

工艺参数对 Micro-FAST 制备多孔 NiTi 合金的影响

高 翌¹, 赵 旦², 刘 剑¹, 杨 屹¹, 杨 刚¹

(1. 四川大学, 四川 成都 610065)

(2. 武警警官学院, 四川 成都 610200)

摘 要: 采用 Micro-FAST 技术成功制备出多孔 NiTi 合金, 烧结时间短, 成本低, 节能环保。研究表明, 随着烧结温度的升高, 试样的孔隙度先减小后增加, 再略微减小, 有害相 NiTi₂ 和 Ni₃Ti 减少, 趋于形成 NiTi 单相。当烧结温度为 1100 °C 时, 试样孔隙分布均匀, 随着烧结保温时间的延长, 烧结试样孔隙度高达 32.2%, 孔径范围在 100 μm 左右, 符合人体骨组织植入物的要求。

关键词: 烧结温度; 烧结保温时间; Micro-FAST; 多孔 NiTi 合金; 生物医用材料

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2190-07

NiTi 合金具有良好的生物相容性以及独特的形状记忆效应和超弹性, 在生物医用领域应用越来越广泛, 如超弹性 NiTi 合金弓丝、食道支架、聚醚器、骑缝钉等^[1,2]。近年来, 多孔 NiTi 合金由于其弹性模量低于致密态的, 并且接近人骨, 极大地减小了“应力屏蔽”效应; 多孔结构也有利于营养物质的输送和体液的传输, 使其在生物医用领域的应用受到人们广泛关注^[3-11]。

目前, 制备多孔 NiTi 合金的方法有很多, 如元素粉末混合烧结法、自蔓延高温合成、微波烧结、放电等离子烧结等。元素粉末混合烧结法工艺简单, 但烧结时间过长, 且高孔隙的形成依赖于造孔剂^[12]; 自蔓延高温合成法耗能少、工艺简单, 但对粉末要求较高, 需要粉末之间自身反应放热, 并且不好控制燃烧过程^[13]; 微波烧结与常规烧结相比, 烧结温度降低, 烧结时间缩短, 节能环保, 可实现空间选择性烧结, 但其设备昂贵, 成本较高, 微波场均匀化问题, 材料与微波的耦合能力等会影响其烧结质量, 工业化应用程度不高^[14]; 放电等离子烧结可以快速、低温地制备材料, 效率高, 产品质量高, 但其设备复杂, 产品尺寸受设备和脉冲电流容量的影响, 成本较高^[15]。

多物理场耦合活化烧结微成型技术 (micro-forming-fields activated sintering technology, Micro-FAST) 是一种低温高效、快速节能、制备周期短的粉末成型方法, 和上述方法相比, Micro-FAST 烧结时间更短 (几十秒), 且不需要将粉末压制成生坯。目前已利用该方法制备出性能优异的 316L 不锈钢^[16,17]、纯 Cu

微型齿轮^[18]、Ti 微型齿轮^[19]和硬质合金。采用该技术可在 2 min 内以 800 °C 的低温成功制备出微型铜齿轮, 其相对密度高达 99%^[18], 目前主要利用该方法制备致密态材料, 这是首次尝试用其制备多孔材料。

1 实 验

将 Ni 粉 (≥99.5%, 平均粒度为 50 μm) 和 Ti 粉 (≥98%, 平均粒度为 50 μm) 以等原子比混合, 于行星式球磨机内以 300 r/min 混合 3 h, 将混合后的粉末称量好置于专用模具中, 采用 Gleeble-1500D 热模拟机以 50 °C/s 的升温速率分别升温至 900、950、1000、1050、1100 和 1150 °C 进行烧结, 并保温 6 min。为了研究烧结保温时间对 Micro-FAST 制备 NiTi 合金的影响, 在烧结温度为 1100 °C 时分别将试样保温 2 和 10 min。

实验中采集时间和烧结温度以及轴向收缩量的关系数据以获得试样的收缩曲线。采用 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜观察试样的微观组织; 采用 X'Pert Pro MPD 型号的 X 射线衍射仪进行烧结试样的物相组成分析; 采用 NETZSCH DSC 200 PC 差示扫描量热仪进行相变温度的检测, 冷却介质为液氮, 保护气体是氮气, 流量设为 20 mL/min, 加热和冷却速率均为 15 K/min。本实验采用浸泡介质法测量孔隙度大小, 其原理为流体静力学原理, 测量步骤为:

- (1) 使用高精度天平测出试样在空气中的质量 M_1 ;
- (2) 将试样浸入到二甲苯介质中使其充分饱和,

收稿日期: 2016-08-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51605317, 51575369, 51675357)

作者简介: 高 翌, 女, 1994 年生, 硕士生, 四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065, E-mail: gaoyi_scu@126.com

取出试样,擦去其表面介质,用天平测量出此时试样在空气中的质量 M_2 。

(3)将含有介质的试样放在吊具上浸入工作液体(水)中,得到包括试样和吊具在内的总质量 M_3 。

(4)测出不含试样时,吊具悬吊在工作液体中的质量 M_4 。

称量后,按如下公式进行孔隙度计算:

$$\theta = \left[1 - \frac{M_1 \rho_L}{(M_2 - M_3 + M_4) \rho_s} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中, ρ_s 表示多孔体对应致密固体材质的密度 (g/cm^3); ρ_L 表示工作液体的密度 (g/cm^3)。

本研究采用 Micro-FAST 成功制备出较高孔隙度、孔隙均匀且孔径大小合适的多孔 NiTi 合金,为多孔 NiTi 合金的制备提供了一种新型快速的方法,有望于应用在生物医用领域。

2 结果及分析

2.1 孔隙度

烧结试样的孔隙度变化规律如图 1 所示。从图 1a 可以看出,烧结温度的提高,会一定程度地降低孔隙度,但当烧结温度达到 1100 °C 后,试样的孔隙度会升高,温度为 1150 °C 时,孔隙度略有减小,但均大于 1050 °C 及其之前温度下的孔隙度。为了获得较高孔隙度, Micro-FAST 制备多孔 NiTi 合金时应选取烧结温度为 1100 °C。图 1b 所示为烧结温度 1100 °C 时,不同保温时间下的试样孔隙度,其孔隙度结果均维持在较高数值,最高达 32.2%,且随着烧结保温时间的延长,孔隙度略有增加。根据徐玮^[20]等人的研究,其所制备的多孔镍钛合金的孔隙率范围在 $(23.51 \pm 0.52)\% \sim (38.83 \pm 0.27)\%$,接近人体骨的孔隙范围 30%~90%,并且,弹性模量也接近人骨,断裂强度也适用于人体。采用 Micro-FAST 制备的多孔 NiTi 合金的孔隙率也能满足人体植入物孔隙度的需求。总的来说,随着多孔 NiTi 合金的孔隙度增加,材料的力学性能如超弹性性能和抗压强度等会呈现降低的趋势,但孔隙度的增加,有利于材料的弹性模量降低,减小“应力屏蔽”效应,使得植入物能更好适应于人体^[21-23]。

2.2 微观组织

图 2 所示为不同烧结温度下多孔 NiTi 合金的微观组织,其孔隙数量与孔隙度规律类似。在烧结温度为 1100 °C 时,孔隙分布均匀,孔径大小在 100 μm 左右,三维贯通性好。而当烧结温度为 1100 °C,烧结保温时间不同时,孔隙度大大增加,且分布均匀,如图 3 所示,孔隙的圆度也很好,不易产生应力集中,三维

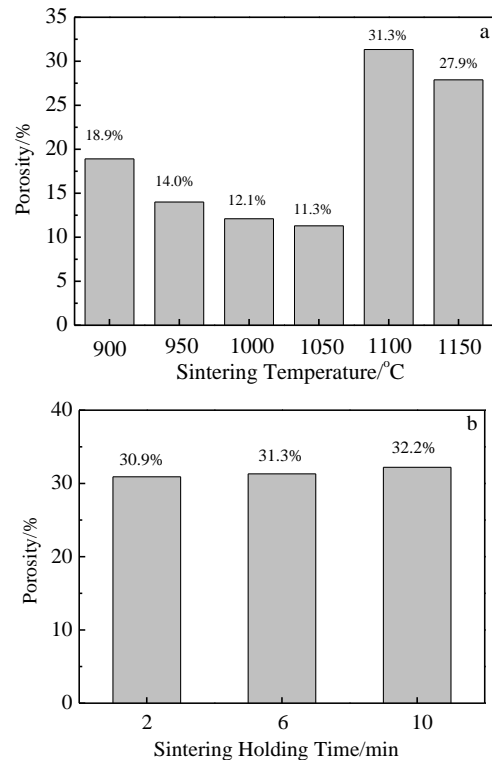


图 1 多孔 NiTi 合金的孔隙度

Fig.1 Porosity of porous NiTi alloy sintered at different temperatures (a) and sintered at 1100 °C for different holding time (b)

连通性好,孔径随着保温时间的延长而增大,在 100 μm 左右,开孔率也明显增加,在保温时间为 10 min 时,孔隙之间的贯通性最好,类似于人体骨骼结构,适合骨科应用的孔隙要求^[24]。从图 3d~3f 可以看出,试样断口显示为脆性断裂。

多孔材料中孔隙形成的原因^[24,25]有 4 种:(1)原始粉末间的间隙;(2) Kirkendall effect;(3)合金化效应;(4)烧结过程中试样的体积收缩。由于原始粉末直接装入模具中,没有经过预压,其粉末之间仍然存在一定的孔隙,并且该孔隙在烧结过程中不能完全消除,进而形成孔隙。烧结温度越高, Ni、Ti 原子扩散速度越快,形成的孔隙越多。根据 NiTi 合金二元相图可知,烧结温度不同,提供给试样的反应能量不同,粉末之间的化学反应也将不同,从而会影响材料中孔隙的形成。随着烧结温度的升高,试样中出现的液相增多,液相填充之前形成的孔隙,促进致密化,使得孔隙度降低。烧结温度的进一步升高,快速升温阶段的时间相对延长,烧结保温阶段的温度更高,产生的液相更多,局部液相融化周围小颗粒,形成孔隙。保温时间越长,合金化反应更充分,并且产生的液相越多,一些未排出的气体也有更充足的时间逸出,孔隙度也更高。

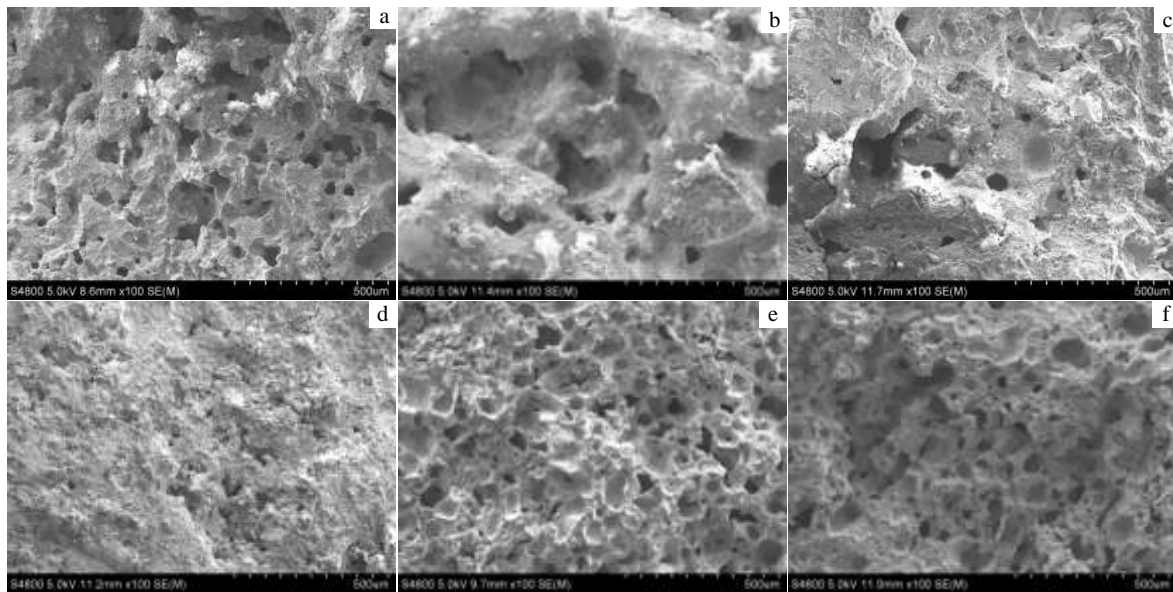


图 2 不同烧结温度下多孔 NiTi 合金的微观组织

Fig.2 Microstructures of porous NiTi alloy sintered at different temperatures: (a) 900 °C, (b) 950 °C, (c) 1000 °C, (d) 1050 °C, (e) 1100 °C, and (f) 1150 °C

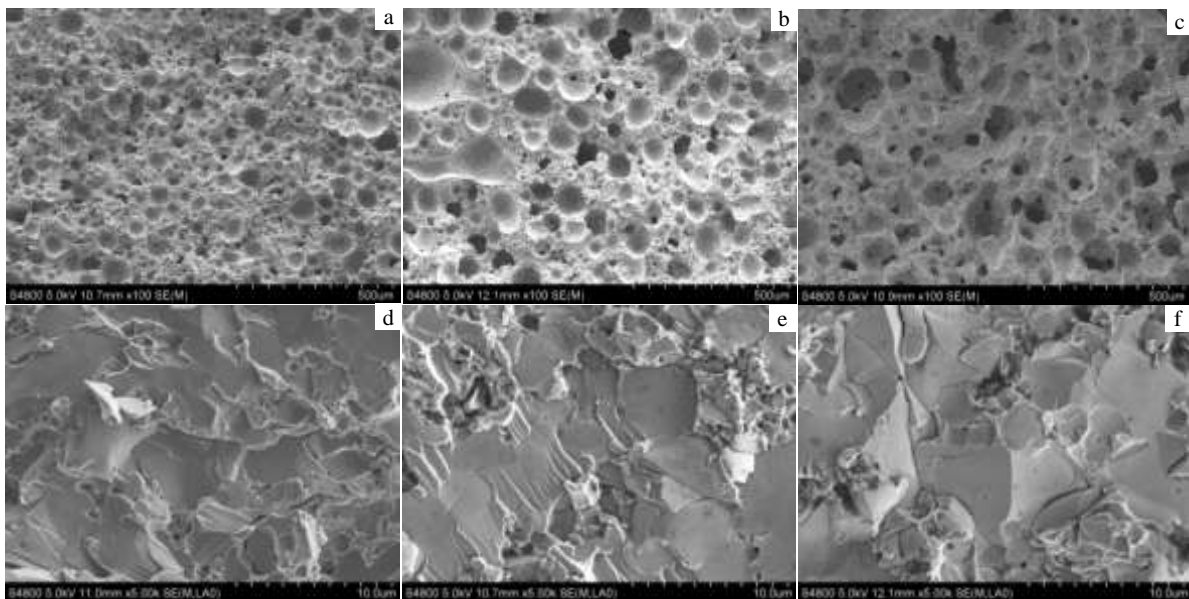


图 3 不同烧结保温时间下多孔 NiTi 合金的微观组织

Fig.3 Microstructures of porous NiTi alloy at 1100 °C sintered for different holding time: (a, d) 2 min, (b, e) 6 min, and (c, f) 10 min

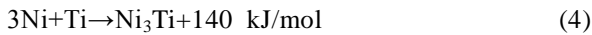
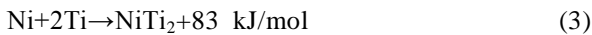
2.3 相组成

图 4 所示为多孔 NiTi 合金不同烧结温度下的 XRD 图谱。图谱中无单一的 Ni 与 Ti 相，表明烧结效果良好。从 NiTi 二元相图可以知道，温度的升高有利于 NiTi 相的形成。图 4 表明 Micro-FAST 制备出的多

孔 NiTi 合金主要相为 NiTi 相，并存在少量的 NiTi₂ 和 Ni₃Ti 相。随着烧结温度的升高，有毒的 Ni₃Ti 相消失，到了 1150 °C 时，图谱中只显示有单一的 NiTi 相，脆硬相 NiTi₂ 也消失，说明 Micro-FAST 可以有效地消除 NiTi 合金中的有害物质。

由于原始粉末按照 Ni、Ti 原子比为 1:1 混合, 在较低温度时, Ni、Ti 原子扩散速度不同, Ti 原子扩散快于 Ni 原子, 优先形成富 Ni 相 Ni₃Ti; 随着烧结温度的升高, Ni、Ti 原子扩散速度加快, Ni 含量相对减少, Ni 与 Ti 原子扩散速度趋于平衡, 形成 NiTi 相。并且烧结温度越高, 液相越多, 更有利于 Ni、Ti 原子的扩散, 以及 Ni、Ti 原子比例的平衡, 从而获得更多的 NiTi 相^[26]。所以烧结温度的升高有利于 NiTi 单相的形成。

图 5 所示为多孔 NiTi 合金在烧结温度为 1100 °C 时不同烧结保温时间下的 XRD 图谱。可以看出, 随着烧结保温时间的延长, 主要相仍然为 NiTi 相, 但 Ni₃Ti 相和 NiTi₂ 相逐渐增多。保温时间越长, 局部液相越多, 由于在同一温度下 Ni 元素的饱和蒸气压高于 Ti 元素的, 所以 Ni 元素流失得多, 形成了富 Ti 相 NiTi₂^[26]。由 NiTi 二元相图和衍射结果推断得出烧结保温过程中可能发生如下反应:



从反应 (2) ~ (4) 可看出, 生成 NiTi、NiTi₂ 和 Ni₃Ti 相所需要的能量逐渐增加, 烧结保温时间延长, 提供的能量更多, 并且局部 Ti 的含量多于 Ni 的, 生成物中的 NiTi₂ 和 Ni₃Ti 相也就增多。Ni₃Ti 相作为一种富 Ni 相, 对人体有潜在的毒性作用, 并且会削弱形状记忆合金的形状记忆效应和超弹性^[8]。

2.4 相转变温度

图 6a 和 6b 所示分别为烧结温度 950 °C 时试样加热和冷却过程中的 DSC 曲线, 得出该试样的马氏体逆转变开始温度 A_s=60 °C, 马氏体逆转变终了温度 A_f=92 °C, 马氏体转变开始温度 M_s=-13 °C, 马氏体转变终了温度 M_f=-40 °C。

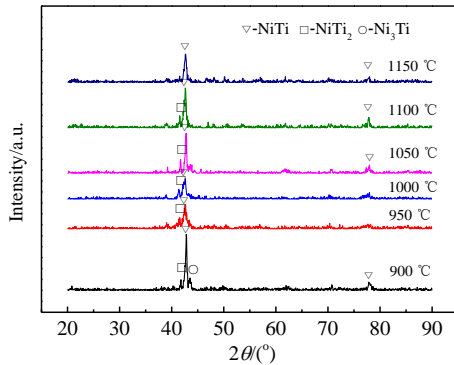


图 4 不同烧结温度下多孔 NiTi 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of porous NiTi alloy sintered at different temperatures

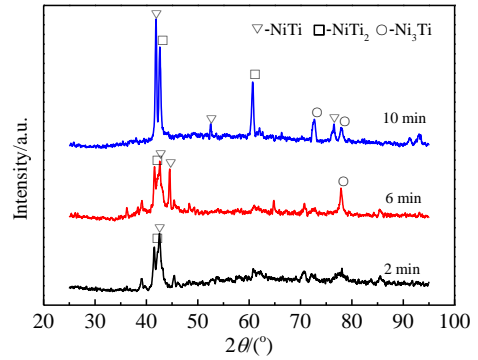


图 5 不同烧结保温时间下多孔 NiTi 合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of porous NiTi alloy sintered at 1100 °C for different holding time

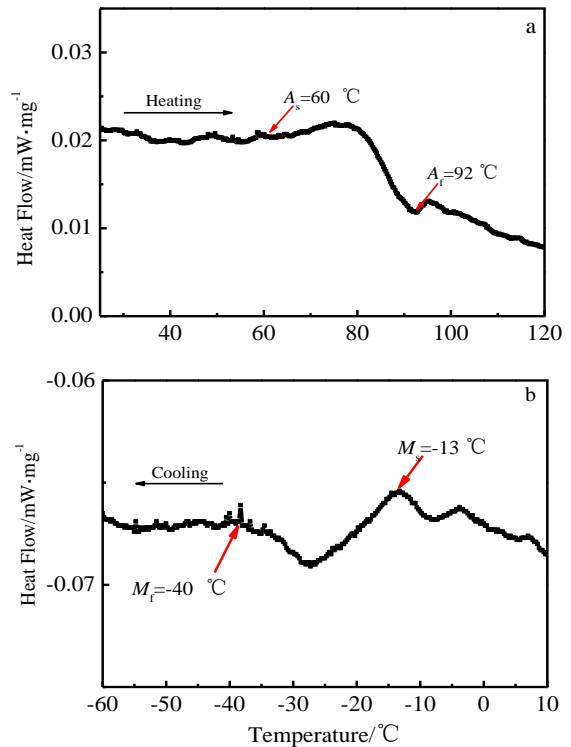


图 6 多孔 NiTi 合金的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of porous NiTi alloy while heating (a) and cooling (b)

DSC 曲线在加热和冷却过程中只显示 1 个峰, 说明加热或冷却过程中只发生了单斜马氏体 NiTi 相 (B19')-奥氏体 NiTi 相 (B2) 逆相变或 B2-B19'相变, 由于我们是直接将烧结得到的多孔 NiTi 合金进行 DSC 分析, 试样没有经过热处理, 所以可以通过后续热处理来改善相变温度, 使其具有良好的形状记忆效应和超弹性, 达到应用于人体所要求^[27]。

2.5 收缩曲线

图 7 所示为烧结温度为 900 °C 时多孔 NiTi 合金的收缩曲线，不同烧结温度下的收缩曲线变化规律基本一致，总的可以分成 5 个阶段，分别是预热阶段(I)、低温保温阶段(II)、快速升温阶段(III)、烧结保温阶段(IV)和冷却阶段(V)。

在阶段 I，试样被从室温加热到 200 °C 预热，由于电场还较弱，试样主要在力场的作用下进行收缩，粉末间的“拱桥”被打破，大量气体逸出，从松散状态过渡为紧密状态。阶段 II，试样保温 1 min，轴向收缩量基本保持不变，此阶段电流很小，温度较低，收缩无实质性变化。阶段 III，试样以 50 °C/s 的升温速率加热至烧结温度 900 °C，在这阶段，试样快速升温，温度达到最高，电流也达到最大，粉末颗粒之间产生大量的焦耳热，伴随着力场和热场的共同作用，颗粒之间相互扩散，发生塑性变形和相对滑移，互相填充孔隙；同时，颗粒之间产生局部高温，形成烧结颈，促进试样的致密化过程；在热场及电场的共同作用下，体系发生化学反应，造成体积收缩，加快试样的致密化过程。此外，高温下材料塑性提高，强度降低，Ni、Ti 及反应生成物在外加压力作用下，更易产生塑性变形，从而导致试样体积收缩，促进试样致密化过程。阶段 IV，试样的轴向收缩略有回升，即体积略有膨胀，在电场和热场的作用下产生局部液相，液相收缩形成孔隙。阶段 V，试样以 20 °C/s 的冷却速率冷却至室温，NiTi 合金的母相线膨胀系数为 $11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，试样由于热胀冷缩会有一些的收缩，再加上试样全程受到 75 MPa 的压力，试样也发生一定的收缩，在图中轴向收缩曲线显示出一定的下降。

更值得关注的是，在烧结温度为 1100 °C 时，多孔 NiTi 合金的收缩曲线在阶段 IV 呈现出大幅度的回升，如图 8 所示。说明在这个阶段试样的轴向收缩减小了，即此阶段形成了大量的孔隙。随着保温时间的延长，回升的程度越大，烧结保温时间的延长为孔隙的形成提供了有利条件。

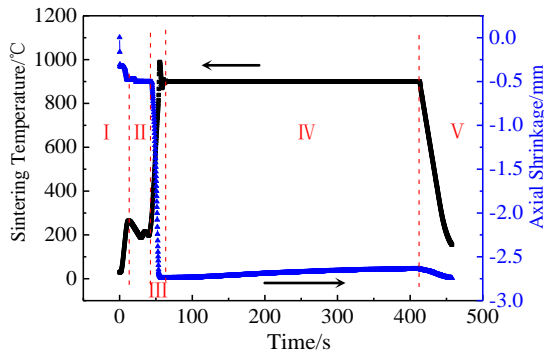


图 7 烧结温度为 900 °C 时多孔 NiTi 合金的收缩曲线
Fig.7 Curves of temperature-time and axial reduction-time of porous NiTi alloy sintered at 900 °C

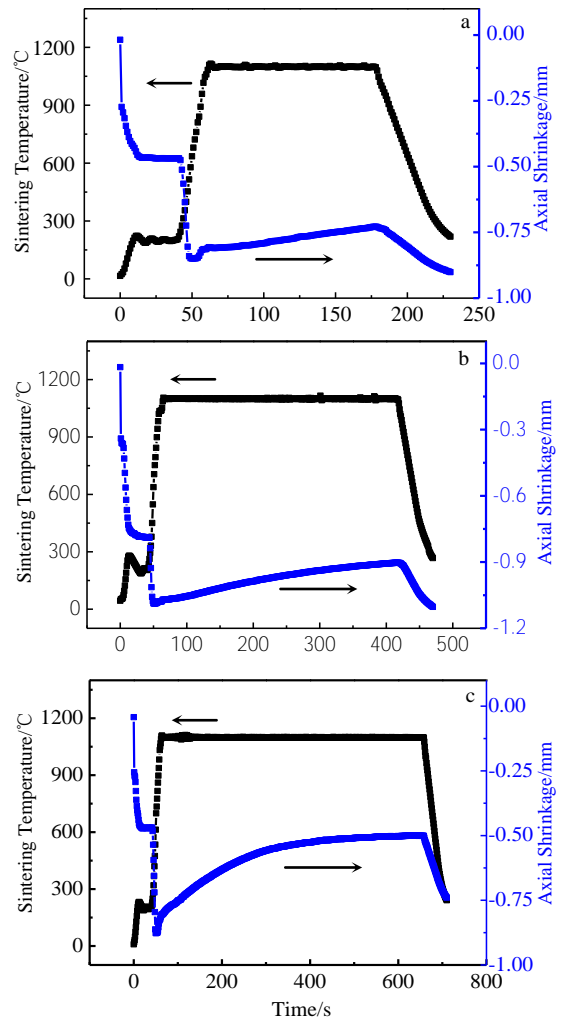


图 8 不同保温时间下多孔 NiTi 合金的收缩曲线
Fig.8 Curves of temperature-time and axial reduction-time of porous NiTi alloy sintered at 1100 °C for different holding time: (a) 2 min, (b) 6 min, and (c) 10 min

小了，即此阶段形成了大量的孔隙。随着保温时间的延长，回升的程度越大，烧结保温时间的延长为孔隙的形成提供了有利条件。

3 结论

- 1) 采用 Micro-FAST 技术成功制备了多孔 NiTi 合金，为多孔 NiTi 合金的制备提供了一种崭新快速的技术。
- 2) 多孔 NiTi 合金的孔隙度随烧结温度的升高先减小后增大并趋于平稳，在 1100 °C 时获得最高的孔隙度以及最好的孔隙分布；烧结温度为 1100 °C 时，随着烧结保温时间的延长，孔隙度先减小后增加，最高达 32.2%，孔隙分布均匀，三维贯通性也越来越好，

符合骨科应用的孔隙要求。

3) 烧结温度的升高有利于 NiTi 单相的形成, 保温时间的延长却会造成有害相的生成, 为适用于骨科应用, 最好选择烧结温度为 1100 °C, 保温时间为 6 min。

参考文献 References

- [1] Zheng Yufeng(郑玉峰), Li Li(李莉). *Biomedical Materials* (生物医用材料学)[M]. Xi'an: Northwest Industrial University Press, 2009: 70
- [2] Geng Fang(耿芳), Shi Ping(石萍), Yang Dazhi(杨大智). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2005, 36(1): 11
- [3] Liao Zheng(廖政), Lin Jianguo(林建国), Ma Mo(马募). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 642
- [4] Cai Congzhong(蔡从中), Wen Yufeng(温玉锋), Pei Junfang(裴军芳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(10): 1719
- [5] Ma Xuliang(马旭梁), Li Li(李莉), Zhu Chengwu(朱成武) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2011(3): 6
- [6] Chu C L, Li B, Wang S D *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 1997, 7(4): 85
- [7] Tosun G, Ozler L, Kaya M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 487(1-2): 605
- [8] Xu J L, Jin X F, Luo J M *et al. Materials Letters*[J], 2014, 124: 110
- [9] Xu J L, Bao L Z, Liu A H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645: 137
- [10] Zhang L, Zhang Y Q, Jiang Y H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 644: 513
- [11] Zhao Y, Taya M, Kang Y S *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(2): 337
- [12] Li Jie(李洁), Zhou Yong(周勇), Zhang Jun(张俊). *Heat Treatment Technology and Equipment*(热处理技术与装备)[J], 2013, 34(1): 36
- [13] Wang Zhiwei(王志伟). *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2002, 21(3): 175
- [14] Fan Jinglian(范景莲), Huang Boyun(黄伯云), Liu Jun(刘军) *et al. Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2004, 14(1): 29
- [15] 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
- [16] Yang X Z, Yang Y, Yang G *et al. Advanced Materials Research*[J], 2014, 939: 152
- [17] Yang Xianzhi(杨先芝), Yang Yi(杨屹), Yang Gang(杨刚) *et al. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)* (四川大学学报(工程科学版))[J], 2013, 45(S1): 158
- [18] Yang Gang(杨刚), Yang Yi(杨屹), Huang Kunlan(黄坤兰) *et al. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)* (四川大学学报(工程科学版))[J], 2014, 46(3): 136
- [19] Wu Mingxia(吴明霞), Yang Gang(杨刚), Yang Yi(杨屹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1504
- [20] Xu Wei(徐玮), Shi Xinying(石新莹), Guan Ruifeng(关锐峰) *et al. Journal of Medical Biomechanics*(医用生物力学)[J], 2011, 26(4): 349
- [21] Wang Yanhao(王彦皓), Li Jun(李军), Kang Lei(康磊). *Chemical Enterprise Management*(化工管理)[J], 2016(17): 55
- [22] Yuan Bin(袁斌), Zhong Zhiyuan(钟志源), Zhu Min(朱敏). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(7): 1123
- [23] Liu Aihui(刘爱辉), Xu Jilin(徐吉林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2763
- [24] Dong Xiaorong(董晓蓉), Zuo Xiaoqing(左孝青), Zhong Zilong(钟子龙) *et al. Materials Reviews*(材料导报)[J], 2014, 28(3): 71
- [25] Lai Dachun(赖大春), Xu Jilin(徐吉林), Luo Junming(罗军明) *et al. Materials Reviews*(材料导报)[J], 2012, 26(S1): 258
- [26] Yang D, Jiang H C, Zhao M J *et al. Materials and Design* [J], 2014, 57: 21
- [27] Sadrnezhaad S K, Hosseini S A. *Materials and Design*[J], 2009, 30(10): 4483

Effects of Processing Parameters on Porous NiTi Alloys Prepared by Micro-FAST

Gao Yi¹, Zhao Dan², Liu Jian¹, Yang Yi¹, Yang Gang¹

(1. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2. Armed Police College of CAPF, Chengdu 610200, China)

Abstract: Porous NiTi alloys were prepared using Micro-FAST which can realize the sintering process in a short sintering time at a low cost and in a environmental-friendly way. Results show that with the increasing sintering temperature, the porosity of the porous NiTi alloys decreases firstly, then increases and slightly declines finally. Undesired NiTi₂ and Ni₃Ti phases are formed and decrease gradually with a trend to form single NiTi phase. At the sintering temperature of 1100 °C, the porous NiTi alloys exhibit well-distributed pores. With the increasing holding time, the porosity increases significantly to 32.2% and the pore sizes are about 100 μm, which meets the requirement of human bone implants.

Key words: sintering temperature; sintering holding time; Micro-FAST; porous NiTi alloys; biomedical materials

Corresponding author: Liu Jian, Ph. D., Associate Professor, School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, E-mail: liujian@scu.edu.cn