

# 高能球磨制备钛基金属玻璃粉末研究\*

钟 斌<sup>1</sup>, 张 林<sup>1</sup>, 李雪伍<sup>1,2</sup>

(1. 西安科技大学 机械工程学院, 西安 710054;  
2. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 非晶金属玻璃因其优异力学、物理、化学和机械性能, 日益成为复合材料增强体的重要发展方向与研究热点。作为一种稳定、简单、高效的规模化制备技术, 机械合金化为构筑非晶金属玻璃粉体提供有效途径。以钛基金属玻璃为研究对象, 采用高能球磨技术, 实现了非晶粉体颗粒的高效可控制备。借助扫描电子显微镜分析粉体微观形貌, 采用 X 射线衍射仪表征粉体物相结构特性, 并使用显微硬度测试仪对其力学性能进行系统测量。结果表明: 制备的粉体微颗粒较为均匀, 表现出良好非晶结构特征, 且非晶粉体硬度提高至 6 615 MPa, 可作为工程增强材料的重要组成部分。

**关键词:** 高能球磨; 金属玻璃; 非晶化; 钛基合金; 力学性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2020.07.015

## 0 引 言

随着航空、航天、国防、汽车、电力电子、高端制造等现代工业的飞速发展, 人们对新型、高强、轻质金属材料的需求越发迫切<sup>[1-2]</sup>, 尤其对金属材料增强体的研究越来越多<sup>[3-4]</sup>。非晶金属玻璃具有优异力学、物理、化学和机械性能, 尤其是高强度、高硬度、良好耐磨及耐蚀性能<sup>[5-6]</sup>, 其设计与制备日益成为复合材料增强体的重要发展方向与研究热点。目前常用非晶金属玻璃增强体有 Cu 基<sup>[7]</sup>、Zr 基<sup>[8]</sup>、Ti 基<sup>[9]</sup>等。Ti 基金属玻璃密度小、强度高、硬度大、韧性好、耐腐蚀性优良<sup>[10-11]</sup>, 是质轻、高强、生物相容结构及工程增强材料的重要组成部分<sup>[12]</sup>。此外, 钛基金属玻璃与工程常用铝基材料润湿性较好<sup>[13]</sup>, 致使增强体与基材间存在良好界面性能<sup>[14]</sup>, 从而被广泛应用于工程领域。

在机械合金化<sup>[15]</sup>历程中, 由于高能量机械能作用, 金属材料发生系列显微组织结构演化和非平衡态相变, 致使纳米晶、非晶等非平衡态结构形成, 此类亚稳结构材料常表现出优异物理、化学和力学性能<sup>[16-17]</sup>。刘俊伟等<sup>[18]</sup>采用机械合金化技术制备了 Ti<sub>44</sub>Ni<sub>47</sub>Nb<sub>9</sub> 形状记忆合金粉末, 重点研究了球磨转速、球料比、球磨时间等工艺参数对机械合金化过程的影响规律。研究表明, 高能球磨技术相较他方法, 可有效细化晶粒, 且制备工艺简单、效率高、成本低、环境污染少、非晶形

成能力强、易于实现规模化生产。

本文以钛基非晶金属玻璃为研究对象, 采用高能球磨技术高效可控制备 Ti<sub>57</sub>Zr<sub>13</sub>Cu<sub>21</sub>Ni<sub>9</sub> 金属玻璃粉末, 并对制备粉体颗粒微观形貌、物相结构特征、元素分布及力学行为进行了系统研究。结果表明, 经高能球磨制备的金属粉体微颗粒分布较为均匀, 表现出良好非晶结构特征, 且非晶粉体硬度显著提高, 可作为工程增强材料的重要组成部分。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

本实验采用的 Ti、Zr、Cu、Ni 粉体颗粒平均粒径为 2~50 μm, 其化学成分以及纯度如表 1 所示。

表 1 实验材料

Table 1 Experimental materials

元素	Ti	Zr	Cu	Ni
质量分数/wt%	57.0	13.0	21.0	9.0
纯度/%	99.0	99.8	99.8	99.0

### 1.2 实验方法

将 Ti、Zr、Cu、Ni 粉体颗粒按照 Ti-57.0%、Zr-13.0%、Cu-21.0%、Ni-9.0% 质量百分数计量比配料, 粉末称重采用精度为 0.01 g 的分析电子天平(AL204-IC); 将不锈钢料筒依次置入丙酮、无水乙醇以及去离子水中分别进行超声清洗 10 min, 以去除料筒表面杂质及油污, 然后经高纯氮气吹干; 将配料粉末置入清洗

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51905417); 陕西省自然科学基金资助项目(2019JQ-793)

收到初稿日期: 2020-02-11

收到修改稿日期: 2020-05-11

通讯作者: 李雪伍, E-mail: lixuewu55@126.com

作者简介: 钟 斌 (1984—), 男, 浙江台州人, 副教授, 硕导, 主要从事金属材料成型技术研究。

并干燥后的不锈钢料筒中,在粉末冶金粉体混合机(MK Type)上进行混粉直至均匀。混粉过程中设置总混合时间为 20 min,叶片正转 2 min 后,自动反转 2 min,依次循环,直至总混时间结束,即可完成均匀混粉;采用行星式球磨机,配用不锈钢磨球,磨球球径分别为 15、10 和 5 mm,球料比为 2:1,球磨转速为 240 r/min,将混合均匀的粉体颗粒置入球磨罐中,为避免氧气对粉体的氧化影响,球磨罐体进行充氩保护。同时,为防止球磨罐体过热产生粘壁现象,并提高出粉率,将球磨程序设定为每转动 30 min 冷却 10 min。

### 1.3 表征手段

采用 X 射线衍射仪(Empyrean)对球磨不同时间下的粉体颗粒进行物相分析,其测试选用的 Cu 靶  $K\alpha$  射线波长为 0.0263 nm,扫描角度为  $20\sim 80^\circ$ ;采用扫描电子显微镜(Quanta FEG650)对球磨不同时间下的粉体颗粒进行显微形貌观察;利用光致发光光谱成像测量系统(PMEye-3000)对球磨不同时间下的粉体颗粒微区元素成分和分布进行分析。采用显微硬度测试仪(HMDS,中国)表征粉体颗粒硬度,硬度测量施加载荷为 9.8 N,且每个样品分别取 5 个点进行测试,然后取其平均值作为样品最终硬度值。

## 2 结果与讨论

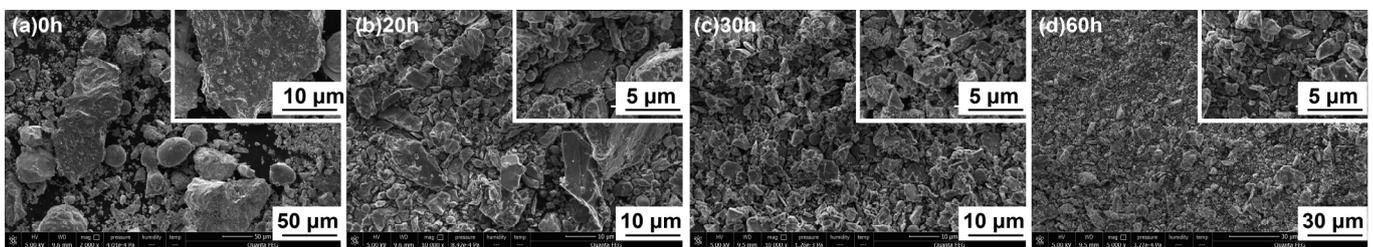


图 1 球磨不同时间下的粉体颗粒扫描电子显微镜图

Fig 1 Scanning electron micrographs of powder particles at different ball milling time

### 2.2 球磨粉体物相测试表征

为了分析球磨制备前后的材料物相组成,使用转靶 X 射线衍射仪对粉体颗粒进行测试。图 2(a)表示球磨制备前粉体颗粒的 X 射线衍射图,从图谱中可以明显观察到 Ti、Zr、Cu、Ni 元素对应的衍射峰谱强度较高,且呈现出明显晶体结构特征。随着球磨工艺的进行,晶体衍射峰强度逐渐降低,直至消失,且峰谱逐渐宽化,表明粉体材料发生晶格畸变与晶粒细化,这是由于球磨过程中,粉体与磨罐不断发生冲击,粉体粒径

### 2.1 球磨粉体微观形貌表征

图 1 表示球磨不同时间下的粉体颗粒扫描电子显微镜图,通过对比颗粒微观形貌结构可以明显看出,随着球磨时间的延长,粉体尺寸和形状均发生显著变化。球磨 0 h 对应的混合粉体颗粒形貌与尺寸大小不一,且粒径最大,尺度范围高达  $2\sim 50\ \mu\text{m}$ ;球磨 20 h 后,混合粉体颗粒粒径仍较大,这是由于球磨过程中,配料粉体与磨球不断发生撞击与摩擦,导致颗粒产生严重塑性变形,并团聚冷焊在一起,最终表现出较大颗粒特征;当球磨时间增加至 30 h,粉体颗粒尺寸显著减小,平均粒径仅为  $1\sim 5\ \mu\text{m}$ ,这是由于随着球磨时间延长,颗粒变形愈加强烈,加工硬化作用逐渐明显,球磨冷焊主导因素表现为颗粒硬化。颗粒硬化实质是晶格畸变,位错和晶界能的积累导致塑性变形向脆性断裂转变,最终致使粉体颗粒产生细化,尺度明显减小<sup>[19]</sup>;当球磨时间增加至 60 h,元素间相互扩散作用增强,粉体颗粒粒径进一步减小至  $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 。球磨过程中,粉体与磨罐不断产生冲击,加速原子间扩散速度,当原子扩散积累到一定程度,长程有序晶体结构被破坏,当混乱无序体系中自由能高于非晶态自由能,便发生非晶化转变,形成非晶结构<sup>[20]</sup>。

因撞击作用逐渐减小,从而导致各元素粉体颗粒尺寸不断细化,且粉体内部产生较大残余应力,致使晶体缺陷密度增加,晶格发生畸变。图 2(b)表示球磨 30h 后的合金粉体颗粒 X 射线衍射图谱,从图中可以明显看出,球磨制备后的混合粉体衍射图谱主要表现为单一漫射峰,且难以观察到其他晶体衍射特征,表明  $\text{Ti}_{57}\text{Zr}_{13}\text{Cu}_{21}\text{Ni}_9$  合金已实现非晶化。因此,采用高能球磨技术,通过合理调控球磨工艺参数,可有效实现钛基非晶金属玻璃粉体颗粒的可控制备。

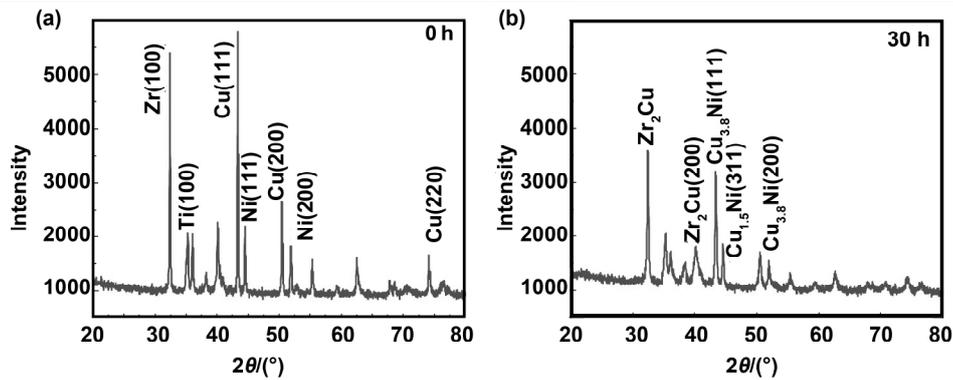


图2 球磨不同时间下的粉体颗粒 X 射线衍射图谱

Fig 2 X-ray diffraction patterns of powder particles at different ball milling time

### 2.3 球磨粉体元素分布测试

图3为球磨制备前混合粉体颗粒的微观形貌与元素分布图。由混合粉体颗粒扫描电子显微镜图可以明显看出, Ti、Zr、Cu、Ni 4种元素分布较为不均, 且粉体颗粒尺度不一, 表现出明显无序的晶体结构特征; 由金属颗粒元素分布总图可以看出, 混合粉体中 Ti 元素含

量最高、面积占比最大, 其次为 Cu、Zr 元素, Ni 元素含量则最低, 面积占比也最小, 这与高能球磨制备前的粉体配料比例相吻合; 进一步由粉体单一元素分布图可以观察到, Ti、Zr、Cu、Ni 元素分布较为集中, 且区分明显, 表明球磨制备前粉体颗粒具有明显晶体结构特征, 这与球磨制备前粉体颗粒 X 射线衍射结果相一致。

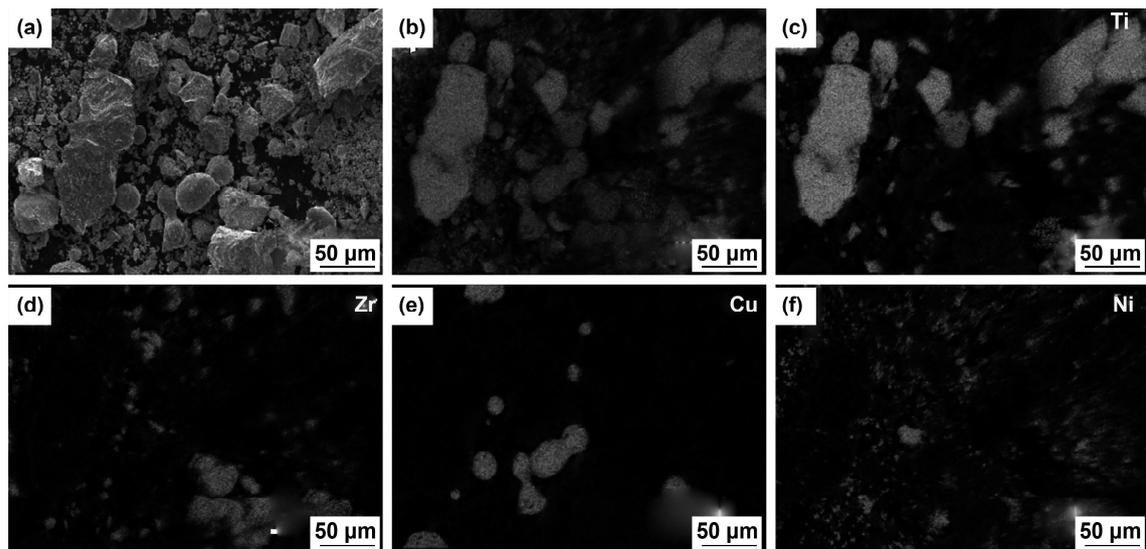


图3 球磨制备前混合粉体颗粒形貌和元素分布图

Fig 3 Morphologies and element distributions of mixed powder particles before ball milling

图4表示球磨 60 h 后的非晶合金粉体颗粒微观形貌与元素分布图。由混合粉体颗粒微观结构图可以看出, 高能球磨制备得到的非晶粉体分散性较好, 且相较于球磨前, 粉体粒径减小, 颗粒明显细化, 这是由于高能球磨冷焊处理, 促使粉体颗粒变形及加工硬化作用凸显, 由晶格畸变引起的晶界能积累, 导致粉体发生脆

性断裂, 进而颗粒细化, 粒径减小; 进一步由非晶粉体颗粒元素分布图可以明显观察到, 球磨制备后的  $Ti_{57}Zr_{13}Cu_{21}Ni_9$  合金粉体中, Ti、Zr、Cu、Ni 元素分布较为均匀, 粉体颗粒呈近似菱形特征, 且颗粒尺寸大小均一。

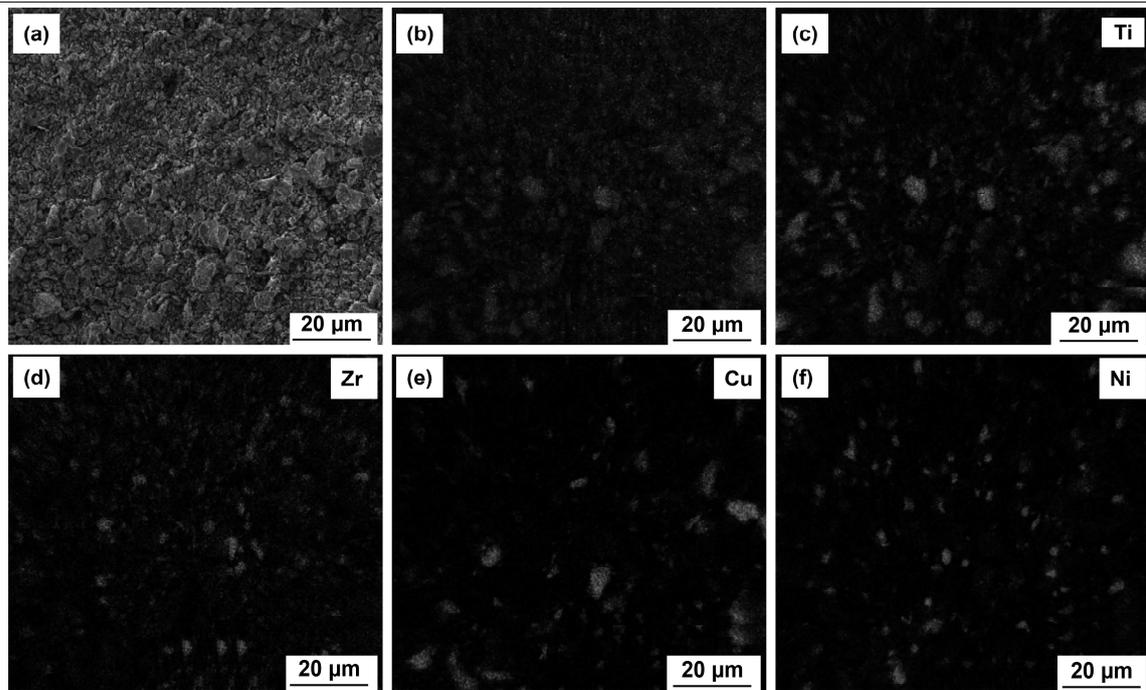


图4 球磨 60h 后非晶合金粉体颗粒形貌和元素分布图

Fig 4 Morphologies and element distributions of mixed powder particles after ball milling for 60 h

#### 2.4 球磨粉体力学性能测试

图 5 表示球磨不同时间下的合金粉体颗粒硬度变化图,从图中可以明显观察到,球磨制备前混合粉体硬度仅为 4 145 MPa。球磨 20 h 后,合金粉体硬度上升至 4 882 MPa。当球磨时间增加至 30 h,合金粉体硬度超过 5 000 MPa。继续增加球磨时间至 60 h,粉体硬度进一步升高至 6 615 MPa。对比以上数据可以看出,延长球磨时间,混合粉体颗粒硬度逐渐提高。这是因为随着球磨时间的延长,混合粉体逐步细化,晶体颗粒向非晶态演变,致使  $\text{Ti}_{57}\text{Zr}_{13}\text{Cu}_{21}\text{Ni}_9$  非晶金属玻璃形成。同时,金属玻璃复合结构中纳米晶粒分布呈现硬质颗粒弥散强化作用,进一步提升非晶粉体颗粒整体硬度,从而表现出的力学行为相较同组分晶态材料显著提高。

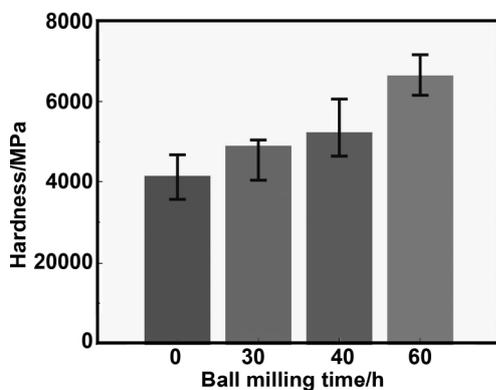


图5 球磨不同时间下的粉体颗粒硬度变化图

Fig 5 Hardness changes of powder particles at different ball milling time

### 3 结 论

(1) 采用高能球磨技术可高效控制制备出非晶态  $\text{Ti}_{57}\text{Zr}_{13}\text{Cu}_{21}\text{Ni}_9$  合金粉体颗粒。

(2) 随着球磨时间延长,粉体变形愈加强烈,颗粒硬化导致粉体塑性变形向脆性断裂转变,致使颗粒细化,粒径明显减小。

(3) 球磨 30 h 以后,粉体与磨罐不断冲击,加速原子间扩散速度,长程有序晶体结构被破坏,当混乱无序体系中自由能高于非晶态自由能,发生非晶化转变,形成非晶结构。

(4)  $\text{Ti}_{57}\text{Zr}_{13}\text{Cu}_{21}\text{Ni}_9$  合金非晶化导致金属玻璃粉体硬度显著增加。

#### 参考文献:

- [1] Xu S H, Liu Y, Yang C, et al. Compositionally gradient Ti-Ta metal-metal composite with ultra-high strength[J]. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2017, 11: 386-393.
- [2] Zou Tianchun, Ou Yao, Qin Jiaxu. Research development of additive manufacturing of high-strength aluminium alloy [J]. Hot Working Technology, 2018, 47(20): 34-37 (in Chinese).  
邹田春, 欧 尧, 秦嘉徐. 高强铝合金增材制造技术的研究进展[J]. 热加工工艺, 2018, 47(20): 34-37.
- [3] Moreira S, Cristina R, Oksana K, et al. Metal matrix composite material reinforced with metal wire and pro-

- duced with gas metal arc welding[J]. Journal of Composite Materials, 2019, 10: 4411-4426.
- [4] Ma Siyuan, Guo Qiang, Zhang Di. Research progress on nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced metal matrix composites[J]. Materials China, 2019 (06): 577-587(in Chinese).  
马思源, 郭 强, 张荻. 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强金属基复合材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2019(06): 577-587.
- [5] Lee J I, Kim S Y, Park E S. In-situ synthesis and mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass matrix composites manipulated by nitrogen additions[J]. Intermetallics, 2017, 91: 70-77.
- [6] Li Chunyan, Yin Jinfeng, Wang Zheng, et al. Study on the size effect of ZrCuNiAlEr bulk metallic glass [J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48 (07): 7130-7135(in Chinese).  
李春燕, 尹金锋, 王 铮, 等. ZrCuNiAlEr 块体金属玻璃尺度效应的研究[J]. 功能材料, 2017, 48(07): 7130-7135.
- [7] Cardinal S, Pelletier J M, Xie G Q, et al. Enhanced compressive plasticity in a Cu-Zr-Al-based metallic glass composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 782: 59-68.
- [8] Chen S, Zhang L, Fu H M, et al. Compressive mechanical properties and failure modes of Zr-based bulk metallic glass composites containing tungsten springs[J]. Materials & Design, 2018, 160: 652-660.
- [9] Li L Y, Li J S, He Y X, et al. Tensile properties and deformation micromechanism of Ti-based metallic glass composite containing impurity elements[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 220-230.
- [10] Li L Y, Li J S, He Y X, et al. A new microscopic coordinated deformation model of Ti-based bulk metallic composites during tensile deformation[J]. Scripta Materialia, 2019, 172: 23-27.
- [11] Wu Xiaowei, Zhou Yang, Chen Feng, et al. Effect of Nb addition on corrosion behavior and mechanical properties of Ti-based metallic glasses[J]. Materials Science and Technology, 2019, 27(1): 73-80(in Chinese).  
武泉伟, 周 洋, 陈 峰, 等. Nb 添加对 Ti 基非晶合金腐蚀及力学性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(1): 73-80.
- [12] Xie G Q, Kanetaka H, Kato H, et al. Porous Ti-based bulk metallic glass with excellent mechanical properties and good biocompatibility [J]. Intermetallics, 2018, 105: 153-162.
- [13] He Bo, Lan Jiaojiao, Yang Guang. Microstructure and wear-resistant properties of in situ TiB-TiC reinforced titanium matrix composites by laser deposition manufacturing[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(12): 3805-3810(in Chinese).  
何 波, 兰姣姣, 杨光, 等. 激光原位合成 TiB-TiC 颗粒增强钛基复合材料的组织与其耐磨性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(12): 3805-3810.
- [14] Ardila-Rodriguez L A, Menezes B R C, Pereira L A, et al. Titanium dioxide protection against  $\text{Al}_4\text{C}_3$  formation during fabrication of aluminum-TiO<sub>2</sub> coated MWCNT composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 780: 772-782.
- [15] Zhang Guiyin, Zha Wusheng, Chen Xiuli, et al. Application of mechanical ball-milling technology in material preparation[J]. Powder Metallurgy Technology, 2018, 36(04): 315-318(in Chinese).  
张桂银, 查五生, 陈秀丽, 等. 机械球磨技术在材料制备中的应用[J]. 粉末冶金技术, 2018, 36(04): 315-318.
- [16] Jia Lei, Yue Mingjuan, Wang Chen, et al. Preparation of (TiC+TiU<sub>2</sub>)/Cu composites by mechanical alloying and hot-press sintering [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 5: 1567-1572(in Chinese).  
贾 磊, 岳明娟, 王 琛, 等. 机械合金化结合热压烧结制备 (TiC+TiU<sub>2</sub>)/Cu 复合材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 5: 1567-1572.
- [17] Beygi R, Mehrizi M Z, Mostaan H, et al. Synthesis of a NiTi<sub>2</sub>-AlNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposit by mechanical alloying and heat treatment of Al-TiO<sub>2</sub>-NiO [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2019, 26 (3): 345-349.
- [18] Liu Junwei, Wan Jun, Lu Shiqiang, et al. Optimization of ball milling process for Ti<sub>44</sub>Ni<sub>17</sub>Nb<sub>9</sub> alloy powder[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(06): 81-87(in Chinese).  
刘俊伟, 万 俊, 鲁世强, 等. Ti<sub>44</sub>Ni<sub>17</sub>Nb<sub>9</sub> 合金粉末球磨工艺的优化[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(06): 81-87.
- [19] Wang Xiaojun, Zhou Xiaoping, Zhu Likui. Evolution of ball-milling Al-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder structural characterization and characteristic analysis of combustion reaction [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38 (03): 419-426(in Chinese).  
王小军, 周小平, 朱理奎. 球磨 Al-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末结构特征演变与燃烧反应特性分析[J]. 稀有金属, 2014, 38 (03): 419-426.
- [20] Pan Jianfeng. Study on preparation and energetic application of aluminum-based amorphous powder [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016(in Chinese).  
潘剑锋. 铝基非晶粉体制备及其含能应用研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.

(下转第 07122 页)

## Fabrication of low melting point In-Bi solder powders using liquid phase dispersion method and its low temperature soldering properties

LI Xiaodong<sup>1, 2</sup>, ZHANG Chenyu<sup>1</sup>, HUANG Di<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education),  
Institute of Ceramics and Powder Metallurgy, School of Materials Science and Engineering,  
Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Based on orthogonal experiment, the spherical In-Bi solder powders with low melting point and suitable particle size distribution have been prepared via liquid phase dispersion method using PEG400 as a dispersant, and characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and DSC131 differential scanning calorimeter. It was found that the powder had a median particle size of 30  $\mu\text{m}$ . The melting point was 71.6  $^{\circ}\text{C}$ , which was slightly lower than the original In-Bi alloy material, and the phase composition of the powder was In and  $\text{BiIn}_2$ . The low-temperature soldering performance of In-Bi alloy solder powder was investigated using Ag and Cu as substrates. The results show that the composition of the interface IMC layer obtained from the Ag and Cu substrates was  $\text{AgIn}_2$  and  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ , respectively.

**Key words:** In-Bi alloy; low melting point alloy; liquid phase dispersion method; low temperature soldering

(上接第 07096 页)

## Preparation of titanium-based metallic glass powder by high-energy ballMilling

ZHONG Bin<sup>1</sup>, ZHANG Lin<sup>1</sup>, LI Xuewu<sup>1,2</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xian710054, China;

2. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Amorphous metallic glass has excellent mechanical, physical, chemical and mechanical properties, and is an important development direction and research hotspot of metal composite reinforcements. As a stable, simple, efficient and scalable technology, mechanical alloying provides an effective way to prepare amorphous metal glass. In this work, titanium-based amorphous metallic glass was used as the research object, and the mechanical alloying method was used to achieve efficient and controllable preparation of amorphous powders. The micro-morphology of sample surface was analyzed with the help of scanning electron microscope, amorphous phase structures were characterized by X-ray diffraction, and mechanical properties were measured by micro hardness tester. The results show that the prepared metal powders were relatively uniform and had good amorphous structure characteristics. The hardness test shows that as prepared amorphous metal powder had an improved hardness of 6 615 MPa, which could be used as an important part in reinforcing materials.

**Key words:** high-energy ball milling; metallic glass; amorphization; titanium-based alloy; mechanical properties