

机械合金化制备纳米晶 Ti-6Al-4V 合金

王家惠¹, 吴承玲¹, 史庆南²

(1. 昆明理工大学 城市学院, 云南 昆明 650051)

(2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用机械合金化制备 Ti-6Al-4V 粉末。结果表明: 采用机械合金化可以制备纳米晶 Ti-6Al-4V 合金粉, 其反应机理以扩散为主, 该固态反应是缺陷能和碰撞能共同作用的结果; 随球磨时间延长, 部分 V 固溶于 Ti 中形成置换固溶体 Ti(V), 球磨过程中没有中间相生成。球磨 40 h 后都能获得纳米晶, 60 h 的粉末为纳米晶和非晶的混合物, 晶粒尺寸小于 60 nm; 60 h 后晶粒尺寸变化缓慢。球磨后 Ti、Al、V 的原子比近似为 90:6:4, 与 Ti-6Al-4V 元素成分一致。

关键词: Ti-6Al-4V; 机械合金化; 纳米晶

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0783-07

钛是 20 世纪 50 年代发展起来的一种重要的金属材料, 因其具有各种优良性能, 是继钢铁、铝之后又一种重要的结构材料。其中 Ti-6Al-4V 合金是目前应用最广, 产量最大的钛合金, 在其研究、组织性能分析以及生产和使用中经验都最为丰富, 成为钛合金的典型代表^[1]。

目前制备 Ti-6Al-4V 粉末的方法主要有氢化脱氢 (HDH) 法和雾化法。在一些书籍和文献中都提到了可以采用机械合金化法制备钛合金。该方法在钛合金制备的应用上主要有: 国内外一些学者制备了纳米晶纯 Ti^[2]、非晶 Ti-Al 合金^[3]、纳米 Ti-Mg^[4]、Ti-Al-Si^[5]、Ti-Si-C^[6] 等合金。但是, 应用机械合金化方法制备 Ti-6Al-4V 合金的研究却不多。国外学者有做这方面的研究, 报道也比较少, 如波兰的 J. Jackubowicz 课题组采用机械合金化方法制得了 Ti-6Al-4V、Ti-15Zr-4Nb 纳米晶合金^[7]; 爱尔兰的 Amir Mahboubi Soufiani 课题组探讨了机械合金化制备纳米 Ti-6Al-4V 合金过程中保护气氛对合金化产物的影响^[8]。目前, 国内关于 Ti-6Al-4V 粉末机械合金化研究的报道还比较少。

基于以上分析, 本研究提出应用机械合金化制备纳米晶 Ti-6Al-4V 粉末, 探讨合金化的机理, 分析其合金化产物与工艺条件的关系。这对深入研究机械合金化过程的微观机理具有重要的实际工程意义和理论价值, 同时也对正确选择合理的球磨工艺具有重要的指导意义。

1 实验

本实验中以 HDH Ti 粉 (粒度 <74 μm, 纯

度 >99.4%) 及铝钒合金粉 (粒度 <74 μm, 纯度 >99%) (原料粉末特性如表 1 所示), 按 90% HDH Ti 粉、10% 铝钒合金粉 (质量分数) 进行配料, 球磨机为 QX-2 型行星式球磨机, 采用不锈钢材质的磨罐和磨球, 磨球采用大小球搭配, 其中球径 20 与 8 mm 的磨球数量比为 1:5。由于钛金属活性很高, 容易与碳、氧和氮等物质反应, 因此在球磨过程中采用高纯氩气保护。为了分析球磨工艺参数对粉末粒度、形状和微观结构的影响, 本实验中制备了不同球料比 (10:1、20:1、30:1)、不同球磨转速 (230、280、330 r/min, 每运行 10 min 换向 1 次)、不同球磨时间 (10、20、30、40、50、60、70、80 h) 的粉末, 球磨工艺条件如表 2 所示。

表 1 原料粉末特性

Powder	Average particle size/ μm	Shape	Impurity content, ω/%			
			C	O	N	H
HDH	<75	Irregular	≤0.025	≤0.26	≤0.04	≤0.02
Ti-6Al-4V	<75	Irregular	≤0.03	≤0.04		

表 2 实验样品的球磨工艺条件

No.	Milling time/h	Ball-to-powder mass ratio	Milling speed/ r min ⁻¹
P1	20	10:1	330
P2	0~80	20:1	330
P3	20	30:1	330
P4	20	20:1	230
P5	20	20:1	280

收稿日期: 2016-03-10

作者简介: 王家惠, 女, 1978 年生, 博士, 副教授, 昆明理工大学城市学院, 云南 昆明 650051, 电话: 0871-3329576, E-mail: 957302535@qq.com

本实验中采用欧美克 LS800 型激光粒度分析仪观察其粒度变化情况; D/MAX-RC 型 X 衍射分析仪对粉末进行物相组成及结构分析; 形貌和成分利用 XL30ESEM-TMP 型扫描电镜分析; 利用透射电镜对粉末进行微观形貌分析以及斑点衍射分析。

2 结果与分析

2.1 粉末粒度分析

2.1.1 球磨时间对粉末粒度的影响

图 1 为 Ti 粉和铝钒合金粉末在球磨转速为 330 r/min, 球料比为 20:1, 球磨时间分别为 10、20、30、40、50、60、70、80 h 时粉末的粒度变化情况。由图可以看出, 随着时间的延长, 平均粒径呈不断减小的趋势。

为了进一步说明粉末粒径随球磨时间的变化, 本实验还研究了粉末平均粒径的对数 $\lg(D_{AV})$ 与时间 t 的关系, 如图 2 所示。由图可知, 该曲线由折线段组成, 且折线各直线段的斜率都不同, 分析图 2, 在 0~30 h, 直线段斜率最大, 粉末粒径减小较快, 因为这期间, 粉末处于磨球之间、磨球与罐壁之间, 受到剧烈碰撞、冲击, 产生塑性变形及加工硬化。当加工硬化达到一定程度后, 硬化层迅速破碎使颗粒细化, 这也就是粉末破碎的第 1 阶段。在 30~50 h 阶段, 粉末粒度的减小则变慢, 斜率降低, 主要是因为随着时间的延长, 粉末细化到一定程度后, 其尺寸变小, 单位体积的表面自由能增加, 若要进一步细化, 则所需的能量也越大^[9], 在球磨工艺参数未改变的情况下, 其细化速率降低; 50~60 h 之间斜率较之前一阶段有所增大; 60~70 h 斜率最低, 说明在 60 h 之后, 球磨并不能显著改变粉末的粒度, 这是因为当粉末细化到一定程度后, 由于加工硬化提供的应力集中已经不足以促使粉末破碎超过焊合时, 粉末不能继续细化, 也就是 60 h 后粉末

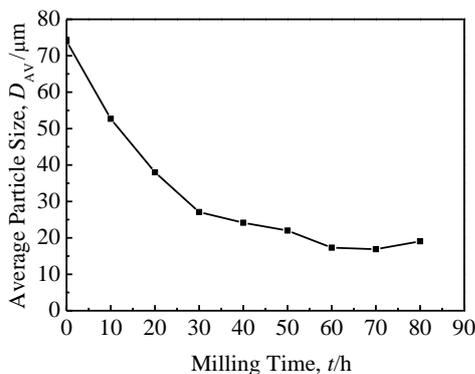


图 1 粉末粒度与球磨时间的变化关系

Fig.1 Variation of average particle size of Ti-Al-V powders

with milling time

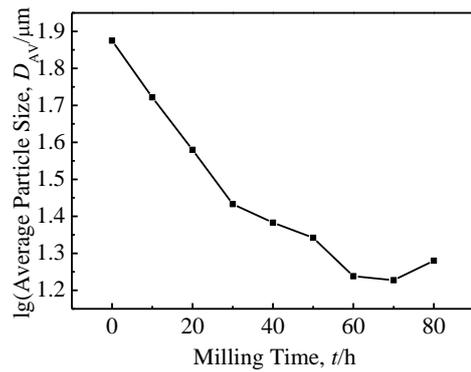


图 2 粉末粒度细化速率与球磨时间的关系

Fig.2 Variation of particle size refinement rate with milling time

细化速率最低的原因; 而在 70 h 之后, 平均粒径增大, 分析其原因, 主要是继续延长球磨时间, 由于畸变的引入、晶粒细化, 使粉末能量升高了, 因而粉末更容易团聚成二次大颗粒。这种二次大颗粒的出现(或尺寸增大)影响了平均颗粒度的降低。由以上的分析可知, 球磨细化颗粒尺寸是有时间极限的, 超过极限时间不但细化速率低, 还会引起粉末的团聚, 对后续的成形过程不利。

2.1.2 球料比对粉末粒度的影响

图 3 是 P1 (球料比为 10:1)、P2 (球料比为 20:1) 和 P3 (球料比为 30:1) 在相同球磨转速 (330 r/min), 球磨 40 h 后的平均粒径图。可以看出球料比为 30:1 时其平均粒径最小, 说明其细化效果最好。而 10:1 的粉末在球磨 40 h 后粉末平均粒径还有 31 μm , 细化效果较差。究其原因, 这是因为球料比越大, 球与球之间碰撞几率增加, 粉末在中间受碰撞挤压几率也随之增大, 导致粉末细化速率高; 但是, 球料比过大, 料的数量太少, 则球与球之间的碰撞增多, 球体之间的磨损增加, 产物杂质增多。同时, 球料比大的, 一

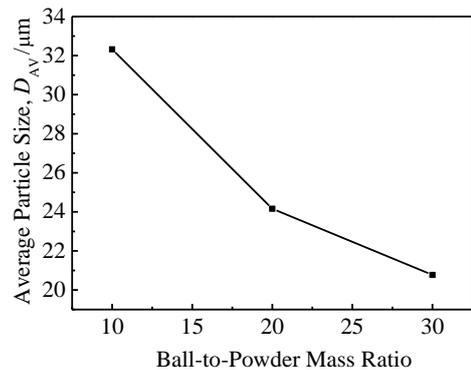


图 3 粉末粒度与球料比的变化关系

Fig.3 Variation of average particle size of Ti-Al-V powders with ball-to-powder ratio

次球磨所得粉末较少，增加球磨工序、时间及能耗；球料比过小，料太多，球磨面积不够，不能很好地磨细粉末，也延长了球磨时间，增大了能量的消耗，所以要选取一个合理的球料比，即减少球磨时间，又减少能耗，得到足够、性能较好的粉末。

2.1.3 球磨转速对粉末粒度的影响

图 4 是 P2（球磨转速为 330 r/min）、P4（球磨转速为 230 r/min）和 P5（球磨转速为 280 r/min），在相同球料比（20:1），球磨 40 h 后的平均粒径图。可以看出，随着球磨转速增大，粉末细化效果越好，其中 230 和 280 r/min 球磨细化效果较接近，但明显没有 330 r/min 的效果好。这是因为球磨速度越大意味着外加能量越大，即球速越高，粉末被碰撞的频率越高，且每次碰撞产生的变形量越大，加速了粉末焊合和断裂的速度，使粉末在球体之间细化加快。

2.2 粉末微观结构演变分析

2.2.1 球磨时间对微观结构演变的影响

图 5 是原料铝钒合金粉末的 XRD 图谱。其中存在 Al₃V 相和 V 单质相。图 6 和图 7 是 Ti 粉和铝钒合金粉在球磨 10~80 h 后 XRD 图谱。从图中可以看出，混合粉末的组织结构随球磨时间延长发生了明显的改变。图 6 显示，Ti 的 Bragg 衍射峰强度随着球磨时间的增加缓慢地下降，向低角度偏移且宽化。V 的衍射峰强度随球磨时间的增加而降低，但在 10~40 h 衍射图上都可以看到部分 V 固溶于 Ti 中形成置换固溶体 Ti(V)，球磨 50 h 后，V (110) 峰值慢慢变得尖锐，这说明 V 并没有发生完全的固溶，部分 V 以单质形式存在于系统中。Al 初始以 Al₃V 化合物形式存在，10 h 的 XRD 谱线中没有 Al 的衍射峰，意味着 10 h 内球磨已经导致 Al 固溶在 Ti 中。分析固溶体形成的机制，其主要是缺陷机制，即球磨过程中的粉末在磨球的碰撞作用下，产生剧烈的塑性变形和断裂。剧烈的塑性

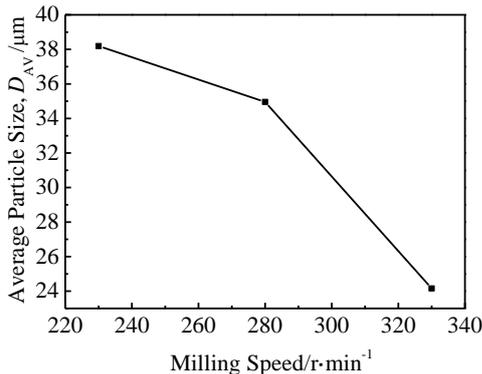


图 4 粉末粒度与球磨转速变化关系

Fig.4 Variation of average particle size of Ti-Al-V powders with milling speed

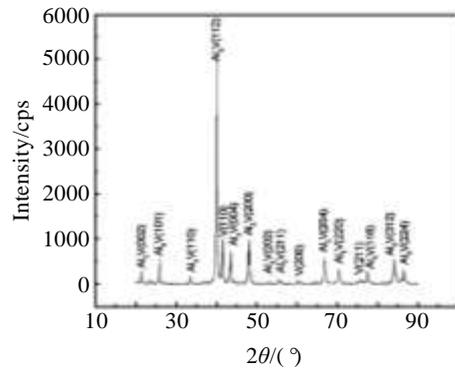


图 5 铝钒合金粉末的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Al-V powders

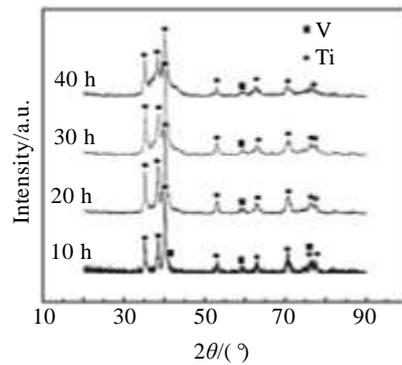


图 6 Ti-Al-V 混合粉末球磨 10~40 h 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Ti- Al-V powder mixtures milled for 10~40 h

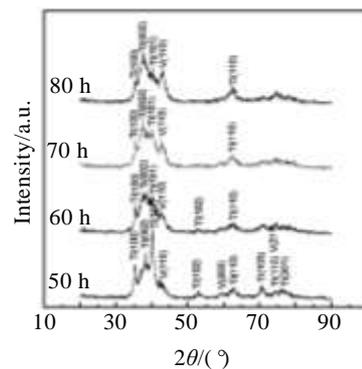


图 7 Ti-Al-V 混合粉末球磨 50~80 h 的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of Ti- Al-V powder mixtures milled for 50~80 h

变形在混合粉末中造成极大的应力、应变，使得其中

产生了大量位错、空位等晶格缺陷，这些缺陷的存在使晶体结构的完整性被破坏，从而降低了溶质代位扩散的能垒，为溶质元素在基体中的扩散提供了较快的通道，加快了原子间的互溶。

通过计算得出 80 h 时 Ti (002) 峰值的晶格常数 $d=0.24012$ nm，与纯 Ti 的 (002) 峰值 $d=0.23410$ nm 比较增大了 0.00602 nm 以上；同时，Ti 的 (002) 峰从 10 h 的 $2\theta=38.26$ 偏移到 70 h 的 $2\theta=37.239$ °，以上两点说明已经形成 Ti 基固溶体，这与 XRD 分析结果相吻合。

进一步分析图 7 可知，随着球磨继续进行，Ti 的 Bragg 衍射峰进一步宽化。引起宽化的原因有 2 个：一方面，球磨过程中晶粒不断细化导致衍射峰宽化；另一方面，在球磨过程中，研磨球不断对混合粉强烈撞击，此机械力不但使 Ti 粉被破碎，还导致 Ti 的晶格畸变，从而使 Ti 的衍射峰宽化。而且在球磨过程中没有出现新相峰，说明没有中间相生成。

根据衍射峰的半高宽可以估算机械球磨后 Ti 粉末的晶粒尺寸 d 和点阵畸变 ε 。根据文献[10]，其计算公式为：

$$B \cos \theta = 0.94 \lambda / d + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

式中： λ 为 X 射线波长； θ 为 Bragg 角； B 为衍射峰半高宽。

图 8 为不同球磨时间 Ti 晶粒尺寸和晶格畸变量的变化。由图可见，随着球磨时间的增加，晶粒尺寸逐渐减小，球磨 40 h 后都能获得纳米晶（在这里指晶粒尺寸在 100 nm 以内称为纳米晶^[10]），在 30~60 h 之间，晶粒尺寸降幅最大，球磨至 60 h 时平均晶粒尺寸为 60 nm，之后晶粒尺寸变化缓慢；晶格畸变随球磨时间的增加逐渐增大，球磨 70 h 后，晶格畸变升幅降低。如 70 h 时，平均晶粒尺寸为 50 nm，点阵畸变为 1.724%，相对 60 h 变化较小。经分析发现，球磨过程中粉末在较高能量碰撞作用下产生大量的缺陷（空位、位错等），因此机械合金化所诱发的固态反应实际上是缺陷能和碰撞能共同作用的结果，此时在其内组元间发生了固态反应扩散，其扩散的特点为：扩散距离短，体系能量高；同时到纳米晶后产生大量的晶界和亚晶界使界面能大

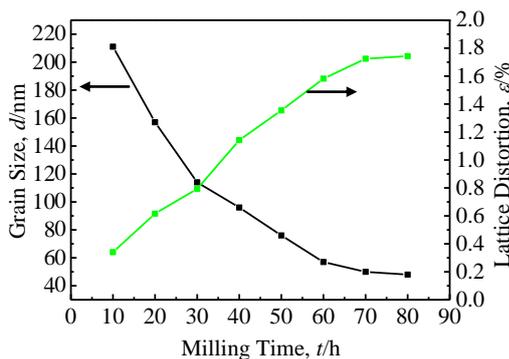


图 8 晶粒尺寸、晶格畸变与球磨时间的关系

Fig.8 Grain size and lattice distortion of Ti- Al-V powder mixtures as functions of milling time

大增加，促进了扩散，增加了固态反应的驱动力^[11]。

球磨 70~80 h 之间，晶粒尺寸变化不大，且微应变略有下降。这主要是在这个时候粉体在球磨的撞击下已经处于动态的冷焊与断裂平衡。此时外界提供的机械能不足以再使颗粒和晶粒细化，而维持动态的平衡，继续延长球磨时间对系统已经没有任何的意义^[12]。

为了进一步说明经球磨后粉末的组织结构，本实验对球磨 60~80 h 的粉末做了透射电镜分析，图 9a 为球磨 60 h 粉末的明场像。可见，此时晶粒已经达到纳米级；其电子衍射花样为钛的多晶衍射环，如图 9b 所示。即有多晶相的存在，且衍射斑点为对称衍射斑点，由此说明可能会形成固溶体，结合晶粒尺寸计算，球磨 60 h 的粉末为多晶纳米晶。图 9c 为球磨 80 h 粉末的 TEM 照片，图中有大量的被亚晶界分隔开的纳米晶粒，多边形化后形成清晰的亚晶界，即晶粒周围的小台阶。对图 9c 中 A 和 B 处打电子衍射斑点，表明是单质 V 的衍射斑点，如图 9d 所示。图 9e 是单质 V 的高分辨率衍射图。表明单质 V 从 Ti 基体中固溶出来。分析其形成原因主要是随着粉末的晶粒尺度逐渐减小，晶体的晶界大量增加，位于晶体表面和晶界上的原子比例增加。那么当粒子的晶粒尺度细小到一定的纳米尺度时，界面将成为系统中不可忽略的相。界面和晶界上的原子排列是无规则的，因此继续球磨可以导致纳米晶向非晶的转变^[7]。但是非晶结构是不稳定的，在电子光束的照射下，样品的温度升高，使得部分非晶相转化为纳米晶。此外，由于在机械合金化过程中颗粒产生很大的应力和塑性变形，所以能够在较大颗粒内直接形成纳米晶。因此，此时形成非晶相和纳米晶的混合物。

本实验还做了颗粒 EDS 元素面扫描，进而确定 Al、V 元素在 Ti 基体上的分布状态，分析结果如图 10 所示。由图可以看出，球磨时间较短时，粉末颗粒尺寸均匀性较差，而且 Al、V 元素在 Ti 基体内的分布也不均匀；当球磨至 80 h 时，颗粒明显细化，Al、V 元素在基体内的分布也趋于均匀，但是在局部区域仍有颗粒内 Al 或 V 元素含量偏高的情况。由以上分析可见，增加球磨时间，不仅使 V 在基体 Ti 中的固溶度增加，而且使 Al、V 元素在基体内的分布均匀性提高。表 3 为球磨 20、40、60、80 h 时粉末的能谱分析结果。从结果可见 Ti、Al、V 的原子比近似为 90:6:4，与 Ti-6Al-4V 元素成分一致。

2.2.2 球料比对微观结构演变的影响

的 XRD 图谱。由图可以看出，随着球料比的增大，Ti 的衍射峰的强度降低，衍射峰的宽度逐渐变宽。这

图 11 是不同球料比下 P1、P2 和 P3 球磨 40 h 后

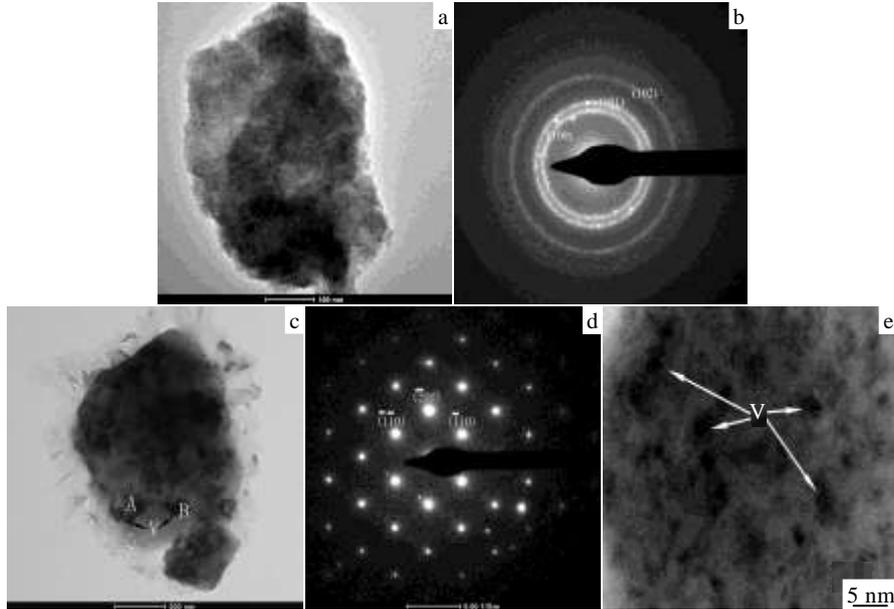


图 9 球磨不同时间粉体的 TEM 照片及选区电子衍射花样

Fig.9 TEM image of Ti-Al-V powder mixtures milled for 60 h (a) with the corresponding polycrystalline diffraction rings (b); TEM image of Ti- Al-V powder mixtures milled for 80 h (c); diffraction pattern of V (d); high resolution TEM image of V (e)

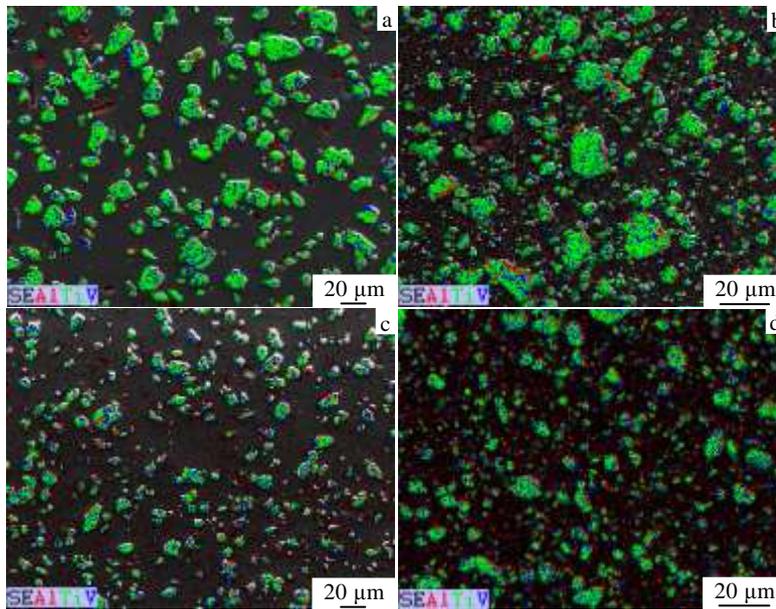


图 10 不同球磨时间粉体的 EDS 元素面扫描照片

Fig.10 EDS element plane scanning images of powder mixtures milled for different time: (a) 20 h, (b) 40 h, (c) 60 h, and (d) 80 h

表明，随着球料比的增加，有利于 V 在基体 Ti 中的扩散，其中球料比为 30:1 的 Ti 峰出现明显偏移，V 峰已经初步尖锐，证明其 Ti 峰和 V 峰出现固溶现象，球料比

20:1 的效果次之。

2.2.3 球磨转速对微观结构演变的影响

图 12 是不同球磨转速下 P2、P4 和 P5 球磨 40 h 的 XRD 图谱。由图可以看出，球磨转速越高，混合粉末的 XRD 衍射峰宽化增大，强度减弱。其中 330 r/min 宽化程度明显比 230 和 280 r/min 大，Ti 峰有明显偏移趋势，V 峰趋向于尖锐，这证实 Ti 粉和铝钒合金粉末在 330 r/min 合金化进程将要比 230 和 280 r/min 时的快。在其他参量不变的情况下，磨球的运动

表 3 图 10 中不同球磨时间下的粉末能谱分析结果

Table 3 EDS spectrum analysis of Ti-Al-V powder mixtures milled for different time in Fig.10

Milling time/h	Ti		Al		V	
	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%
20	90.98	88.51	3.98	6.87	5.05	4.61
40	90.15	87.02	5.01	8.58	4.85	4.4
60	87.4	82.52	7.82	13.1	4.79	4.26
80	88.03	83.86	6.86	11.56	5.11	4.58

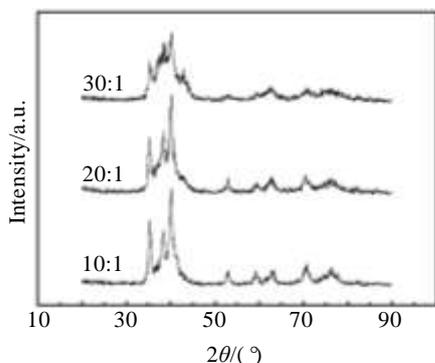


图 11 不同球料比下 Ti-Al-V 混合粉末 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of Ti-Al-V powder mixtures at different ball-to-powder ratios of milling

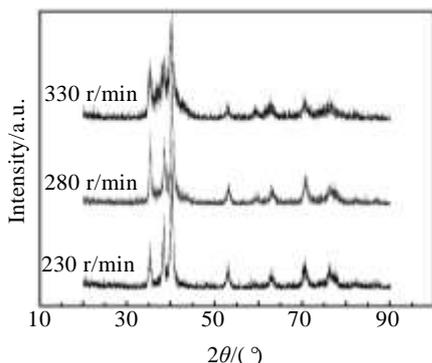


图 12 不同球磨转速下 Ti-Al-V 混合粉末 XRD 图谱

Fig.12 XRD patterns of Ti-Al-V powder mixtures at different milling speeds

速度和碰撞频率都与球磨机的转速成正比。

3 结 论

1) 采用机械合金化球磨 40 h 就可获得纳米晶 Ti-6Al-4V 合金粉末，60 h 时平均晶粒尺寸达到 60 nm，其反应机理以扩散为主，且该固态反应是缺陷能和碰撞能共同作用的结果。机械球磨实现了对组织的精细化预处理，这对粉末的烧结是有利的。

2) Ti-Al-V 混合粉末的组织结构随球磨时间的延长发生了明显的改变，其在球磨过程中形成 α -Ti (V) 固溶体；球磨 40 h 后都能获得纳米晶，球磨 50 h 后，单质 V 从 Ti 基体中固溶出来。

3) 球磨 60 h 的合金粉末为纳米晶的固溶体和非晶相组成的混合物；球磨 70 h 以后，晶粒尺寸变化不大，且微应变略有下降，继续延长球磨时间对系统已经没有任何的意义。对本实验粉末，其最佳的球磨工艺参数为：球料比 20:1、球磨转速 330 r/min、球磨时间 60 h。

参考文献 References

[1] Xie Chengmu(谢成木), Mo Wei(莫 畏), Li Siqing(李四清). *Near Net Forming Technology of Titanium*(钛近净成形工艺) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 231

[2] Dabhade V V, RamaMohan T R, Ramakrishnan P. *Powder Technology*[J], 2007, 171(3): 177

[3] Wang Erde(王尔德), Hu Lianxi(胡连喜), Li Xiaoqiang(李小强). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2003, 21(5): 259

[4] Chen Xiujuan(陈秀娟), Li Zeming(李泽敏), Li Jianwei(李建伟). *Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2008, 34(4): 19

[5] Zhou J B, Rao K P, Chung C Y. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 139(1-3): 434

[6] Lu C J, Li Z Q. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 395(1-2): 88

[7] Adamek G, Jakubowicz J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2010, 124(2-3): 1198

[8] Amir Mahboubi Soufiani, Fathallah Karimzadeh et al. *Advanced Powder Technology*[J], 2012, 23(2): 264

[9] Chen Zhenhua(陈振华). *Modern Powder Metallurgy Technology* (现代粉末冶金技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 148

[10] Hall W H. *Proceedings of the Physical Society*[J], 1949, 62(11): 741

[11] Ran Guang(冉 广), Zhou Jingen(周敬恩), Xi Shengqi(席生岐) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料

料与工程[J], 2005, 34(10): 1617

Kunming: Kunming University of Science and Technology,

[12] Xi Jian(席 健). *Study on Ti-6Al-4V Fabricated by MIM and*

2012

SPS(注射成形及等离子制备 Ti-6Al-4V 工艺研究)[D].

Preparation of Nanocrystalline Ti-6Al-4V Alloy by Mechanical Alloying

Wang Jiahui¹, Wu Chengling¹, Shi Qingnan²

(1. City College of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

(2. Faculty of Materials Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Ti-6Al-4V alloy powder was prepared by mechanical alloying. The alloying mechanism and the relationship of alloyed products to processes were investigated. The results show that mechanical alloying can prepare nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy powder. The reaction mechanism is dominated by diffusion, and the solid-state reaction is the interaction result of defects energy and collision energy. With increasing the milling time, substitution solid solution Ti(V) is formed in the process, without intermediate phase generated in the milling process. Milling for 40 h can produce nanocrystalline, while milling for 60 h can obtain nanocrystalline and polycrystalline mixtures with the grain sizes less than 60 nm. However, little change in grain size occurs with further milling after 60 h. After milling, the atomic ratio of Ti, Al, V approximates to 90:6:4, which is consistent with the elemental composition of Ti-6Al-4V.

Key words: Ti-6Al-4V; mechanical alloying; nanocrystalline

Corresponding author: Wang Jiahui, Ph. D., Associate Professor, City College of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, P. R. China, Tel: 0086-871-63329576, E-mail: 957302535@qq.com