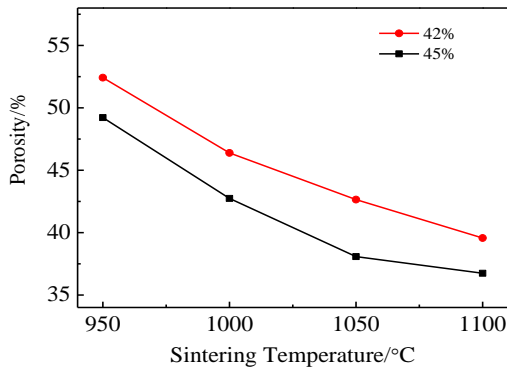


图 3 2 固相分数多孔 Ni-Ti 合金孔隙率随烧结温度的变化曲线  
Fig.3 Porosity of porous Ni-Ti alloy with two solid loading as a function of sintering temperature

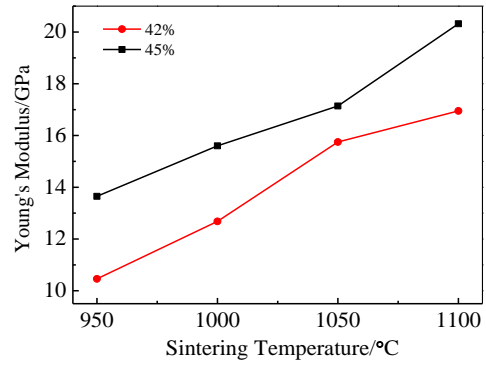


图 5 2 固相分数多孔 Ni-Ti 合金杨氏模量随烧结温度的变化曲线

Fig.5 Young's modulus of porous Ni-Ti alloy with two solid loading as a function of sintering temperature

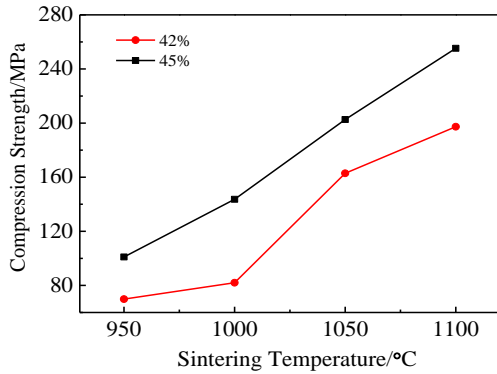


图 4 2 固相分数多孔 Ni-Ti 合金抗压强度随烧结温度的变化曲线

Fig.4 Compression strength of porous Ni-Ti alloy with two solid loading as a function of sintering temperature

图 5 所示为多孔 Ni-Ti 合金的杨氏模量随烧结温度的变化曲线。从图可以看出，多孔 Ni-Ti 合金的弹性模量随着烧结温度的升高而增大，这跟抗压强度与烧结温度的关系非常相似；随着烧结温度由 950 °C 升高到 1000、1050 和 1100 °C 时，固相体积分数为 45% 的合金的杨氏模量分别由 13.65 GPa 上升到 15.60、17.14 和 20.32 GPa。总体而言，在 1050 °C 条件下烧结所制备的多孔 Ni-Ti 合金抗压弹性模量相对适合，与人体骨的弹性模量较为接近，可满足作为生物材料的基本要求。

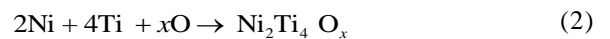
### 2.3 烧结温度对断口形貌的影响

图 6 为在不同烧结温度下保温 2 h 烧结后得到的多孔 Ni-Ti 合金的断口形貌。由图可知，坯体断口均比较平齐，呈现出明显的金属光泽，断口没有出现“韧窝”及“河流花样”等形貌，属于较为典型的沿晶脆性断裂。这是由于烧结体在合金化过程中形成了 NiTi<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Ti 等杂质相，使烧结体脆性增大；其次，烧结体的

多孔结构也会使坯体脆性增强，因此呈现出脆性断裂特征。从图中还可以看出，在较低烧结温度（950~1000 °C）下，断口中的孔隙呈现出孔径尺寸较大的开口孔隙结构，且孔隙数量相对于较高温度的多；随着烧结温度的升高，孔隙尺寸逐渐降低，开口孔隙逐渐消失，如图 6d 所示，断口中出现了明显的闭口孔隙。在较高温度（1100 °C），Ni-Ti 烧结体中由于 Ni-Ti 原子的进一步扩散，晶粒的逐渐长大导致颗粒之间相互靠拢而连接得更加紧密，连通的孔隙逐渐闭合，闭口孔隙数量呈现逐步增大的趋势。

### 2.4 烧结温度对物相组成的影响

到目前为止，还没有关于采用粉末成型技术制备出单一 NiTi 相合金的报道。在成型过程中，往往会伴随着 NiTi<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Ti 等杂质相的生成，而这些杂质相在热力学上属于稳定状态，一旦生成便很难通过后续热处理方法去除。获得单一 NiTi 相最大的困难在于如何防止合金的氧化。然而，鉴于仪器设备以及原料纯度等条件的限制，Ti 与氧由于具有较强的亲和性，即使在较低温度条件下也会发生反应生成 TiO<sub>2</sub>，如式（1）所示；同时，Ti 与 Ni 以及氧极易发生反应生成类似于 NiTi<sub>2</sub> 结构的氧化物 Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>x</sub> (0 < x < 1)，如式（2）所示；由于 Ti 发生氧化反应而被消耗，使得其与 Ni 的比例降低，导致 Ni 的富余而发生反应生成另一种杂质相 Ni<sub>3</sub>Ti，如式（3）所示<sup>[26]</sup>。



本实验采用 TiH<sub>2</sub> 粉为原料，有效防止 Ti 在低温条件下发生氧化反应生成上述杂质相。根据式（4），TiH<sub>2</sub>

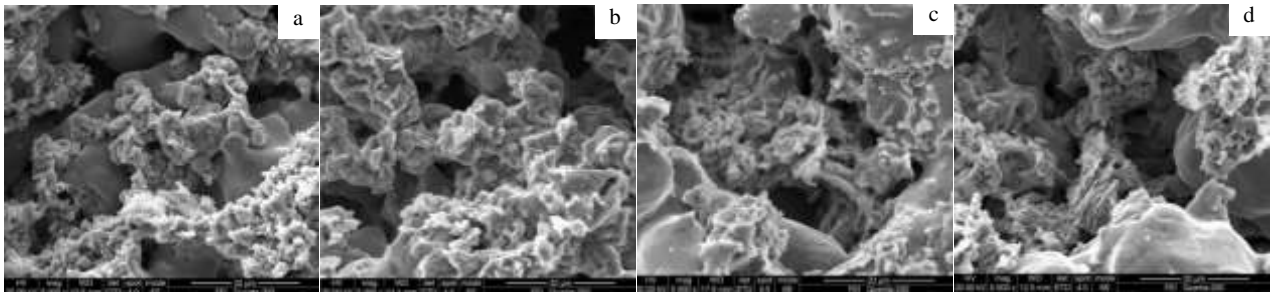


图 6 不同烧结温度下多孔 Ni-Ti 合金的断口形貌

Fig.6 SEM images of fracture morphologies of porous Ni-Ti alloys sintered at different temperatures: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, and (d) 1100 °C

在 400 °C 时开始发生热分解而失氢生成 Ti, 为 Ni-Ti 的合金化提供 Ti 源, 反应化学式如式 (5) 所示<sup>[27]</sup>。



图 7 为不同烧结温度下得到的合金的 XRD 图谱。如图所示, 950 °C 下得到的主相为 NiTi<sub>2</sub> 相, 并伴随着 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相。当烧结温度分别为 1000、1050、1100 °C 时, 烧结体的主相为 NiTi 相, 同时还出现了 NiTi<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Ti 及 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 等杂质相。当烧结温度过低时, Ni、Ti 原子之间相互扩散不均匀形成富 Ti 相 NiTi<sub>2</sub> 相; 而烧结温度过高会导致 Ti 的氧化程度增加, 剩余的 Ti 与 Ni 发生反应生成 Ni<sub>3</sub>Ti 与 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 等富 Ni 杂质相。同时烧结温度过高使得金属原子之间的扩散更充分, 大大降低了合金的孔隙率。为了得到含量较多的 NiTi 相以及较高的孔隙率, 除了在前期混料过程中保证 Ti 含量略高于 Ni 之外, 应选择合适的烧结温度 (1050 °C)。

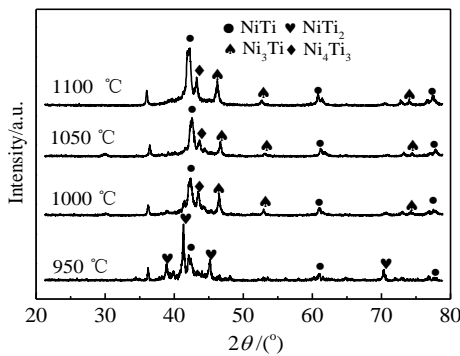


图 7 Ni-Ti 合金的 X 射线衍射图谱

Fig.7 XRD patterns of Ni-Ti alloys

1) 采用凝胶注模成型工艺, 以水雾化法制备的 Ni 粉和机械破碎法制备的 TiH<sub>2</sub> 粉为原料, 甲基丙烯酸酰胺 (MAM) 为单体, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM) 为交联剂可以制备 Ni-Ti 凝胶生坯, 经过干燥、脱脂、烧结能制备出性能优异的多孔 Ni-Ti 合金。

2) 采用固相体积分数为 45% 的凝胶生坯在 1050 °C 温度下烧结 2 h 制备出孔隙率为 42.65%, 抗压强度为 202.65 MPa, 杨氏模量为 17.14 GPa, 主相为 NiTi 相的多孔 Ni-Ti 合金, 满足人体硬组织性能要求。

参考文献 References

[1] Shabalovskaya S A. *Bio-Medical Materials and Engineering*[J], 1996, 6(4): 267  
 [2] Wang Yongping(王勇平), Chen Genyuan(陈根元), Liu Xiaorong(刘小荣). *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study*(生物骨科材料与临床研究)[J], 2010, 7(2): 31  
 [3] Itin V I, Gjunter V E, Shabalovskaya S A. *Materials Characterization*[J], 1994, 32(3): 179  
 [4] Shabalovskaya S A. *Bio-Medical Materials and Engineering*[J], 2002, 12(1): 69  
 [5] Bansiddhi A, Sargeant T D, Stupp S I et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2008, 4(4): 773  
 [6] Li Bingyun, Rong Lijian, Li Yiyi. *Journal of Materials Research*[J], 1998, 13(10): 2847  
 [7] Ismail Muhammad Hussain, Goodall Russell, Davies Hywel A et al. *Materials Science and Engineering C-Materials for Biological Applications*[J], 2012, 32(6): 1480  
 [8] Cai Wei, Feng Xue, Sui Jiehe. *Rare Metals*[J], 2012, 31(1): 48  
 [9] Jiang Xunyong, Liu Qingsuo, Zhang Lei. *Rare Metals*[J], 2011, 30(SI): 63  
 [10] Kim J S, Kang J H, Kang S B et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(6): 403  
 [11] Hu Guoxin, Zhang Lixiang, Fan Yunliang et al. *Journal of*

3 结 论

- Materials Processing Technology*[J], 2008, 206(1-3): 395
- [12] Chen Gang, Cao Peng, Wen Guian *et al. Intermetallics*[J], 2013, 37: 92
- [13] Ismail Muhammad Hussain, Goodall Russell, Davies Hywel A *et al. Materials Letters*[J], 2012, 70: 142
- [14] Ometete O O, Janney M A, Strehlow R A. *American Ceramic Society Bulletin*[J], 1991, 70(10): 1641
- [15] Ometete O O, Janney M A, Nunn S D. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1997, 17(2): 407
- [16] Gilissen R, Erauw J P, Smolders A *et al. Materials and Design*[J], 2000, 21(4): 251
- [17] Liu Weihua, Jia Chengchang, Shi Yantao. *Rare Metals*[J], 2008, 27(1): 78
- [18] Li Yan, Guo Zhimeng, Hao Junjie *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 208(1-3): 457
- [19] Murat Bengisu, Elvan Yilmaz. *Ceramics International*[J], 2002, 28(4): 431
- [20] Shi Yantao(史延涛), Hu Xuesheng(胡学晟), Jia Chengchang (贾成厂). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2007, 17(6): 28
- [21] Erk Kendra A, Dunand David C, Shull Kenneth R. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(18): 5147
- [22] Li Yan, Guo Zhimeng, Hao Junjie *et al. Rare Metals*[J], 2008, 27(3): 282
- [23] Li Yan, Guo Zhimeng, Hao Junjie *et al. Powder Metallurgy*[J], 2008, 51(3): 231
- [24] Wang Yali(王亚利), Hao Junjie(郝俊杰), Guo Zhimeng(郭志猛). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2007, 17(3): 19
- [25] Duan Bohua, Hong Haixia, Wang Dezhi. *Rare Metals*[J], 2014, 33(4): 394
- [26] Hafizah Hanim Mohd Zaki, Jamaluddin Abdullah. *Materials Letter*[J], 2014, 121: 36
- [27] Zhang Yuehong(张月红), Su Yanqing(苏彦庆), Guo Jingjie (郭景杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属与工程)[J], 2010, 39(6): 1107

## Effect of Sintering Temperature on Properties of Porous Ni-Ti Alloy Prepared by Gel-Casting

Duan Bohua<sup>1,2,3</sup>, Xie Chunge<sup>1,2</sup>, Wang Dezhi<sup>1,2</sup>, Wan Xing<sup>1,2</sup>

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Key Laboratory of Ministry of Education for Non-ferrous Metal Materials Science and Engineering, Changsha 410083, China)

(3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Porous Ni-Ti alloy with large size and complicated shape was fabricated by gel-casting of TiH<sub>2</sub> powder and atomization nickel powder, followed by vacuum drying, thermal debinding and subsequent vacuum sintering process. Effects of sintering temperature on porosity, mechanical properties, phase composition and morphology of porous Ni-Ti alloys were studied by XRD and SEM. With the increase of sintering temperature, the porosity of Ni-Ti alloy declines while the compression strength and Young's modulus increase. Under the condition of vacuum sintering at 1050 °C for 2 h, the obtained samples from the green compact with the solid loading of 45% exhibit a porosity of 42.65%, compression strength of 202.65 MPa, Young's modulus of 17.14 GPa and NiTi main phase, which satisfy the demands of human bones.

**Key words:** gel-casting; porous nickel-titanium alloy; solid loading; sintering temperature

---

Corresponding author: Duan Bohua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88877221, E-mail: duan-bh@csu.edu.cn