

Ti-Mg 复合材料制备技术研究进展

夏朋昭¹, 许莹¹, 赵思坛², 蔡艳青²

(1. 华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

(2. 华北理工大学 材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 介绍了 Ti-Mg 复合材料的主要制备方法——粉末冶金法、铸造法、热旋锻法、离子注入法和分离熔体沉积法(DMD)等, 分析了这些制备方法制备复合材料的特点, 总结了这些制备方法在最佳实验参数下所对应的复合材料的力学性能。重点介绍了粉末冶金法和铸造法制备 Ti-Mg 复合材料原理和优缺点, 最后总结并展望了医用 Ti-Mg 复合材料未来的发展前景。

关键词: Ti-Mg 复合材料; 力学性能; 粉末冶金法; 铸造法

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)03-041-08

Research Progress of Preparation Technology of Ti-Mg Composite Materials

Xia Pengzhao¹, Xu Ying¹, Zhao Sitan², Cai Yanqing²

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: The main preparation methods for Ti-Mg composites including powder metallurgy, casting, thermal rotary forging, ion implantation and disintegrated melt deposition (DMD) were introduced. The characteristics of these preparation methods were analyzed and the mechanical properties of the composite materials corresponding to these preparation methods under the best experimental parameters were summarized. The principle, advantages and disadvantages of preparing Ti-Mg composites by powder metallurgy and casting were introduced. Finally, the future development prospects of medical Ti-Mg composite materials were summarized and forecasted.

Key words: Ti-Mg composite materials; mechanical properties; powder metallurgy; foundry method

钛合金的弹性模量(80~110 GPa)远远低于 316L 不锈钢(200 GPa)和医用钴基合金(220~234 GPa), 并且其还具有优异的耐腐蚀性能和优良的生物相容性, 这些优点使其在医疗领域的应用前景十分广阔^[1-5]。但是钛合金的弹性模量仍然远远高于人体骨骼(10~30 GPa), 钛合金材质医疗器械在植入人体后会产生“应力遮蔽”效应, 这极大地限制了钛合金材质医疗器械的应用^[6]。最新研究表明, 高熵合金具有高强度、高韧性的特点, 是钛合金未来发展的重要方向。但是高熵钛合金的相组成(成分或结

构)较为复杂, 制备成本较高, 极大地限制了其在医疗领域的应用。

与钛合金相比, 镁合金的弹性模量(约为 45 GPa)与人体更为接近, 其不仅具备优良的生物相容性而且能够在人体内自行降解, 所以医用镁合金发展潜力巨大, 同样也受到了国内外学者的广泛关注。目前, 医用镁合金可充当骨内植物器械、血管支架、骨板、骨钉和多孔骨修复支架的原材料^[7-9]。但是医用镁合金也存在着诸多缺点: ① 医用镁合金强度较低, 目前研究中医用镁合金的屈服强度为 60~200 MPa, 而人体植入物的屈服强度要求在 200 MPa 左右^[10,11]; ② 医用镁合金在人体内降解速率过快^[12], 其有效的固定支撑时间仅仅只有骨折愈合时间的 1/4~1/3^[10]; ③ 医用镁合金在人体环境下降解会发

收稿日期: 2020-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51874140); 河北省自然科学基金项目(C2018209207)

通信作者: 许莹(1971—), 女, 博士, 教授。

生析氢反应,产生大量的氢气聚集在植入物的周围或皮下组织导致这些部位形成气泡,进而引发炎症;④ 镁合金的晶体结构一般为密排六方结构,因而其滑移系数目远远少于铜、钨、钒、 α -铁等体心立方金属滑移系数目,从而导致其塑性成形性差进而导致其不易加工,使其加工精度远远低于预期,大大影响镁合金的临床应用。

综合钛合金和镁合金的特点,具备高强度、低弹性模量、优良生物相容性和生物可降解性的新型医用金属材料——Ti-Mg 复合材料引起了国内外学者广泛关注。医用 Ti-Mg 复合材料具备如下特点:① Ti-Mg 复合材料具有高强度、低弹性模量的特点,能够实现与人体组织的“力学适配”,可以有效避免在临床应用中产生的“应力遮蔽”;② Ti-Mg 复合材料具有促成骨性,镁降解留下的孔隙有助于新骨生长;③ 镁降解后,钛骨架依旧能够稳定存在于体液中并能够起到支撑作用。目前国内外研究学者采用不同技术,制备了具有高强度、低弹性模量的 Ti-Mg 复合材料。本文综合论述这些技术方法的优缺点,以期制备具有优良力学性能、生物相容性和耐腐蚀性能的 Ti-Mg 复合材料提供参考。

1 医用 Ti-Mg 复合材料的制备方法

为了综合钛合金和镁合金的特点,国内外学者优先考虑了 Ti-Mg 合金材料,但是研究发现镁、钛的合金化存在以下问题:① 镁在钛的晶格中或钛在镁的晶格中的固溶度很小^[13],在低于 500 °C 时镁在钛中的固溶度仅仅为 0.3 at%,而钛在镁中的固溶度约为 0.1 at%^[14];② 镁的沸点(1107 °C)小于钛的熔点(1720 °C),在形成合金时难以控制温度。

由于以上问题的存在,国内外众多学者将目光转向了 Ti-Mg 复合材料制备及研究。Ti-Mg 复合材料的制备方法分别有粉末冶金法、液态浸渗法、渗流铸造法、热旋转锻造等。

1.1 粉末冶金法

粉末冶金法制备 Ti-Mg 复合材料是以钛粉和镁粉为原材料,经过球磨混粉、压制成型和烧结最终制备出具有优良力学性能的 Ti-Mg 复合材料的冶金工程技术。采用粉末冶金法制备 Ti-Mg 复合材料具有烧结温度较低,不受基体类别和增强体种类的限制,操作方便,能耗低,精度高等特点^[15,16]。

粉末冶金法制备 Ti-Mg 复合材料主要包括球磨

混粉、压制成型和固相烧结 3 个部分。其中烧结是最终阶段,是影响复合材料的微观结构和力学性能的关键性因素,所以在制备过程中烧结工艺十分关键。按照烧结工艺不同,粉末冶金法可以分为气氛烧结^[17]、微波烧结^[18,19]、等离子放电烧结^[20]、真空热压烧结^[21]等。

1.1.1 气氛烧结

气氛烧结制备 Ti-Mg 复合材料是将压制成型的复合材料试样放入管式真空气氛炉炉膛中,先抽真空再通入氩气进行烧结的方法。气氛烧结是一种常用的粉末冶金烧结方法,其操作简便,设备简单。

王月勤等^[17]以高纯镁粉(粒径 $\leq 150 \mu\text{m}$)、钛粉(粒径 $\leq 48 \mu\text{m}$)为原材料,以碳酸氢铵为造孔剂,在管式炉中采用气氛烧结制备出多孔 Ti-Mg 梯度复合材料^[17]。在添加造孔剂后,采用 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速球磨混粉,球磨前镁粉和钛粉及球磨 10 h 后的 Ti-10Mg 粉末形貌如图 1^[17]所示。在 550 MPa 压制压力下制备材料坯体,以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 630 °C,保温烧结 2 h。经过力学测试,在此工艺下制备的多孔 Ti-10Mg 复合材料,其抗弯强度为 54.5 MPa,抗压强度 43.5 MPa,抗弯模量为 1.2 GPa,抗压模量为 1.8 GPa,冲击韧性为 $2.7 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。该合金材料的强度和弹性模量符合人体多孔骨的移植要求,但是较之未添加造孔剂,其强度和弹性模量明显下降^[17]。王月勤等^[17]还采用该法制备了添加 Zr 的 Ti-Mg 系复合材料。研究表明,多孔 Ti-10Zr-10Mg 复合材料的强度、弹性模量、耐磨性和冲击韧性相比多孔 Ti-10Mg 复合材料均有明显提高。

气氛烧结制备多孔 Ti-Mg 复合材料可以在以下几个方面进行改进:① 由于原材料中的高纯钛粉和镁粉在压坯和烧结过程中容易氧化,为防止钛粉和镁粉氧化影响复合材料的性能,可用 TiH_2 粉末代替钛粉作为原材料或在烧结过程中使用还原性气体进行保护烧结;② Ti-Mg 复合材料腐蚀速度快,需要进一步提高多孔 Ti-Mg 复合材料耐腐蚀性;③ 在制备多孔 Ti-Mg 复合材料时添加合适的合金元素可以改善复合材料的力学性能。但是以添加 Zr 元素为例,Zr 为高熔点金属($1852 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$),而 Ti-Mg 复合材料的烧结温度较低,金属 Zr 保持原有状态,无法有效提高 Ti-Mg 复合材料的力学性能。可以在制备复合材料前先制备二元或多元 β 型钛合金,进而制备 Ti-Mg 复合材料。

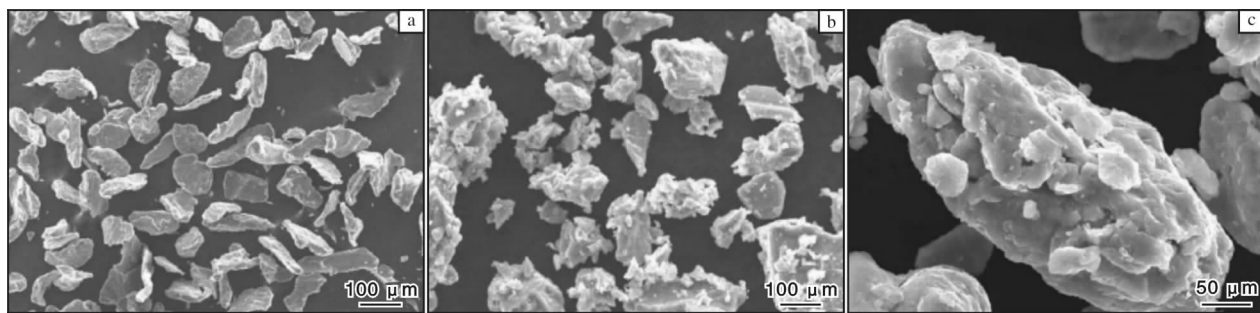


图1 球磨前的镁、钛粉末和球磨 10 h 后的 Ti-10Mg 粉末形貌^[17]

Fig. 1 Morphologies of magnesium powders (a) and titanium powders (b) before ball milling; Ti-10Mg powders (c) after ball milling for 10 h

1.1.2 微波烧结

微波烧结制备 Ti-Mg 复合材料是利用微波具有的特殊波段与复合材料的基本细微结构耦合而产生热量,材料在电磁场中的介质损耗使其整体加热至烧结温度而实现致密化的方法。微波烧结具有烧结温度低、加热速度快、烧结时间短等优点^[18]。

王巧^[19]以纯钛粉(纯度 99.7%, 平均粒径约为 10 μm)、纯镁粉(纯度大于 99.7%, 平均粒径约为 45 μm)为原材料,以碳酸氢铵(纯度大于 99.9%)为造孔剂,采用微波烧结技术制备了多孔 Ti-Mg 复合材料,并对材料的降解行为进行了分析。结果表明,镁质量分数为 20%,压制压力为 450 MPa,烧结温度为 610 ~ 630 $^{\circ}\text{C}$ 时,制备的 Ti-Mg 复合材料的弹性模量为 3 ~ 6 GPa,强度为 300 ~ 700 MPa。不同温度烧结的 Ti-Mg 复合材料微观形貌见图 2^[19]。研究发现^[18,19],适当提高烧结温度,压制压力保持在 450 MPa 左右,降低镁含量有助于提高 Ti-Mg 复合材料的耐腐蚀性;孔隙率对 Ti-Mg 复合材料的耐蚀性影响不大。张金龙^[18]同样采用微波烧结法在 780 MPa 的压制压力、1.5 kW 的烧结功率和 600 $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度下制备了 Ti-15Mg 复合材料,并对其进行了微弧氧化表面改性。结果表明,在 780 MPa 压制压力下, Ti-15Mg 复合材料的抗压性能比使用气氛烧结的抗压强度^[17]高近 20%。经微弧氧化表面改性处理后, Ti-15Mg 复合材料的吸氢速率和析氢量大幅下降,耐腐蚀性能有所增强,溶血率下降。

微波烧结较传统的烧结方法有很大的改进,能够实现复合材料的快速烧结,有效地避免镁的挥发,有助于提高材料的致密性和强度,但是仍需要在以下 2 个方面进行改善。首先要找到适宜的烧结温度。温度过低则会导致烧结后的复合材料质地疏松,导

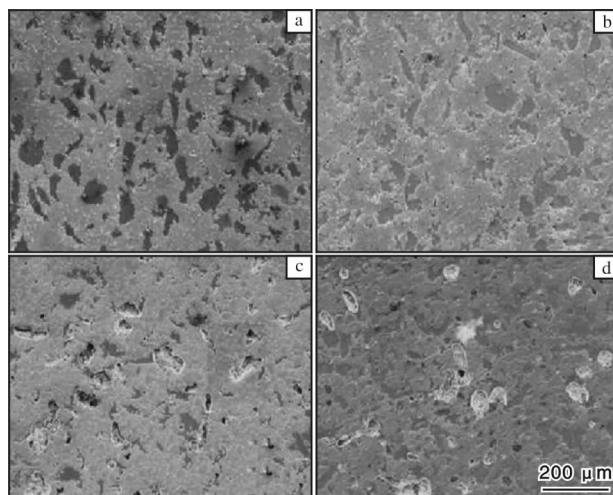


图2 不同温度烧结的 Ti-Mg 复合材料微观形貌^[19]

Fig. 2 Micro morphologies of Ti-Mg composite materials sintered at different temperatures: (a) 570 $^{\circ}\text{C}$; (b) 590 $^{\circ}\text{C}$; (c) 610 $^{\circ}\text{C}$; (d) 630 $^{\circ}\text{C}$

致复合材料的强度过低;烧结温度过高则会导致镁的挥发,使得 Ti-Mg 复合材料实际含镁量低于理论含镁量,从而对 Ti-Mg 复合材料的力学性能产生不利的影 响。研究显示,烧结温度应控制在 600 ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ 。其次应提高 Mg-Ti 粒子间的结合强度。采用微波烧结制备多孔 Ti-Mg 复合材料由于没有形成 Mg-Ti 金属间化合物,钛、镁之间没有形成有序相,界面结合强度差,严重影响材料的力学性能。以含钛颗粒的雾化镁基复合材料为原材料,可以有效增强 Mg-Ti 粒子间的界面结合强度。

1.1.3 放电等离子烧结

放电等离子烧结 (SPS) 工艺是一种利用加热和表面活化实现复合材料超快速致密化烧结的粉末冶金烧结技术。SPS 制备 Ti-Mg 复合材料过程中能够向待烧结复合材料施加特定的直流脉冲电压,利用坯

体中钛、镁颗粒间放电产生的表面活化作用和自发热作用有利于降低复合材料的烧结温度,能够使复合材料快速烧结致密^[22-25]。SPS 工艺具有快速升温、快速烧结、烧结温度低、均匀加热和装置操作简单等特点。

Umeda 等^[26]分别以 Ti-Mg 粉末混合物和含钛颗粒的雾化镁基复合材料为原材料,采用火花等离子烧结和热挤压工艺制备了 Ti-Mg 复合材料。研究发现,以镁粉和钛颗粒的混合物为原料,采用常规的固相烧结工艺时由于没有形成 Ti-Mg 金属间化合物, Ti-Mg 粒子间的界面结合非常差,对复合材料的拉伸性能没有改善作用。而采用含钛颗粒的雾化镁基复合材料,成功地提高了复合材料的抗压强度和延伸率。

综合来看,粉末冶金法制备 Ti-Mg 复合材料存在的问题主要有:① 原材料易氧化 原材料中采用的高纯钛粉和镁粉在球磨混粉、压制成型和烧结过程中容易氧化,严重影响复合材料材料的力学性能;② 烧结温度难以确定 烧结温度低不能实现复合材料的致密化烧结,同时高熔点合金元素会保持原有状态,无法有效提高材料的力学性能,烧结温度过高则会出现镁的挥发,同样会影响复合材料的力学性能;③ Mg-Ti 结合强度较差 以钛粉、镁粉为原材料,采用固相烧结工艺制备复合材料,由于没有形成 Ti-Mg 金属间化合物, Ti-Mg 粒子间的界面结合非常差,使得复合材料的力学性能远远低于预期。

1.2 铸造法

1.2.1 液态浸渗法

液态浸渗法制备 Ti-Mg 复合材料是依据液态铸造的方法,将多孔钛或多孔钛合金预制件浸渗到液态镁中,并采用压力媒介使得液态镁合金均匀浸渗入多孔钛或多孔钛合金预制件中,冷却之后即形成 Ti-Mg 复合材料。液态浸渗法制备 Ti-Mg 复合材料具有易操作、制造成本较低和可以实现大规模工业生产的特点^[27-30]。液态浸渗法制备 Ti-Mg 复合材料首先需要制备出多孔钛预制件,可以通过粉末冶金法^[31-33]、钛纤维烧结法^[34,35]、自蔓延高温合成法^[36,37]、快速成形技术^[38,39]制备多孔钛预制件。按液态镁浸渗具体工艺不同,可分为压力浸渗技术、无压浸渗技术、超声波辅助浸渗技术和真空浸渗技术等^[30]。

姜山^[30]以球化度高、表面光洁的球形钛粉和纯度大于 99.90% 纯镁铸锭为原材料,先采用真空烧结

技术制备多孔钛预制件,再采用超声波辅助浸渗技术制备出双连续 Ti-Mg 复合材料,见图 3。在浸渗温度为 720 °C,超声波频率为 20 kHz,超声波功率为 2000 W,超声时间为 20 min,水冷凝固的工艺参数下,实验测得钛颗粒粒径为 230、130、100 μm 的双连续 Ti-Mg 复合材料的屈服强度分别为 230.2、262.9、300.1 MPa,均高于人体骨骼的强度(130 ~ 180 MPa);弹性模量分别为 23.4、33.6、37.6 GPa,与人体骨骼弹性模量接近;颗粒粒径分别为 100、230 μm 时, Ti-Mg 复合材料的降解速率分别为 0.957、0.575 mg/h,降解速率较快^[30]。

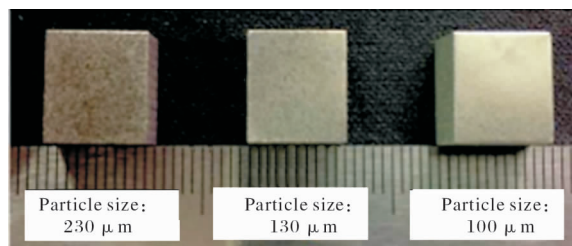


图 3 以不同粒径的钛粉为原料采用超声辅助浸渗制备的双连续 Ti-Mg 复合材料外形貌^[30]

Fig. 3 Morphologies of bicontinuous Ti-Mg composite materials prepared by ultrasonic assisted infiltration using titanium powders with different particle sizes as raw materials

上海交通大学 Jiang 等^[40,41]以具有缠结结构的多孔钛(纯度为 99.9%)和工业纯镁锭(纯度 99.9%)为原材料,采用以惰性气体等作为压力媒介的压力浸渗技术获得了钛基体为三维网络状的 p-Ti/Mg 复合材料。具体实验过程为:(a)将 p-Ti 预制块浸泡在纯镁熔体中(镁熔体用 SF₆ + CO₂ 混合气体保护);(b)镁熔体填充在 p-Ti 中凝固并形成 p-Ti/Mg 复合材料;(c)通过机械加工去除周围多余的镁,获得圆柱形 p-Ti/Mg 复合材料样品。图 4 为 p-Ti/Mg 复合材料制备过程示意图^[40,41]。研究显示,随着钛体积分数从 37.1% 增加到 53.6%, p-Ti/Mg 复合材料的抗压缩强度从 175 MPa 增加到 246 MPa,而杨氏模量从 47 GPa 下降到 22 GPa。当添加 0.5% (质量分数) Zr 时,复合材料的强度和杨氏模量均得到了合理提高。p-Ti/Mg-0.5Zr 复合材料的强度、弹性模量与皮质骨相当,在承载性骨科应用中具有相当大的潜力^[40,41]。

液态浸渗法制备 Ti-Mg 复合材料存在的主要问题有:① 钛和镁之间的界面结合强度低,且复合材料的致密性较差,进而导致 Ti-Mg 复合材料的强度

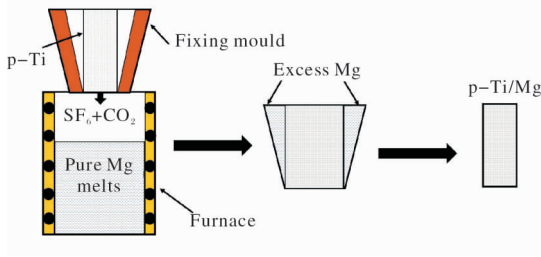
图4 p-Ti/Mg 复合材料制备示意图^[40,41]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation of p-Ti/Mg composite material

低于传统医用金属材料; ② Ti-Mg 复合材料在体液环境中降解速率快, 镁降解生成的 $Mg(OH)_2$ 对人体骨骼无保护作用; ③ 金属溶液的流动性和浸润性需要进一步提高; ④ Ti-Mg 复合材料在镁降解后留下的钛骨架强度较低。

1.2.2 半固态搅拌铸造法

半固态搅拌铸造法制备 Ti-Mg 复合材料是将钛(钛合金)粉末或镁(镁合金)粉末加入到强烈搅拌的半固态合金浆液中制成半固态复合浆液, 再用铸造法制成复合材料铸件的方法。

王晓明^[42]采用半固态搅拌铸造技术制备了 Ti6Al4V 颗粒增强 AZ91 镁基复合材料。在复合材料中, Ti6Al4V 颗粒均匀分布于基体中, 没有出现明显的团聚现象, 且复合材料中的晶粒与 AZ91 镁合金相比得到了明显的细化, 从而使得材料的力学性能得到了大幅度的提升。研究发现, 钛和镁的结合界面存在少量纳米级的 MgO 和 Al_3Ti 析出物, 使得材料的力学性能得到进一步的强化^[30]。

铸造法制备 Ti-Mg 复合材料存在的问题主要有:

① 润湿性问题 金属基体与增强体的润湿性较差, 易发生有害界面反应; ② 铸造缺陷问题 所得复合材料中常有气孔和夹杂存在, 易出现偏析和“结团”现象; ③ 流动性问题 复合材料在液态条件下的铸造流动性有待进一步提高。

1.3 热旋转锻造法

旋转锻造即径向锻造, 指的是以高频率的径向往复运动打击工件, 工件作旋转与轴向移动, 在锤头的打击下工件实现径向压缩、长度延伸变形^[43]。相对于冷压烧结的粉末冶金法, 热旋转锻造制备的 Ti-Mg 复合材料具有更高的致密度和塑性值。

热旋转锻造制备 Ti-Mg 复合材料的工艺流程:

① 高纯度的钛粉和镁粉混合, 得到镁体积分数为

50%~80% 的钛镁粉混合物; ② 将混合粉末和高纯氩气填充在一端封闭的铜包套内, 抽空后封闭铜包套; ③ 将铜包套加热到 420 °C 左右进行旋转锻造, 包套直径从 11 mm 减小到 6 mm, 从而实现致密化; ④ 剥去复合材料外层铜壳, 在 600 °C、高纯氩气下进行退火处理 1 h, 以使变形组织均匀化。图 5 为采用热旋转锻造技术制备的不同镁含量的钛镁复合材料微观形貌^[44]。

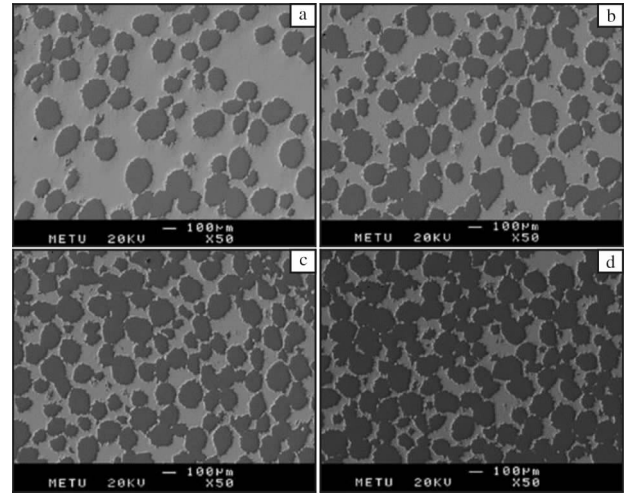
图5 热旋转锻造法制备的不同镁含量的钛镁复合材料微观形貌^[44]

Fig. 5 Micro morphologies of titanium-magnesium composites with different magnesium contents prepared by hot rotary forging: (a) 50%; (b) 60%; (c) 70%; (d) 80%

Esen 等^[44]以多角状钛粉(纯度 99.9%)和球形镁粉(纯度 99.8%)为原材料, 采用热旋转锻造法制备了 Ti-Mg 复合材料棒, 并在保护气氛下对复合材料进行退火处理。研究表明, 随着镁含量增加, 复合材料的弹性模量、屈服强度、抗压强度降低, 而延展性增强, 具体数据见表 1。

表1 热旋转锻造制备的 Ti-Mg 复合材料力学性能^[44]

Table 1 Mechanical properties of Ti-Mg composite materials prepared by hot rotary forging

Composite material	Elastic modulus /GPa	Yield strength /MPa	Compressive strength /MPa	Malleability /%
Ti-50Mg	12.8 ± 1.8	240.0 ± 8.0	408.0 ± 8.8	13 ± 0.5
Ti-60Mg	12.0 ± 0.6	196.0 ± 6.1	395.2 ± 10.2	15.0 ± 0.6
Ti-70Mg	9.0 ± 0.5	148.2 ± 3.8	342.0 ± 8.2	15.8 ± 0.4
Ti-80Mg	6.2 ± 0.7	121.0 ± 5.1	318.7 ± 9.1	17.9 ± 1.0

热旋转锻造法制备的 Ti-Mg 复合材料表现出与人体骨骼相似的弹性模量。研究表明^[44], 在设计具有合适腐蚀速率的可生物降解镁合金时, Ti-Mg 界面连续的 MgO 层是应考虑的重要参数, 但是缺乏对于该参数的进一步认识。需要特别注意的是, Ti-Mg 复合材料在热旋转锻造及后期退火过程中, 镁和钛易与氧气、水蒸气和氮气等发生反应, 形成各种氧化物和氮化物, 如 MgO、Mg₃N₂、TiO₂、Ti₂O₃、Ti₃O₅、TiN 等。

1.4 其他方法

1.4.1 离子注入法

离子注入技术是把某种元素的原子电离成离子, 并使其在几十至几百千伏的电压下进行加速, 在获得较高速度后射入放在真空靶室中的工件材料表面的一种离子束技术。材料经离子注入后, 其表面的物理、化学及机械性能会发生显著的变化^[45,46]。离子注入法具有以下特点: ① 注入元素的种类广泛; ② 离子注入层与基体结合牢固; ③ 适合于高精密部件的最后工序^[45]。

赵治国^[45]以 TA2 医用纯钛和镁棒为原材料, 采用离子注入的方法, 以镁制成的阴极作为离子注入源, 在离子注入机上对切割好的纯钛进行离子注射。研究显示, 当镁离子注入剂量为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 、注入能量为 40 keV 时, 纯钛表面的镁含量最高, 达到 5.94%。纯钛表面镁离子含量高的试样, 表面钙磷形核速度较快, 钙磷层在基体表面铺展更为完全。

和粉末冶金法、铸造法和热旋转锻造法能够形成块状的 Ti-Mg 复合材料不同, 离子注入法只能形成 Ti-Mg 复合材料薄膜。离子注入的成本高, 形成的膜较薄(0.01 μm 到数微米之间)^[47], 有待得到进一步的改进。

1.4.2 分离熔体沉积法

分离熔体沉积法 (disintegrated melt deposition, DMD) 工艺流程是先将基体材料与增强体颗粒在氩气保护下加热融化并使之过热, 然后将过热处理的增强体颗粒熔体搅拌均匀, 由 2 个氩气喷嘴将熔体均匀地喷射沉积到底部的基板上制备复合材料。DMD 法制备的复合材料优点是: ① 基体与增强体之间的界面结合良好; ② 增强体在基体里分布均匀, 能够起到显著的细化晶粒作用, 并且能够极大地抑制孔洞的产生^[48]。

Hassan 等人^[49]利用 DMD 法, 以纯镁和纯钛为

原料制备出了 Ti-Mg 复合材料。实验表明, 钛颗粒增强相加入量在 2.2 vol% 时, Ti-Mg 复合材料的强度和弹性模量与纯镁相比都有较大的提升, 但当钛颗粒增强相含量增加到 4.4 vol% 时, Ti-Mg 复合材料的强度略有下降^[30]。

2 问题与展望

针对新型医用 Ti-Mg 复合材料, 国内外学者进行了大量研究, 虽取得了不少成果, 但依旧存在较多的问题: ① Ti-Mg 复合材料虽然具有与人体骨骼相近的力学性能, 能够有效避免“应力遮蔽”的产生, 但是 Ti-Mg 复合材料在人体环境中的腐蚀速率将是影响 Ti-Mg 复合材料广泛应用的关键性问题, 因此对 Ti-Mg 复合材料的抗腐蚀处理将是制备 Ti-Mg 复合材料的重点内容; ② 镁的沸点低, 严重影响了高熔点合金元素的添加, 可先行制备多元 β -Ti 合金, 再进一步制备 Ti-Mg 复合材料; ③ Ti-Mg 复合材料中钛、镁结合强度是影响复合材料力学性能的关键问题, 例如冷压烧结, 钛、镁结合强度差, 材料的致密性差, 进而严重影响了材料的力学性能; ④ 现阶段, Ti-Mg 复合材料中钛一般是具有 hcp 结构的 α -Ti, 而事实上通过大量研究^[1-6]发现在生物医用方面具有体心立方 β -Ti 的力学性能与人体骨骼更加接近, 因此 β -Ti/Mg 复合材料将会是下一步的研究方向。

Ti-Mg 复合材料因其存在制备困难、加工性能较差、耐腐蚀性能较差等问题在工业生产中仍处于初始阶段, 但是 Ti-Mg 复合材料具备其他材料所不具备的优良力学性能和优良的生物相容性, 其在生物医用材料领域的发展前景十分广阔。目前制备 Ti-Mg 复合材料的制备方法中, 相比较而言, 液态浸渗法或熔铸法成本低, 工艺简单, 比粉末冶金法更适用于大批量生产, 因此液态浸渗法或熔铸法的研究将是未来的研究重点。

参考文献 References

- [1] 宁聪琴, 周玉. 医用钛合金的发展及研究现状[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(1): 100-106.
- [2] 陶姗. 新型生物医用近 β 型钛合金的组织及力学性能[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [3] 朱康平, 祝建雯, 曲恒磊. 国外生物医用钛合金的发展现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2058-2063.

- [4] 王运锋, 何蕾, 郭薇. 医用钛合金的研究及应用现状[J]. 钛工业进展, 2015, 32(1): 1-6.
- [5] 李红梅. 生物医用钛及钛合金的粉末冶金制备工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- [6] 高智芳, 万怡灶. 生物医用超弹性 β 型钛合金研究现状[J]. 材料导报, 2011, 25(5): 79-83.
- [7] 刘泽华. 新型生物医用 Mg-Sc-Yb-Mn-Zr 合金的组织与性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- [8] 张忠明, 杜庚艺, 黄正华, 等. 医用多孔镁合金植入材料的研究及其应用进展[J]. 铸造技术, 2020, 41(6): 565-568.
- [9] 宋玉玮, 乔阳. 可降解医用镁合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(4): 1482-1491.
- [10] Xi Y L, Chai D L, Zhang W X, et al. Titanium alloy reinforced magnesium matrix composite with improved mechanical properties[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(1): 19-23.
- [11] 刘印, 王昌, 于振涛, 等. 医用镁合金的力学性能研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 288-292.
- [12] 程旭艳. AZ91D 镁合金固态热扩渗锌及其耐腐蚀性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.
- [13] 罗涛. 新型生物医用 Ti-Mg 合金的制备及组织与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [14] 杜晓明, 吴尔冬, 郭广思. Mg-Ti 二元系合金的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 1124-1128.
- [15] 关明, 常志梁. 金属基复合材料制备技术的进展[J]. 热加工工艺, 2010, 39(16): 93-95.
- [16] 陈奇. 高熵合金增强铝基复合材料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [17] 王月勤. 低模量多孔 Ti-Mg 系生物复合材料的制备与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- [18] 张金龙. 医用 Ti-Mg 复合材料的微波烧结制备及表面微弧氧化改性研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2019.
- [19] 王巧. 生物医用多孔 Ti-Mg 复合材料的微波烧结制备及降解行为研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- [20] 丁莉芸. 放电等离子烧结技术制备 Ti-Mg 系合金的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- [21] 邓承继, 白晨, 顾华志, 等. Ti-Mg 系复合材料的致密化及其梯度材料的制备[J]. 钢铁研究, 2005(5): 1-4.
- [22] Oghbaei M, Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494(1/2): 175-189.
- [23] 魏邦争. 石墨(烯)/铜复合材料的制备及组织性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [24] 费岩晗. 叠层结构 TiAl 基复合材料的制备及力学性能研究[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2018.
- [25] 宋美慧, 李岩, 于倩. AlNp/Cu 复合材料研究进展[J]. 黑龙江科学报, 2013, 4(7): 26-28.
- [26] Umeda J, Kawakami M, Kondoh K, et al. Microstructural and mechanical properties of titanium particulate reinforced magnesium composite materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123(2): 649-657.
- [27] Lin Y C, Li H C, Liou S S, et al. Mechanism of plastic deformation of powder metallurgy metal matrix composites of Cu-Sn/SiC and 6061/SiC under compressive stress[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 373(1/2): 363-369.
- [28] 陶杰. 金属基复合材料制备新技术导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 2-33.
- [29] 徐河, 刘静安, 谢水生. 镁合金制备与加工技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 67-88.
- [30] 姜山. 双连续钛-镁复合材料设计制备与表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [31] Oh I, Nomura N. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering[J]. Scripta Materialia, 2003, 49(12): 1197-1202.
- [32] Zhao J, Lu X, Weng J. Macroporous Ti-based composite scaffold prepared by polymer impregnating method with calcium phosphate coatings[J]. Materials Letters, 2008, 62(17/18): 2921-2924.
- [33] Li J P, Li S H, van Blitterswijk C A, et al. Cancellous bone from porous Ti6Al4V by multiple coating technique[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2006, 17(2): 179-185.
- [34] Zou C M, Zhang E L, Li M G, et al. Preparation, microstructure and mechanical properties of porous titanium sintered by Ti fibres[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008, 19(1): 401-405.
- [35] He G, Liu P, Tan Q B. Porous titanium materials with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 5(1): 16-31.
- [36] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, et al. Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure[J]. Acta Materialia, 2000, 48(15): 3895-3904.
- [37] Barrabés M, Sevilla P, lanell J A, et al. Mechanical properties of nickel-titanium foams for reconstructive orthopaedics[J]. Materials Science and Engineering C, 2008, 28(1): 23-27.

- [38] Heidl P, Rottmair A, Körner C, et al. Cellular titanium by selective electron beam melting[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9(5): 360–364.
- [39] Li X, Wang C T, Zhang W G, et al. Fabrication and characterization of porous Ti6Al4V parts for biomedical applications using electron beam melting process[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(3/4): 403–405.
- [40] Jiang G F, Wang C L, Li Q Y, et al. Porous titanium with entangled structure filled with biodegradable magnesium for potential biomedical applications[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 47(47): 142–149.
- [41] Li Q Y, Jiang G F, Wang C L, et al. Mechanical degradation of porous titanium with entangled structure filled with biodegradable magnesium in Hanks' solution[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2015, 57: 349–354.
- [42] 王晓明. TC4p/AZ91 镁基复合材料的制备与组织性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [43] 曹洋, 康凤, 黄少东, 等. 钛合金管径向精锻数值模拟分析[J]. *锻压技术*, 2006(3): 71–73.
- [44] Esen Z, Dikici B, Duygulu O, et al. Titanium-magnesium based composites: Mechanical properties and invitro corrosion response in Ringer's solution[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 573: 119–126.
- [45] 赵治国. 离子注入改善 Ti 和 ZrO₂ 表面生物活性的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [46] 严杰, 曹聪, 董宇启. 钛及钛合金表面生物活性改性及效果评价[J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2011, 15(21): 3921–3924.
- [47] 毛丽贺. 医用镁钙锌合金成分设计及表面改性研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [48] 严振杰. 原位合成制备 Mg-2Si/AZ31 镁合金复合材料组织与性能的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2009.
- [49] Hassan S F, Gupta M. Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2002, 345(1/2): 246–251.

行业动态

我国成功突破高强度高韧钛合金特殊焊接工艺

2020年11月10日,我国“奋斗者”号全海深载人潜水器在西太平洋马里亚纳海沟海域完成全部万米海试任务,创造了10 909 m的中国载人深潜新纪录。

“奋斗者”号载人舱由2个钛合金半球焊接而成,因其焊接位置类似地球赤道,被称为赤道缝焊接。在研制过程中,由于载人舱赤道缝的焊接难题,一度让“奋斗者”号项目面临搁浅。最终,中国船舶集团七二五所科研人员解决了这一难题,成功突破高强度高韧钛合金材料特殊焊接工艺,世界上首次应用此类技术一次性成功完成载人舱赤道缝焊接,为“奋斗者”号提供了坚强保障。

我国成功突破的高强度高韧钛合金材料特殊焊接工艺,依靠的设备是大功率真空电子束焊机。这是一种利用电子束作为热源的焊接工艺。电子束发生器中的阴极加热到一定的温度时逸出电子,电子在高压电场中被加速,通过电磁透镜聚焦后,形成能量密度极高的电子束,当电子束轰击焊接表面时,电子的动能大部分转变为热能,使焊接件的结合处的金属熔融,当焊件移动时,在焊件结合处形成一条连续的焊缝。

据“奋斗者”号载人舱项目执行负责人吕逸帆介绍:“在钛合金领域来说,赤道缝焊接技术突破不单是对我们的载人舱,还有我们舰船用的特殊材料,对其他高强度钛合金材料,乃至整个钛合金行业,甚至对于一些原来我们认为不能焊的,像镍基高温合金等等,这种技术都可以推广应用。”

来源: 搜狐新闻

航空齿轮用新型钛合金表面抗磨损性能研究取得进展

安徽理工大学机械工程学院朱延松副教授团队在航空齿轮用新型钛合金 TC21-DT 表面抗磨损性能研究中取得重要进展。为提高航空齿轮用钛合金表面抗磨损性能,朱延松副教授团队采用稀土-硼固体共渗方法对新型 TC21-DT 钛合金表面进行强化处理,在钛合金表面制备了双硬质相(TiB₂ + TiB)硼化钛渗层。在此基础上,建立了基于 Eshelby 等效夹杂理论的渗层表面单轴压缩模型及基于 Archard 磨损方程的渗层表面磨损模型。研究表明,稀土-硼固体共渗强化可显著提高钛合金表面硬度和抗磨损性能,且适量稀土元素的加入有利于 Ti-B 相形核率的增大,导致 TiB 须晶颗粒细晶强化效应明显,从而使钛合金表面抗磨损性能得到进一步提高。

来源: 安徽理工大学新闻网