

等离子体烧结制备 TiNi 合金的表征

马维刚¹, 起华荣¹, 冯中学¹, 王效琪¹, 史庆南¹, 杨钢², 陈亮维¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明冶金研究院, 云南 昆明 650031)

摘要: 将高能球磨制备的原子比为 1:1 的 TiNi 合金粉进行等离子体真空烧结。利用 XRD、EDS 和 SEM 对合金粉和烧结样进行了成分与微观形貌的表征, 同时对烧结样进行了硬度测试。结果表明: 球磨 22 h 后 TiNi 粉呈非晶态粉末, 球磨 30 h 后的 TiNi 合金粉发生了明显的固相反应, 生成了 TiNi、Ni₃Ti、Ti₃Ni₄ 等物相。等离子体烧结样的物相是 TiNi、Ni₄Ti₃、Ni₃Ti 和 Ti₂Ni。平均晶粒尺寸约 2 μm, 平均硬度 (HV) 达到 9000 MPa, 自然时效 1 年后的平均硬度达到 6800 MPa, 是常规电弧熔炼法制备的 TiNi 合金的 2~5 倍。

关键词: 机械合金化; Ti-Ni 合金; 等离子体烧结 (SPS)

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1793-05

机械合金化 (Mechanical Alloying, 简称 MA) 是指金属或合金粉末在高能球磨机中通过粉末颗粒与磨球之间长时间激烈地冲击、碰撞, 使粉末颗粒反复产生冷焊、断裂, 导致粉末颗粒中原子扩散, 从而获得合金化粉末的一种粉末制备技术^[1-3]。它最早由美国国际镍公司 (INCO) 的 Ben Jamin 等^[4]于 1969 年前后研制成功。20 世纪 70 年代到 80 年代初, 机械合金化主要用于研制弥散强化合金材料。1985 年, R. B. Schwarz 等^[5,6]用热力学方法预测了 NiTi 二元系机械合金化非晶合金的形成区域, 并采用固态反应理论解释非晶态的形成机理, 为机械合金化制备 NiTi 合金提供了理论依据。用机械合金化技术制备的 NiTi 合金^[7-9], 是一种具有非晶或微晶结构的材料, 能够改善金属间化合物的脆性。利用有形状记忆特性的 TiNi 合金细粉做原料, 有望在微流体、微机械中获得新的应用, 其次利用其生物活性和形状记忆特性, 有望制备成有微孔结构的医用骨科材料。为了开展 TiNi 合金材料新的应用, 制备超细的具有记忆特性的 TiNi 合金粉就成了首先要解决的难题。本工作研究了高能球磨制备 NiTi 合金粉的微观形貌、经等离子体烧结后烧结样的物相、微观形貌和硬度的变化。

1 实验

选用的原材料: 纯 Ti 金属粉 (纯度 ≥ 99.5%, 粒度为 74 μm), 纯 Ni 金属粉 (纯度 ≥ 99.5%, 粒度为

74 μm), 按原子比例为 1:1 均匀混合。实验在德国生产的 CM01 型 2L 卧式高能球磨机上, 600~800 r/min 的交变转速, 球磨电压 380 V, 磨球材质为 5 号钢球, 球料比 5:1, 球磨保护气氛为 Ar 气, 过程控制剂为硬脂酸。在球磨中每隔一定时间取样, 并观察搅拌棒、钢球及容器内壁粘粉情况, 必要时需刮下容器内壁及搅拌棒上所粘的金属粉末, 以保证金属粉末充分、均匀地参与球磨。将球磨了 30 h 的 TiNi 合金化粉用日本 SYNTEX 公司生产的 SPS-515S 型等离子体装置在真空条件下对 TiNi 合金粉进行烧结, 烧结温度为 900 °C, 烧结时间是 1 min。将在不同的高能球磨时间下获得的产物、烧结样品分别用德国 Bruker 公司生产的 Advance-8 型衍射仪进行 X 射线衍射物相分析、用荷兰 Philips 公司生产的 XL30ESEM-TMP 型扫描电镜进行微观形貌分析、用美国 EDAX 公司生产的能谱仪做元素分析、把样品上下表面磨平并抛光后用德国 Carl Zeiss 公司生产的 Axio A1m 型金相显微镜进行组织观察等实验、用上海科学院光学精密机械研究所生产的 HV-100ZDT 型硬度测试计测试样品的维氏硬度 (使用 1 kg 载荷, 保压时间 15 s)。

2 结果与讨论

未球磨和球磨时间分别为 6, 14, 22 和 30 h 的 TiNi 混合粉 (原子比 1:1) 的 XRD 图谱如图 1 和图 2 所示。球磨时间分别为 6, 14, 22 和 30 h 的样品的背

收稿日期: 2015-07-11

基金项目: 教育部博士基金点 (KKQS201351008)

作者简介: 马维刚, 男, 1987 年生, 硕士, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 494911693@qq.com

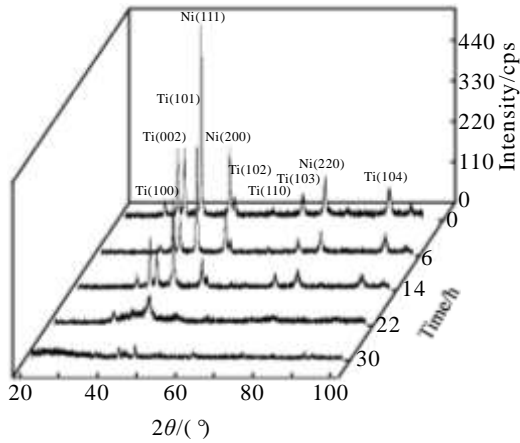


图 1 高能球磨不同时间后 TiNi 混合粉末的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of TiNi mixture powders after 0, 6, 14, 22 and 30 h high energy ball milling

散电子(BSE)微观形貌如图 3 所示。由图 1 可知,随着球磨时间的延长, Ni 和 Ti 的衍射峰强度迅速降低和峰形宽化, Ni 的(111)和(200)衍射峰向低角度方向偏移,同时峰形明显宽化。这说明 Ni 的晶格点阵参数增大,同时伴随着晶粒细化和晶格畸变。这是由于有一部分 Ti 原子固溶到 Ni 原子的晶格中, Ti 原子的半径(0.1445 nm)大于 Ni 原子半径(0.1246 nm),导致 Ni 的晶格发生畸变,晶格膨胀而使晶格常数增大。基体 Ti 中也固溶了 Ni 原子,也存在晶粒细化和晶格畸变现象^[6]。

运用谢乐公式 $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ 估算机械球磨后 Ti、

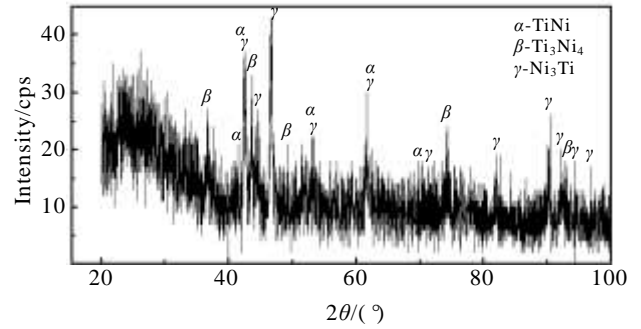


图 2 高能球磨 30h 后 TiNi 混合粉末的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of TiNi mixture powder after 30 h high energy ball milling

Ni 的晶粒尺寸 D_{hkl} ($\times 0.1$ nm)。由表 1 可看出随着球磨时间的延长,晶粒尺寸不断减小。球磨 22 h 后,衍射峰宽化严重,只有 Ti 在 44.83° 处有 1 个衍射峰。Ni 的三强峰已经消失,变成宽化平坦的衍射峰,呈现出非晶态的衍射特征。球磨 30 h 后衍射峰基本消失,在非晶化峰中间还出现了明显的新衍射峰,刚好与 TiNi, Ni₃Ti 和 Ti₃Ni₄ 的强衍射峰对应,如图 2 所示。说明球磨 30 h 后发生了部分固相反应。

由图 3 可知,经过不同时间的机械球磨后合金粉末大多数呈层片状,随着球磨时间的延长,粉末颗粒大小没有明显变化,这是由于 Ti 和 Ni 都具有良好的延展性并且容易团聚结块。球磨 30 h 样品的 2000 倍 BSE 形貌如图 4 所示。由图 4 可以看出,它们的灰度基本一致,说明 Ti 原子和 Ni 原子之间已达到充分扩散,机械合金化过程基本完成。在图 4 的小矩形区域

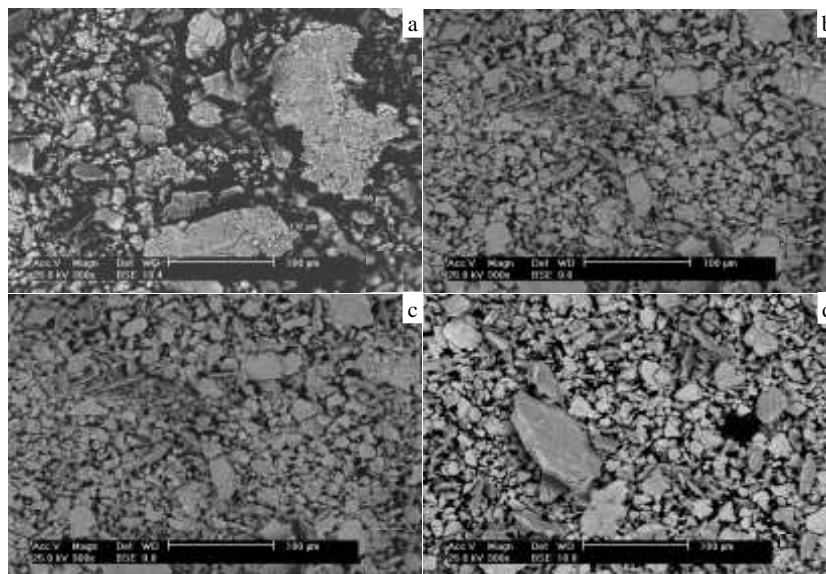


图 3 高能球磨不同时间后的 TiNi 混合粉的 BSE 照片

Fig.3 BSE images of TiNi mixture powders after 6 h (a), 14 h (b), 22 h (c) and 30 h (d) high energy ball milling

表 1 不同球磨时间的 Ti-Ni 粉晶粒尺寸

Table 1 Grain sizes of Ti-Ni powder mixtures with different milling time (nm)

Time/h	Ti (002)	Ti (101)	Ni (111)	Ni (200)	Ni (220)
0	234	242	299	226	159
6	199	174	245	186	149
14	216	164	192	161	99

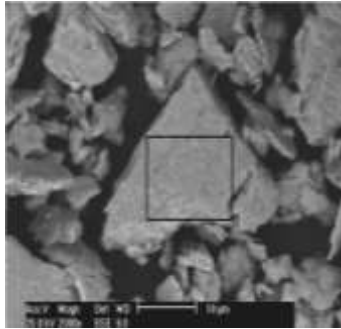


图 4 高能球磨 30 h 的 TiNi 合金粉的 BSE 照片

Fig.4 BSE image of TiNi powder after 30 h high energy ball milling

内做能谱分析(EDS)如图 5 所示,由图 5 元素成分半定量分析可知,除了含原子比约 1:1 的 Ti 和 Ni 外还有少量的 Fe,这是由于球磨时间较长,钢球的磨损所致。

在等离子体烧结升温过程中,真空度有下降现象,这说明用氢化法制备的 Ti 粉残留了少量的氢或是硬酯酸分解所致。另外还发现有熔化的迹象,由于高能球磨后的合金粉储存了较高的应变能、表面能和各种晶格畸变能,它们的熔点一般比正常状态的低。对等离子体烧结后得到钮扣状金属块进行维氏硬度测试,共测了 5 个点,样品的平均硬度值是 9000 MPa。等离子体烧结样的 XRD 图谱如图 6 示,它的物相主要是 B2 结构的 TiNi 相,次要物相是 Ni₄Ti₃、Ni₃Ti 相、Ti₂Ni、TiC 和 NiC 相。经金相制样后观察其微观组织,发现它们的晶粒非常细,达到微米级,如图 7 所示。用扫描电镜的背散电子(BSE)观察其微观形貌,如图 8 所示,大小在 2 μm 左右的晶粒约占了整个观察区域的 80%。在图 8 的 BSE 的微观形貌中有明显的亮和暗的区域,在亮和暗的区域分别打点做能谱(EDS)分析,在图 8 中分别用五角星和十字星标识。五角星和十字星对应区域的能谱图分别如图 9 所示。结合 XRD 和能谱分析结果可知:亮的区域对应的物相可能是 Ni₃Ti、Ni₄Ti₃和含 Fe 的杂质相,暗的区域区域对应的物相可能是 Ti₂Ni、TiNi 和 TiC。

Ni-Ti 二元粉末属延性-延性粉末体系,在机械合金化开始时^[7,8],磨球与粉末碰撞产生微锻,使粉末颗

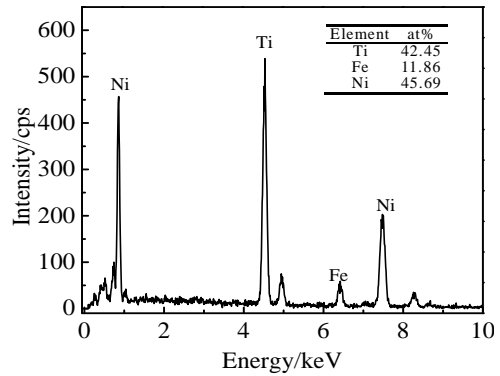


图 5 图 4 中高能球磨 30 h 的 TiNi 合金粉的 EDS 能谱

Fig.5 EDS spectrum of TiNi powder after 30 h high energy ball milling in Fig.4

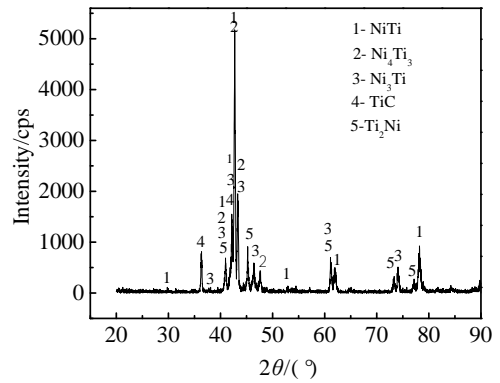


图 6 等离子体烧结后 TiNi 合金的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of TiNi alloy after plasma sintering

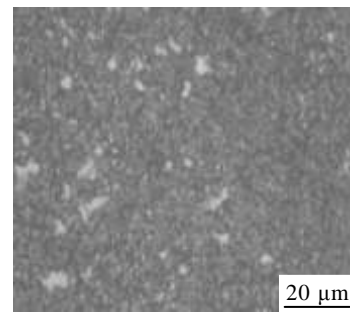


图 7 等离子体烧结后 TiNi 合金的显微组织

Fig.7 Microstructure of TiNi alloy after plasma sintering

粒变成片状,少量粉末被冷焊至磨球表面,形成约 2 个颗粒厚度的焊合粉末层。焊合层可以有效阻止磨球的过度磨损,减少球磨介质的污染。同样,磨罐内壁也会形成焊合粉末层,减少磨罐介质的污染。但在球表面和罐内壁粘粉过厚会影响球磨效果。粉末粒度在机械合金化起始阶段急剧减小,然后粒度减小的速度递减,当达到球磨极限粒度后颗粒的平均粒度就不再

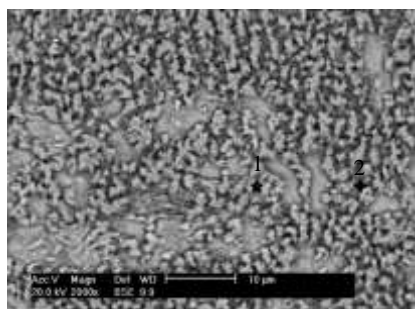


图 8 等离子体烧结后 TiNi 合金的 BSE 像

Fig.8 BSE image of TiNi alloy after plasma sintering

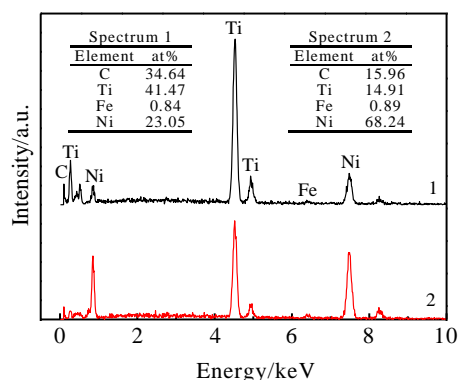


图 9 图 8 中等离子体烧结后 TiNi 合金的 EDS 能谱

Fig.9 EDS spectra of TiNi alloy after plasma sintering in Fig.8

减小，甚至出现逆粉碎现象。随着微锻和断裂过程的交替重复进行，片状粉末被焊接在一起形成层状复合组织。这种复合组织发生加工硬化，硬度和脆性增加，颗粒尺寸进一步细化，层间距减小，且呈卷曲状，并开始产生固溶现象^[9,10]。随着球磨的继续进行，在球磨所产生的热效应、塑性变形中晶体缺陷所形成的易扩散路径、层状组织的细微化及弯曲化所引起的扩散距离缩短等诸多因素共同作用下，组分之间开始合金化。1985 年 R. B. Schwarz 等^[5]发现 Ni、Ti 粉末经过机械合金化处理后，Ti 在 Ni 中的固溶度高达 28%，而根据 Ni-Ti 平衡相图，Ti 在 Ni 中的固溶度仅为百分之几。由此可见，机械合金化可突破 Ni-Ti 原有的平衡，增大 Ti 在 Ni 中的固溶度。在本实验中原子比为 1:1 的 TiNi 混合粉经 22 h 的高能球磨后，Ti 的衍射峰几乎消失，Ti 原子大都固溶在 Ni 原子中，其中 Ni 原子也固溶在 Ti 原子中，它们主要以非晶态形式存在，高能球磨 30 h 后在非晶化的基础上发生了固相反应。

等离子体加热方式是内热式，加热时能对样品施加一定的压力^[11,12]。将非晶化的 TiNi 合金粉在 900 °C 下进行等离子体烧结，获得了类似熔炼制得的

金属锭，由于样品形状如钮扣，不能测试其抗拉强度、抗压强度和延伸率等力学性能。只进行了维氏硬度测试，其平均值达到了 9000 MPa。把烧结样品在室温条件下保存 1 年，重新测其维氏硬度，其平均值降为 6800 MPa，硬度下降是由于自然时效的结果。用常规电弧熔炼法制备的 TiNi 合金马氏体相的维氏硬度在 1800~2000 MPa 之间，奥氏体相的维氏硬度在 2000~3500 MPa 之间^[13-16]。因此，实验获得的等离子烧结 TiNi 合金样的硬度是常规电弧熔炼法制备的 TiNi 合金的 2~5 倍。在 TiNi 等离子烧结样品中绝大多数的晶粒尺寸在 2 μm 左右，这是硬度异常偏高的主要原因，其次可能是由于在 TiNi 合金中含有 Fe 和 C 杂质元素，形成了 TiC, NiC 等第二相化合物，Fe 元素固溶 TiNi 合金中也能提高合金的硬度。

3 结 论

1) 随着高能球磨时间的延长，TiNi 的晶粒尺寸在不断减小。球磨 22 h 后，TiNi 合金粉呈现出非晶态物质的衍射特征。球磨 30 h 后在非晶化的基础上发生了固相反应，生成了 TiNi、Ni₃Ti 和 Ti₃Ni₄ 等物相。

2) TiNi 非晶态合金粉经等离子体烧结后的微观结构主要是由 2 μm 左右的晶粒组成，主要物相是 B2 结构的 TiNi 相，次要物相是 Ni₄Ti₃、Ni₃Ti 相、Ti₂Ni、TiC 和 NiC 相。杂质 Fe 原子可能部分取代了 TiNi 相中的 Ni 原子。TiNi 等离子体烧结样的平均硬度为 9000 MPa，自然时效 1 年后的硬度下降为 6800 MPa，是常规电弧熔炼法制备的 TiNi 合金的 2~5 倍。

参考文献 References

[1] Zhu Xinkun(朱心昆), Lin Qiushi(林秋实), Chen Tieli(陈铁力) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 1999, 17(4): 291

[2] Liu Keyong(刘克勇), Lei Yongchao(雷永超) *et al. Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2007, 1(2): 87

[3] Chen Zhan(陈 站), Zhang Jinmin(张晋敏) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 4(26): 39

[4] Ben Jam. *Metal Trans*[J], 1970(1): 2943

[5] Schwarz R B, Petrich R R, Saw C K. *J Non-Gryst Solids*[J], 1985, 76(2-3): 281

[6] Chen Wenjin(陈文津), Wu Nianqiang(吴年强), Li Zhizhang(李志章). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 1998, 16(1): 19

[7] Pabi S K J. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(10): 501

[8] Li Qilong(李其龙), Liu Ning(刘 宁) *et al. Heat Treatment*(热

- 处理)[J], 2011, 46(2): 95
- [9] He Hang(何航), Huang Qunxin(黄群新). *Special Steel*(特殊钢)[J], 2005, 26(2): 32
- [10] Hu Yongzhi(胡永志), Shen Yifu(沈以赴), Li Bo(李博) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 171
- [11] Li Meng(李梦). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(10): 1858
- [12] Wang Ladi(王拉娣), Shen Weiping(沈卫平), Li Yan(李岩) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(1): 501
- [13] Wang Song(王松), Xie Ming(谢明), Zhang Jiming(张吉明). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2012, 8: 32
- [14] Cao Xinxin(曹歆昕), Ma Liqun(马立群), Yang Meng(杨猛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 490
- [15] de Ara újo C J, da Silva N J, da Silva M M *et al.* *Materials and Design*[J], 2011, 32: 298
- [16] Zhang Baicheng, Chen Jing, Coddet Christian. *Journal of Materials Science and Technology*(材料科学与工程学报)[J], 2013, 14(4): 343

Characterization of TiNi Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering

Ma Weigang¹, Qi Huarong¹, Feng Zhongxue¹, Wang Xiaoqi¹, Shi Qingnan¹, Yang Gang², Chen Liangwei¹

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

(2. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China)

Abstract: TiNi alloy powder of atomic ratio 1:1 was prepared by high energy ball milling process, and then sintered by plasma in vacuum. The composition and microstructure of the TiNi alloy powder and TiNi sintered sample were characterize by XRD, EDS and SEM, and the hardness of the sintered sample was also tested. The results show that the TiNi powder is amorphous after 22 h high energy ball milling, the solid state reactions obviously take place and the new phases, such as TiNi and Ti₃Ni₄, appear after 30 h high energy ball milling. Phases of the sintered sample are TiNi, Ni₄Ti₃, Ni₃Ti and Ti₂Ni, its average grain size is about 2 μm, and its average Vickers hardness (HV) is up to 9000 MPa. After one year natural aging, its average Vickers hardness is down to 6800 MPa, which is 2~5 times higher than that of TiNi alloy prepared by the arc melting method.

Key words: mechanical alloying (MA); Ti-Ni alloy; spark plasma sintering (SPS)

Corresponding author: Chen Liangwei, Ph. D, Professor, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: 634510555@qq.com