

PREP 法制备 Ti-60Ta 合金粉末及其性能

赵少阳¹, 殷京瓯¹, 沈 垒¹, 葛 渊¹, 陈 刚^{1,2}

(1. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

(2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 利用等离子旋转电极雾化技术制备出球形 Ti-60Ta 合金粉末, 利用 SEM、XRD 和维氏显微硬度测试仪等分析手段对不同粒径的 Ti-60Ta 合金粉末表面形貌及内部的显微组织、相组成、树枝晶间距和维氏显微硬度进行了表征。结果表明, 制备的 Ti-60Ta 合金粉末以 β 相为主, 细粒径粉末还有少量马氏体 α' 相和 ω 相; 大颗粒粉末的表面呈近似等轴花瓣状的树枝晶组织, 小颗粒粉末表面枝晶组织则明显细化, 并观察到细针状马氏体; 随着粉末粒度减小, 马氏体相增多, 维氏显微硬度逐渐增大。

关键词: 等离子旋转电极雾化制粉技术; 钛钽合金; 显微结构; 树枝晶间距; 显微硬度

中图分类号: TF122

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1679-05

近年来, 3D 打印装备及技术获得了飞速发展^[1]。其中, 医学个性化植入体等生物医学领域 3D 打印钛合金制品得到了大力开发。相对于传统的 TC4、NiTi 等生物医用合金, TiTa 合金因其拥有更优异的生物相容性、优良的抗腐蚀性、低弹性模量等特性, 使其成为当前最为理想的生物医用 3D 打印植入材料之一, 其主要应用于人体骨骼、牙齿、关节等硬组织的修复和替代^[2-4]。而球形钛合金粉末正是由于具备流动性好、杂质含量低等优点, 成为了 3D 打印钛合金医用生物植入体的重要基础原料, 也是《中国制造 2025》行动纲领在新材料领域的重点发展方向之一^[5-7]。

杨鑫等人^[8]采用粉末搭配原则, 将等离子旋转电极雾化法 (PREP) 制备的球形 TA7 粉末和氢化脱氢法制备的非球形 TA7 粉末混合在一起, 研究了粉末性能对电子束选区熔化快速成形 (SEBM) 技术制品的影响, 结果表明: SEBM 技术用粉主要考虑粉末粒度与形貌, 二者均对其成型件的性能具有重要影响。汤慧萍等人^[9]对 SEBM 技术成形过程中缺陷形成与控制的研究表明: SEBM 技术粉末熔化和凝固速度较快, 空心粉中含有的气体来不及逸出, 从而在成形零件中残留, 形成气孔, 大多难以消除, 从而影响制品的质量。因此, 原始粉末的性能在一定程度上影响或决定了其 3D 打印制品的最终性能。由此可见, 研究原始粉末性能, 对优化 3D 打印技术工艺以及提高 3D 打印

制品的质量意义重大。

有研究表明^[10]: TiTa 合金中 β 相含量越高, 合金的塑性越好, 且当 Ta 含量质量分数增至 60% 时, Ti-60Ta 合金中的 β 相含量达到最大值。所以, 本研究选择 Ta 含量为 60% 的 Ti-60Ta 合金作为研究对象, 采用 PREP 技术制备出高品质球形 Ti-60Ta 合金粉末, 并利用 SEM、XRD 和维氏显微硬度测试仪等分析手段对不同粒径的 Ti-60Ta 合金粉末表面形貌及内部的显微组织、相组成、树枝晶间距和维氏显微硬度进行了表征和分析。这将对于优化后续的 3D 打印工艺具有参考意义。

1 实 验

本实验采用多次熔炼的 Ti-60Ta 合金棒材为原料, 棒料直径为 50 mm。首先, 将合金棒材夹持在电机主轴上, 对雾化室进行抽真空 (真空度约为 4.0×10^{-2} Pa), 然后在雾化室中充入氩气保护。随后, 电机主轴带动棒材开始高速旋转, 当转速达到设定值后, 等离子钨极枪加载电流起弧, 将棒料的端面熔化, 在高速旋转的离心力作用下, 熔化的液态金属被高速甩出, 进一步形成细小的熔滴, 并最终快速凝固形成合金粉末。本研究的雾化制粉在西北有色金属研究院自主研发的等离子旋转电极雾化制粉设备上, 如图 1 所示。所用高纯氩气纯度为 99.99%, 电机主轴转速为 15 000

收稿日期: 2016-05-30

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划 (2016KTCQ01-113); 陕西省青年科技新星项目 (2016KJXX-78); 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放基金

作者简介: 赵少阳, 男, 1987 年生, 西北有色金属研究院金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095, E-mail: zhaosy1987@163.com

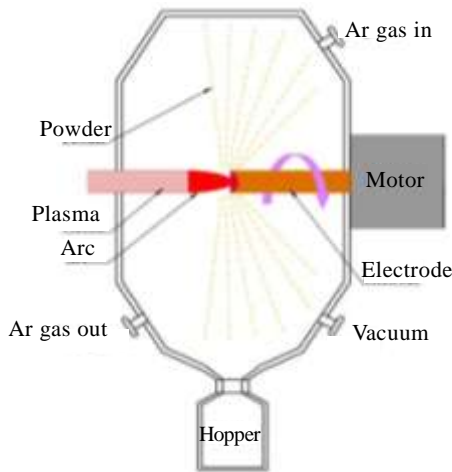


图 1 等离子旋转电极雾化制粉示意图

Fig.1 Schematic diagram of PREP

r/min, 钨极枪加载电流为 1500 A, 棒材给进速度为 1.2 mm/min。雾化粉末快速冷却凝固后落入粉末收集罐中, 待冷却后将粉末取出。

采用振动筛分法对所制备的粉末进行粒度分级; 采用 JSM-6460 扫描电子显微镜 (SEM) 及光学显微镜观察不同粒径粉末的表面及截面显微形貌; 采用 Bruker D8 Advance Phaser X 射线衍射仪对粉末的物相及含量进行表征; 采用 401MVD 维氏显微硬度计测定粉末颗粒的显微硬度。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径粉末的显微形貌

图 2 所示为本实验制备的 Ti-60Ta 合金粉末形貌及其粒度分布。从图 2a 可见, 粉末颗粒形状规则, 球形度高, 未观察到“卫星粉”, 粉末粒度分布较窄 (图 2b), 但是细粉相对较少, 这也是旋转电极技术制备粉末的共有特征。在旋转电极制粉过程中, 局部熔融的金属液在高速旋转的主轴带动下形成很大的离心力, 从而在棒材边缘被甩出并解体。熔融金属液与雾化室内 Ar 气摩擦, 在切应力作用下进一步破碎, 形成细小的熔滴^[11]。此时, 在棒料边缘部位由于离心力形成的熔滴的初始温度大致相同, 随后由于表面张力的作用, 在飞行过程中具有形成球体的趋势, 因而制备的金属粉末均以球形为主。小尺寸熔滴的表面张力作用更大, 形成的金属粉末球形度更高^[12-17]。由 PREP 技术制备的金属粉末颗粒直径可用下式计算^[12]:

$$d = \frac{0.4}{n} (\gamma / R\rho)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中, d 为粉末颗粒直径; n 为电极转速; γ 为合金表

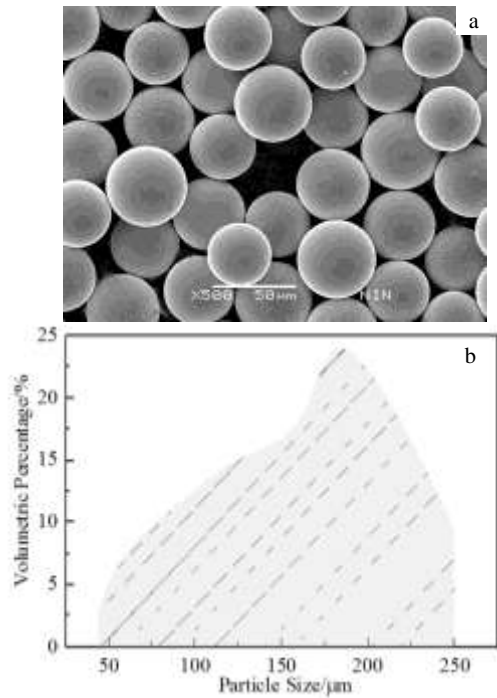


图 2 Ti-60Ta 粉末显微形貌及粒度分布

Fig.2 Morphology (a) and particle size distribution (b) of PREP Ti-60Ta powders

面张力; ρ 为合金密度; R 为电极半径。由上式可知, 当棒材的成分确定, 且其密度和表面张力一定时, 提高电极棒材直径并提高电极转速均可以降低所制备的粉末粒度。

通过扫描电镜对旋转电极技术制备的不同粒径 (150~180、65~90、 $\leq 38 \mu\text{m}$) Ti-60Ta 合金粉末的表面及内部进行 SEM 显微分析。图 3 所示为各粒度范围 Ti-60Ta 合金粉末表面形貌的 SEM 照片。对比图 3a~3c 可知, 粉末粒径越小, 其表面越光滑, 并且球形度越高。另外, 从图 3d、3e 中可见, 粒径较大粉末的表面表现为发达的呈近似等轴花瓣状的胞状树枝晶组织, 这也是 β 型钛合金所具有的典型体心立方结构 (bcc) 的结晶形貌, 且枝晶组织粗大。随着粉末粒径的减小, 粉末颗粒表面的组织细化, 组织尺寸明显减小。而且, 在图 3f 中可观察到, 粉末表面出现了细针状条纹, 初步判定为针状马氏体。这是由于 Ti-60Ta 合金粉末快速冷却时, bcc 结构的 β 相通过无扩散相变过程转变为亚稳状态的针状 α' 相马氏体组织^[18]所致。总之, 造成不同粒径粉末表面形貌差异的原因主要是冷却速率的差异^[12,13,15,17]。因为, 粉末粒径越小, 冷却的速率越高, 当冷却速率过高时, 就会造成结晶过程的抑制, 表面只有轻微的收缩, 且表面光滑。然而, 尺寸较大颗粒的冷却速率相对较低, 因其体积较大, 冷却凝固时间较长, 容易造成凝固收缩差异, 从而使得大粒径

粉末表面光滑度较差,如图 3d、3e 所示。

PREP 粉末颗粒的内部组织既反映了合金的凝固状态,也体现了凝固过程中合金的结晶和长大状况。图 4 所示为不同粒径 Ti-60Ta 粉末截面的 SEM 显微组织照片。粉末截面显微组织与表面冷凝组织大致相同。大尺寸颗粒内部主要还是粗大的树枝晶,且二次臂间距大(图 4b)。在同一个粉末颗粒截面中,靠近边缘的枝晶组织较中间的明显细化。随着粉末颗粒直径减小,组织和晶粒明显得到细化,树枝晶主轴变细,二

次臂间距变小(图 4d、4f)。

2.2 不同粒径粉末的相组成

图 5 所示为不同粒径 Ti-60Ta 合金粉末的 XRD 图谱。从图 5 可见,颗粒直径在 150~178 μm 之间的粉末只有 β 相;颗粒直径在 89~124 μm 之间的粉末主要为 β 相,且出现了少量 α'' 马氏体相;随着粉末粒度的进一步减小,最小尺寸($<38 \mu\text{m}$)的粉末颗粒中 α'' 马氏体相含量明显增加,同时还有少量 ω 相出现。这是因为,在制粉过程中,由于金属熔滴的冷却速度极快($10^4\sim$

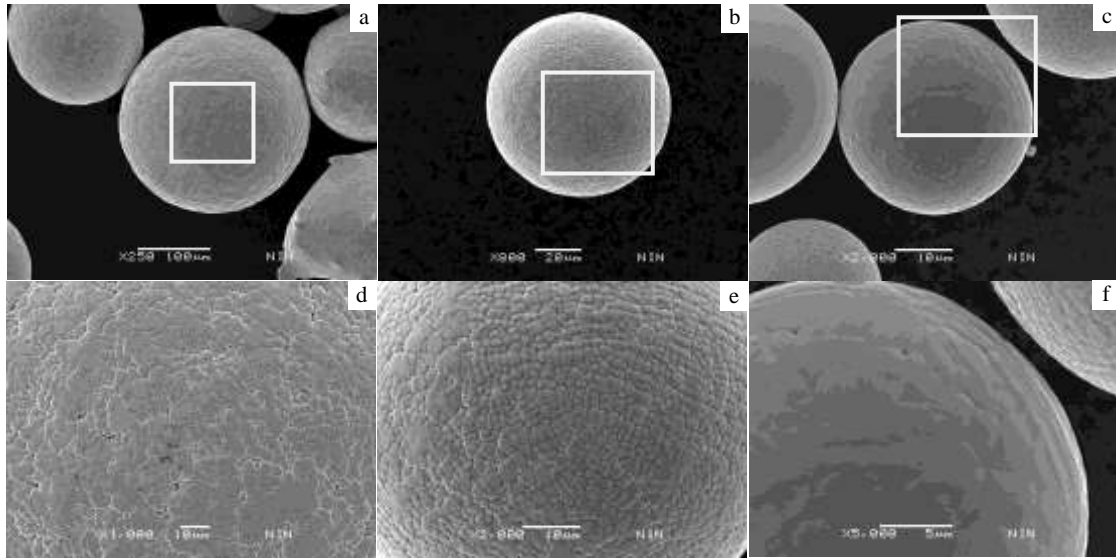


图 3 PREP 制备的不同粒径 Ti-60Ta 合金粉末的 SEM 表面形貌

Fig.3 SEM surface morphologies of PREP Ti-60Ta powders with different particle sizes: (a, d) 150~180 μm , (b, e) 65~90 μm , and (c, f) $\leq 38 \mu\text{m}$

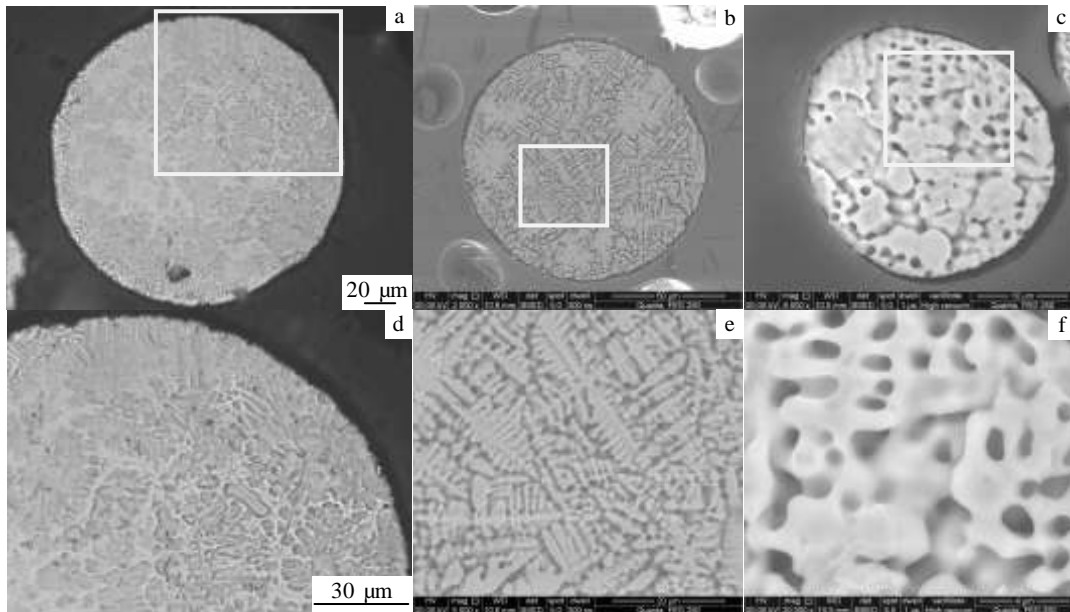


图 4 PREP 制备的不同粒径 Ti-60Ta 合金粉末截面的内部组织

Fig.4 Cross-sectional microstructures of PREP Ti-60Ta powders with various particle sizes: (a, d) 150~180 μm , (b, e) 65~90 μm , and (c, f) $\leq 38 \mu\text{m}$

10^6 K s^{-1}) [13], 从 β 相转变为 α 相的过程被抑制, β 相转变为同素异构的 α' 和 α'' 马氏体 [10,19-22], 这也证实了图 3f 中观察到针状组织为 α'' 马氏体的判断。同时, Ta 含量超过一定的范围后, 反而会抑制 β 相向 α'' 相的转变 [23,24]。所以, 本研究中制备的 Ti-60Ta 合金粉末只含有少量 α'' 马氏体相 (见图 5)。

2.3 不同粒径粉末的树枝晶间距及显微硬度

采用 Digital Micrograph 软件对粉末的直径 d 、与其相对应的二次枝晶臂间距 S 进行测量, 对二次枝晶臂间距 S 和粉末直径 d 的测量结果进行处理。图 6 所示为 Ti-60Ta 粉末截面的二次枝晶臂间距 S 和粉末直径 d 的关系。可以看出其基本符合线性关系, 即随着粉末粒度的减小, 二次枝晶臂间距 S 变小。因为, 在冷却凝固过程中, 小颗粒的粉末因其体积小, 冷却速度快, 冷却形核的过冷度大, 晶核在尚未显著长大时便相互接触, 完成结晶过程。而大尺寸粉末颗粒因其体积大, 冷却速度慢, 晶轴结晶时向两侧液相中放出潜热, 晶轴上长出二次晶轴且枝晶臂间距大 [15]。所以, 随着粉末颗粒直径的变小, 粉末截面的树枝晶组织逐渐细化, 树枝晶的一次轴变细, 二次枝晶的臂间距减小。

图 7 为不同粒径 Ti-60Ta 合金粉末的维氏显微硬

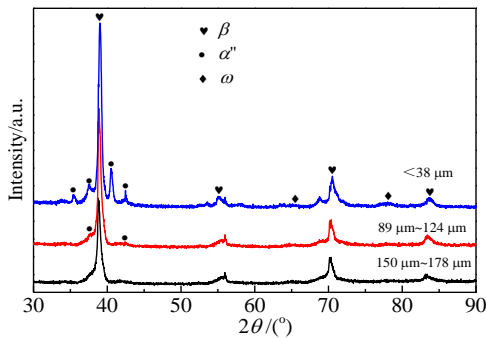


图 5 不同粒径 Ti-60Ta 粉末的 X 射线衍射图谱

Fig.5 XRD patterns of PREPped Ti-60Ta powders with various particle sizes

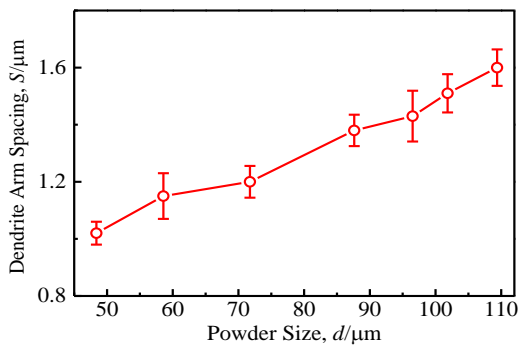


图 6 Ti-60Ta 粉末二次枝晶臂间距 S 和粉末直径 d 的关系

Fig.6 Secondary dendrite arm spacing (S) of Ti-60Ta powders as a function of particle size (d)

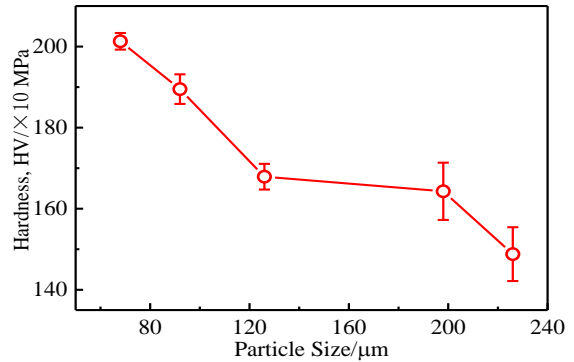


图 7 不同粒径 Ti-60Ta 粉末的维氏显微硬度

Fig.7 Vickers micro-hardness of Ti-60Ta powders as a function of particle size

度曲线。从图 7 可以看出, 随着粉末粒度的减小, 粉末的维氏显微硬度逐渐增大, 而维氏显微硬度的标准偏差逐渐减小。这是由于, 随着粉末粒度的减小, 粉末相组成和组织细化程度也在发生变化。结合图 5 中的 XRD 图谱可知, 大尺寸 (150~178 μm) 的粉末中只有 bcc 结构的 β 相; 中间尺寸 (89~124 μm) 的粉末颗粒中出现了少量正交晶系的 α' 相; 最小尺寸 (<38 μm) 的粉末颗粒中 α'' 马氏体相含量明显增加, 同时还有少量六角晶系的 ω 相出现。 α'' 马氏体相和 ω 相的出现, 因其稳定的原子排列结构, 使得粉末的显微硬度明显增高。同时, 粒度小的粉末因冷却速度快, 冷却凝固的过冷度大, 相对于大颗粒粉末其凝固组织明显细化, 从而也存在细晶强化的效果。而维氏显微硬度的标准偏差值随粉末颗粒的减小而减小, 这是由于在尺寸较大的同一颗粉末颗粒中, 靠近边缘部分冷却速度快, 过冷度高, 凝固组织 (如图 4a、4d) 较中心部分更加细化。因而, 大尺寸粉末颗粒的维氏显微硬度值也是边缘高、中间低, 造成标准偏差值较大。

3 结 论

- 1) 本研究制备的 Ti-60Ta 合金粉末以 bcc 结构的 β 相为主, 在冷却速率更高的小颗粒粉末中出现了少量的 α'' 细针状马氏体相和 ω 相。
- 2) 大颗粒粉末的表面呈近似等轴花瓣状的树枝晶组织, 小颗粒粉末表面枝晶组织明显细化。
- 3) 随着粉末粒径的减小, 树枝晶的一次轴变细, 二次枝晶的臂间距减小。 α'' 细针状马氏体相和 ω 相的出现, 使得小颗粒粉末的维氏显微硬度逐渐增大, 显微硬度的标准偏差值减小。

参考文献 References

- [1] Lu Bingheng (卢秉恒), Li Dichen (李涤尘). *Machine Building & Automation*(机械制造与自动化)[J], 2013, 42(4): 1
- [2] Liang Fanghui (梁芳惠). *Rare Metal Letters*(稀有金属快报)[J], 2002(4): 4
- [3] Yamauchi K, Ohkata I, Tsuchiya K *et al. Shape Memory and Superelastic Alloys: Technologies and Applications*[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011
- [4] Zhou Y L, Niinomi M. *Materials Science and Engineering*[J], 2009, 29C: 1061
- [5] Li Keqiang (李克强). *People's Daily*(人民日报)[N]. 2015-03-17 (001)
- [6] Liu Xuehui(刘学晖), Xu Guang(徐广). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2000, 10(3): 18
- [7] Liu Na(刘娜), Li Zhou(李周), Yuan Hua(袁华) *et al. Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010, (S1): 307
- [8] Yang Xin(杨鑫), Tang Huiping(汤慧萍), Ge Yuan (葛渊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 574
- [9] Tang Huiping (汤慧萍), Wang Jian (王建), Lu Shenglu(逯圣路) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2007, 36(S3): 574
- [10] Fedotov G, Chelidze T V, Kovneristy K *et al. Met Metall*[J], 1986, 62: 109
- [11] Basak C B, Krishnan M, Kumar R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 597: 15
- [12] He Weiwei (贺卫卫), Tang Huiping (汤慧萍), Liu Yong(刘咏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2768
- [13] Yang Xin(杨鑫), Xi Zhengping(奚正平), Liu Yong(刘咏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2251
- [14] Chen Huanming (陈焕铭), Hu Benfu (胡本芙), Li Huiying (李慧英) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 554
- [15] Liu Jiantao (刘建涛), Zhang Yiwen (张义文). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2012, 33(1): 31
- [16] Tao Yu(陶宇), Feng Di(冯涤), Zhang Yiwen(张义文) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2003, 15(5): 46
- [17] Chen Huanming(陈焕铭), Hu Benfu (胡本芙), Li Huiying (李慧英) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2003, 39(1): 30
- [18] Liu J N, Ma J L, Wang Z P *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2002, 32(10): 777
- [19] Yang Yongjian(杨永健), Ma Xiumei(马秀梅), Sun Wei(孙威). *The Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2010, 34(2): 166
- [20] Wang Guohui(王国辉), Sun Wei (孙威), Zhao Jie (赵颀) *et al. Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2014, 33(5): 399
- [21] Ma Xiumei (马秀梅), Yang Yongjian (杨永健), Sun Wei(孙威). *Materials Review*(材料导报) [J], 2008, 22(8): 344
- [22] Zhao Jie(赵颀), Sun Wei(孙威), Wang Guohui(王国辉). *The Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 36(5): 694
- [23] Kim H Y, Kanaya T, Fukushima T *et al. Materials Science Forum*[J], 2012, 706-709: 1921
- [24] Gordin D M, Delvat E, Chelariu R *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10: 714

Ti-60Ta Powders Produced by PREP and Their Properties

Zhao Shaoyang¹, Yin Jingou¹, Shen Lei¹, Ge Yuan¹, Chen Gang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Spherical Ti-60Ta powders were produced by the plasma rotating electrode processing technique. The surface morphologies, internal microstructure, phase composition, distances between dendrites and micro-hardness of powders with different sizes were characterized by SEM, XRD and Vickers micro-hardness tester. Results indicate that the prepared Ti-60Ta powders are mainly consisted of β phase while there are a small amount of martensitic α' and ω phases in the fine powders; the surface of larger particles present isometric petal-shaped dendritic microstructures, while small particles exhibit refined dendritic microstructures. Particularly, fine acicular martensitic appearance is observed on the smaller particles. As the powder particle size decreases, the martensite phases increase and accordingly Vickers micro-hardness increases.

Key words: plasma rotating electrode processing; Ti-Ta alloy; microstructure; dendrite arm spacing; micro-hardness

Corresponding author: Chen Gang, Ph. D., State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: mychgcsu@163.com