

Ti-60Ta 合金快速凝固过程中的相变研究

赵少阳, 殷京瓯, 王利卿, 沈 垒, 谈 萍, 李增峰

(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)

摘 要: 采用真空自耗电弧熔炼和热锻技术制备出 Ti-60Ta 合金棒, 用等离子旋转电极 (PREP) 制粉技术制备出其球形粉末, 并对棒材取块样进行高温淬火处理。利用 SEM、XRD、TEM、DSC 等分析手段对 Ti-60Ta 合金在快速凝固过程中的相变行为进行了研究。结果表明, Ti-60Ta 原始块样和 Ti-60Ta 合金粉末相组成主要以 bcc 结构的 β 相为主; 粉末粒径越小, 快速凝固过程中冷却速率越高, α'' 马氏体相越多, β 相越少; 原始块样经过 1000 °C/60 min 保温、淬火处理, 生成了少量 α'' 马氏体相; TEM 像和选区电子衍射花样分析表明, 在冷却速率更高的 Ti-60Ta 合金粉末中观察到板条状 α'' 马氏体, 宽度大约为 50 nm, α'' 马氏体相优先生成于晶界处。

关键词: PREP 雾化制粉; 钛钽合金; 快速凝固; β 相; α'' 马氏体

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-0934-06

TiTa 合金是一种亚稳 β 钛合金, 具有优异的塑性、优良的抗腐蚀性、低弹性模量等特点, 被广泛应用于人体骨骼、牙齿、关节等硬组织的修复和替代^[1,2], 例如人工髋关节和人工骨头。另外, 因其具有相对较高的抗疲劳强度和抗血栓性, 作为矫形学和外科重建种植体^[3-5] 领域较为理想的基础材料, 尤其受到关注。

Ta 元素在钛合金中是 β 相稳定元素, 因此 TiTa 合金中的 Ta 元素含量对该合金的相组成及性能影响很大^[6,7]。在 TiTa 合金的平衡相图中, 相成分由 $\beta+\alpha$ 两相组成。高含量的 β 相稳定元素 Ta, 可以抑制 TiTa 合金淬火冷却过程中 α 相的析出, 从而可以将近乎纯 β 相稳定至室温。而同一 Ta 含量的 TiTa 合金, 在不同的淬火冷却条件下, 析出的 α 相含量也不相同。同时由于 β 稳定元素含量高, 析出的 α 相通常很细小且弥散分布^[8,9], 因而对合金的强化效果也较为显著。 β 相稳定元素含量更高的 Ti-60Ta (质量分数, %) 合金淬火冷却过程中, 冷却应力诱发 β 相转变为马氏体相 (α'' 相), 即 $\beta \rightarrow \alpha''$ 的相变过程^[10]。淬火析出弥散分布的细小 α'' 马氏体, 从而使合金达到更高的强度, 其强度主要由 α 相的形貌尺寸分布以及所占比例决定。作为设计高强高塑性亚稳 β 钛合金的指导思想, 商用 β 钛合金也是基于淬火析出强化相这一特点, 来提高其合金强度。Fedotov 等人^[11] 研究了 Ti-Ta (质量分数, %) 二元合金高温淬火发生的相变与成分的关系。当 Ta 元素质量分数为 10% 时, Ti-10Ta 合金相组成只有

α 相, 其晶体结构为密排六方 (hcp); 但是, 随着 Ta 元素含量的升高, Ti-30Ta 合金开始出现 β 相, 其晶体结构为体心立方 (bcc); 当 Ta 含量增至 60% 时, Ti-60Ta 合金中只有 β 相, 随后其相组成不变。Margevicius 等人^[12] 对 Ti-28Ta 合金的研究结果表明, 在高温淬火过程中有 ω 相析出, ω 析出相的体积分数随热处理温度升高而增加, 并且 ω 相的析出会阻碍 $\beta \rightarrow \alpha''$ 马氏体相变, 进而影响合金的塑性。TiTa 合金中 β 相含量越高, 合金的塑性越好。因此, 本实验选择 Ta 含量为 60% 的 Ti-60Ta 合金作为研究对象, 开展冷却速率对合金微观组织影响规律的研究。

至今, 学者们对 Ti-60Ta 合金的研究不多, 且对 Ti-60Ta 合金在快速凝固过程中的相变研究不够深入, 在传统的淬火过程中只能获得有限的冷却速率 ($< 10^3$ K/s)^[13,14], PREP 雾化制粉冷却速率可高达 $10^4 \sim 10^6$ K/s^[15], 如此高的冷却速率可能会生成在常规 TiTa 合金淬火处理中没有观察到的微观结构和相成分。所以, 本研究利用 SEM、XRD、TEM 和 DSC 等分析手段对 Ti-60Ta 合金在快速凝固条件下的相组成和相变点温度进行了研究。在 Ti-60Ta 合金粉末中首次发现并证实了 α'' 马氏体相生成于晶界处, β 相生成于晶界内, 并对其原因进行分析。实验结果可为后期研究设计优化 TiTa 合金奠定重要的理论及实践基础。

1 实 验

收稿日期: 2021-03-28

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0305800)

作者简介: 赵少阳, 男, 1987 年生, 高级工程师, 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

将钽粉和 0 级海绵钛按一定质量比混合均匀，经过压制电极、真空自耗电弧熔炼、950 °C 热锻、去除氧化皮、车加工等工序，最终制得直径为 75 mm 的 Ti-60Ta 合金棒，钛含量为 40.25%，氧含量为 0.11%。再将 Ti-60Ta 合金棒夹持在等离子旋转电极（PREP）制粉设备上进行雾化制粉（如图 1 所示），主轴转速为 18 000 r/min，经过快速凝固形成 Ti-60Ta 合金粉末。利用线切割将 Ti-60Ta 合金切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的块样，将 Ti-60Ta 块样利用真空玻璃封技术进行封装，然后装入马弗炉进行加热，将加热到设定温度的玻璃管取出移至水桶上方，用金属棒快速敲碎使块体样品落入水桶进行冷却（如图 2 所示），热处理温度为 1000 °C，保温 60 min。

利用 Bruker D8 Advance Phaser X 射线衍射仪对 TiTa 合金块体及其粉末的物相及含量进行表征。利用 JEOL JSM6460 型扫描电子显微镜观察 TiTa 合金的显微组织。用聚焦离子束(FIB、FEI Helios NanoLab 双光束)

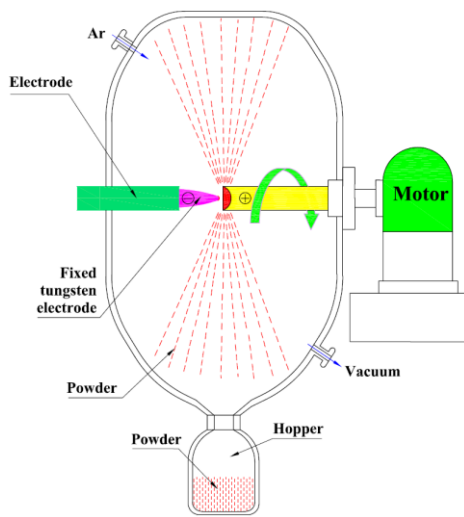


图 1 等离子旋转电极雾化制粉示意图

Fig.1 Schematic diagram of the atomization of plasma rotating electrodes

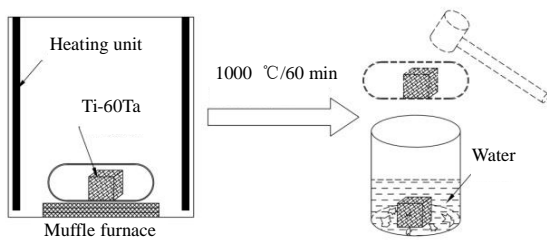


图 2 Ti-60Ta 块样真空玻璃封高温淬火示意图

Fig.2 Schematic diagram of high temperature quenching of Ti-60Ta block-like sample sealed in vacuum glass

对粉末进行切片制备透射电镜样品，利用 JEOL2100F 透射电子显微镜对粉末的微观结构和形态进行表征。采用 NETZSCH DSC 204F1 差示扫描量热仪对粉末相变过程及温度进行检测分析。

2 结果与讨论

2.1 Ti-60Ta 合金显微组织

钛钽合金在冷却凝固过程中，其显微组织与其冷却速率息息相关。Ti-60Ta 合金在 950 °C 热锻成棒材，空冷至室温，其显微组织为典型的等轴晶（如图 3a 所示）。其晶粒平均尺寸在 50 μm 左右，晶界清晰可见，晶内可见明显的板条状物质（箭头标记处），初步判定为 α" 马氏体。图 3b 所示为 Ti-60Ta 合金的背散射电子照片。其明暗区几乎无差别，表明本研究制备的钛钽合金组织成分基本均匀，克服了 Ti 和 Ta 因密度、熔点相差极大而带来的熔炼不均问题。

在 PREP 雾化制粉过程中，其冷却速率高达 10⁴~10⁶ K/s，粉末的形貌与其冷却速率密切相关。通过扫描电镜对 PREP 技术制备的不同粒径(150~180 μm、65~90 μm、≤38 μm)Ti-60Ta 合金粉末的表面及截面进行 SEM 显微分析。图 4 所示为不同粒径 Ti-60Ta 合金粉末表面和截面的 SEM 显微照片。粉末表面显微组织与截面冷凝组织大致相同。

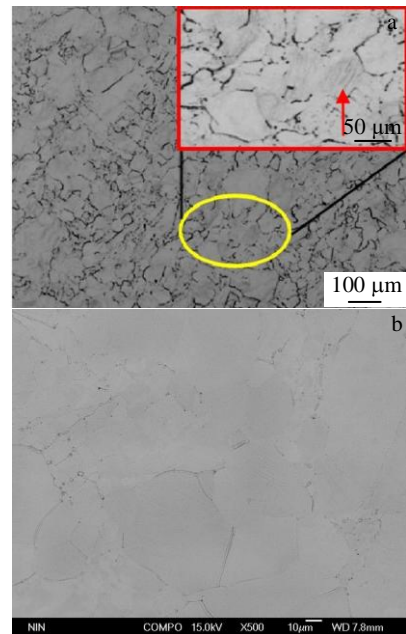


图 3 Ti-60Ta 合金原始块样金相及背散射电子照片

Fig.3 OM (a) and back scattering electron (b) images of Ti-60Ta original block-like sample

PREP 粉末颗粒的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。如图 4a 所示，大颗粒粉末(150~180 μm)粗糙表面形态表现为近似等轴花瓣状的胞状树枝晶组织，这也是亚稳 β 钛合金所具有的结晶形貌，且枝晶组织粗大。图 4b 是其粉末横截面显微组织。粉末横截面外层的树枝晶因其冷却速率相对高，所以组织细化较为明显，而在横截面上的中心区域则为较大的等轴树枝晶。如图 4c 和 4d 所示，由于粉末粒径的减小，粉末颗粒表面的组织细化，树枝晶主轴变细二次臂间距变小。如图 4e 和 4f 所示，不断将颗粒尺寸减小到 $\leq 38 \mu\text{m}$ ，颗粒表面变得光滑，而其内部

微观结构显示出典型的较精细的正交枝晶形态。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。这主要是由于与大颗粒相比，小粉末的冷却速度要高得多，凝固过程太快，以至于冷却凝固引起的表面收缩痕迹不明显，从而产生足够光滑的表面。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。

通过对 Ti-60Ta 原始块样和粉末的显微组织对比，发现粉末因冷却速率极高，所以显微组织极为细密，而原始块样冷却速率相对较慢，故其组织稍显粗大。

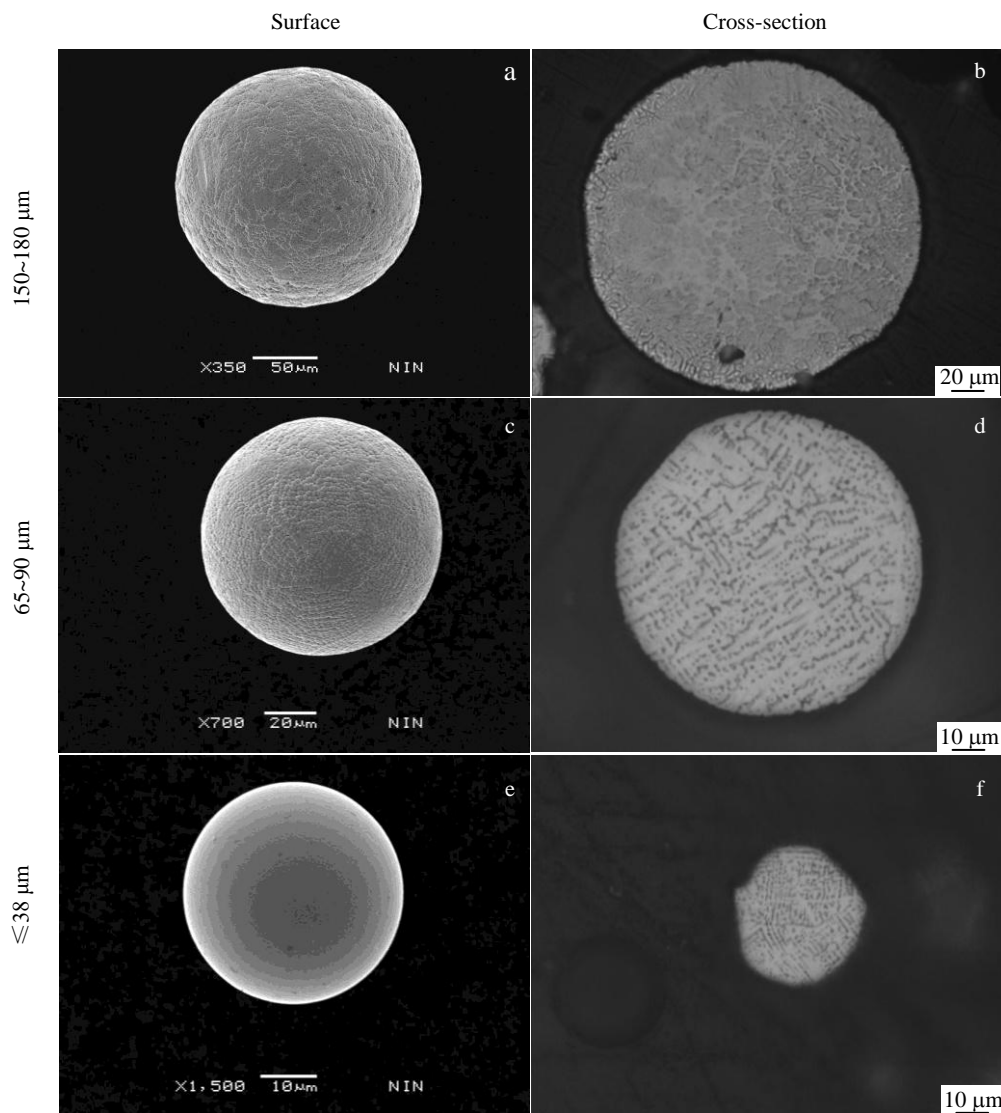


图 4 PREP 制备的不同粒径 Ti-60Ta 合金粉末表面形貌和截面结构

Fig.4 Surface morphologies and cross-sectional structures of Ti-60Ta alloy powder with different particle sizes prepared by PREP

2.2 Ti-60Ta 合金相变研究

图 5 是 Ti-60Ta 合金原始块样和 PREP 不同粒径粉末的 XRD 图谱。如图 5 所示, 原始块样主要由体心立方(bcc 结构)的 β 相组成。原始块样经过 1000 °C/60 min 淬火处理后, 出现了少量 α'' 马氏体。PREP 粉末的 XRD 谱线表明, 粉末的物相成分在很大程度上取决于颗粒的大小, 较大的粉末(150~178 μm)表现出主要为 β 相。在 (89~124 μm) 颗粒中, 除了 β 相之外, 还生成了少量 α'' 马氏体相。随着粉末粒径的进一步减小, 在粒度 $\leq 38 \mu\text{m}$ 粉末颗粒中, α'' 马氏体相明显增多, 且其峰值强度明显增大, 同时还有少量 ω 相出现。这是因为, 在 TiTa 合金中, 当 β 相基体被水或气体高温淬火^[13]时, 通常会形成正交 α'' 相。在 PREP 制粉过程中, 由于金属熔滴的冷却速度极快($10^4 \sim 10^6 \text{ K/s}$)^[16], 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^[15,17]。同时, β 相稳定元素 Ta 含量超过一定的范围后, 反而会抑制 β 相向 α'' 相的转变^[18,19]。所以, 本研究中制备的 Ti-60Ta 合金粉末中以 β 相为主, 且含有少量 α'' 马氏体相。Ti-60Ta 合金原始块样经过 1000 °C/60 min 淬火处理, 相对于原始热锻的棒材, 冷却速度更快, 所以其出现了少量 α'' 马氏体相, 但是相对于粉末的冷却速度而言, 其冷却速率远远不及粉末, 所以 α'' 马氏体增加没有粉末那么明显。换句话说, 这意味着越小的粉末颗粒(越高的冷却速率)越有利于产生较多的 α'' 马氏体, 而 β 相越少。

为进一步验证 XRD 的分析结果, 本研究利用聚焦离子束 FIB、FEI Helios NanoLab 双光束, 对 Ti-60Ta 粉末样品进行了切片制备透射电镜样品, 并采用透射电镜对粉末的相组成进行了分析。图 6a、6b 分别显示了粒径

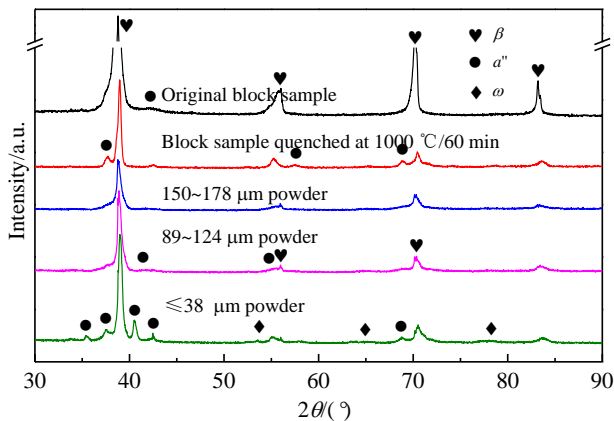


图 5 不同冷却速率下 Ti-60Ta 合金的 X 射线衍射图谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns of Ti-60Ta alloy at different cooling rates

$\leq 38 \mu\text{m}$ 的 Ti-60Ta 细粉的 TEM 像和选区电子衍射(SAED)花样。从图 6a 可以看出, Ti-60Ta 粉末的微观结构是由大小约为 1 μm 的细粒组成的。有趣的是, 图 6a 中的针状马氏体 α'' 相, 在图 6b 中由 SAED 索引, 被发现位于晶界, 而图 6b 中的晶粒矩阵被确定为 β 相。SAED 花样(图 6b)与图 5 中相应的 XRD 结果一致。这表明马氏体 α'' 在快速凝固过程中优先在晶界形成。然而, 这种现象与以往关于 Ti-60Ta 块状合金的研究结果不同^[13,19], 在先前的研究中, 马氏体 α'' 相被发现出现在 β 相晶内, 而不是晶界上。马氏体 α'' 板的宽度从数百纳米到几微米^[14]不等。然而, 在本研究中, 图 6a 显示马氏体 α'' 宽度小于 50 nm, 明显小于 Ti-60Ta 块体合金中的 α'' 。此外, 马氏体 α'' 板的长度在 1 μm 以下。

这是因为粉末粒度越小, 意味着冷却速率越高, 粉末内部晶粒细化, 相对晶界数量增多。而 α'' 马氏体相的生成其实是因为粉末冷却过程中晶界发生的畸变产生热应力, 热应力诱导 $\beta \rightarrow \alpha''$ 相的转变, 由于位错多分布在晶界处, 应力释放集中, 所以晶界处 α'' 马氏体相优先生长且含量多。这种应力诱导的马氏体转变在 β 钛的塑性变形中有较多的报道^[20,21]。进一步认为, 冷却速率的增加会加剧热应力, 进而强化马氏体的转变。因此, α'' 马

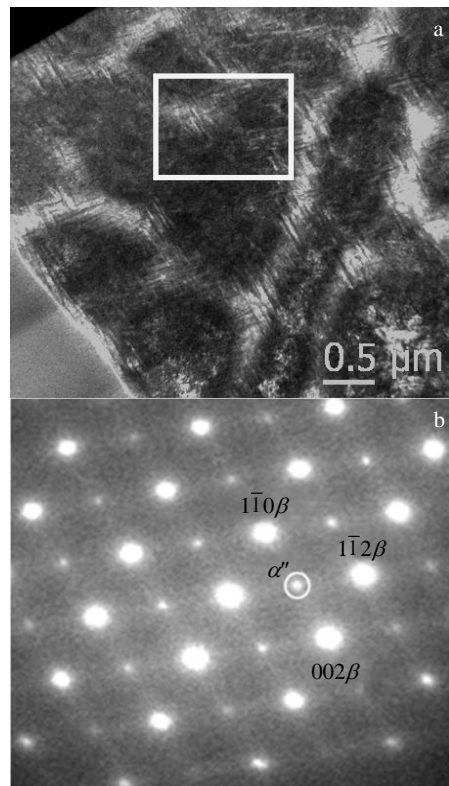
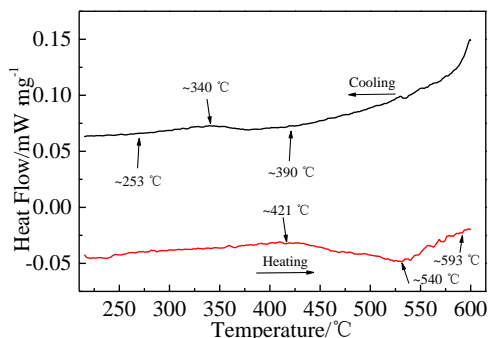


图 6 粒径 $\leq 38 \mu\text{m}$ Ti-60Ta 粉末的 TEM 像和选区电子衍射花样

Fig.6 TEM image (a) and SAED pattern (b) of Ti-60Ta powder with particle size of $\leq 38 \mu\text{m}$

图 7 Ti-60Ta 粉末(40~65 μm)的 DSC 曲线Fig.7 DSC curves of Ti-60Ta powder (40~65 μm)

氏体相的量随着颗粒的减小而增加。

2.3 DSC 相变温度

TiTa 合金优异的超弹性和塑性是以马氏体相变和马氏体逆相变为基础的, 温度变化会诱发 TiTa 合金马氏体相转变。图 7 是 Ti-60Ta 粉末(40~65 μm)加热和冷却时的 DSC 曲线。从 DSC 曲线上估算了相转变温度。在 TiTa 合金冷却过程中会发生 A \rightarrow M 相转变, 马氏体起始转变温度(M_s)约 390 $^{\circ}\text{C}$, 结束温度(M_f)约 253 $^{\circ}\text{C}$, 最高峰值温度(M_p)约 340 $^{\circ}\text{C}$ 。TiTa 合金升温过程中, 发生 M \rightarrow A 马氏体逆转变, 奥氏体起始转变温度(A_s)约 421 $^{\circ}\text{C}$, 结束温度(A_f)约 593 $^{\circ}\text{C}$, 峰值温度(A_p)约 540 $^{\circ}\text{C}$ 。

与块体的 Ti-30Ta 合金相比, Ti-60Ta 粉末的奥氏体峰值温度降低了大约 240 $^{\circ}\text{C}$ 。这是因为, Ta 元素在钛合金中是稳定 β 相的合金元素, Ti-60Ta 中的高 Ta 可以降低马氏体-奥氏体转化温度^[14], 而且足够的 Ta 元素可以抑制马氏体的转变, 所以在 Ti-60Ta 块体中没有观察到马氏体峰。同时, 冷却过程中发现了与马氏体形成有关的弱放热峰, 这是因为从 β 到马氏体 α 转变的低热焓^[22,23]。在 Ti-30Nb-3Pd 合金中也报道了类似的结果^[24]。

3 结 论

1) Ti-60Ta 原始块样和 Ti-60Ta 合金粉末相组成主要以 bcc 结构的 β 相为主, 粉末粒径越小, 意味着快速凝固过程中冷却速率越高, 则其 α' 马氏体相越多, β 相越少。原始块样经过 1000 $^{\circ}\text{C}/60\text{ min}$ 淬火, 生成了少量 α' 马氏体相, 但是相对于粉末的冷却速度而言, 其冷却速率远远不及粉末, 所以 α' 马氏体增加没有粉末那么明显。

2) 在冷却速率更高的 Ti-60Ta 合金粉末中, 观察到板条状 α' 马氏体, 宽度大约为 50 nm, α' 马氏体相优先生成于晶界处, β 相形成于晶内。

3) 高含量的 β 相稳定元素 Ta 的存在, 使 Ti-60Ta 粉末的奥氏体峰值温度与块体合金相比降低了大约 240 $^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献 References

- [1] Liang Fanghui(梁芳惠). *Rare Metal Letters*(稀有金属快报)[J], 2002(4): 4
- [2] Zhou Y L, Niinomi M. *Materials Science and Engineering C*[J], 2009, 29: 1061
- [3] Chen Qiang(陈 强), Wang Qingjuan(王庆娟), Wang Dingchun(王鼎春) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(1): 87
- [4] Liu Chang(刘 畅), Wang Chenyu(王辰宇), Liu He(刘 贺) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(4): 758
- [5] Zhang Zhiqiang(张志强), Dong Limin(董利民), Hu Ming(胡 明) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(7): 1391
- [6] Ikeda M, Komatsu S Y, Nakamura Y. *Materials Transactions*[J], 2002, 43: 2984
- [7] Zhao Jie(赵 颀), Sun Wei(孙 威), Wang Guohui(王国辉). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 36(5): 694
- [8] Wu Huan(吴 欢), Zhao Yongqing(赵永庆), Ge Peng(葛 鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 805
- [9] Lai Minjie(赖敏杰), Li Jinshan(李金山). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(9): 2185
- [10] Gordin D M, Delvat E, Chelariu R et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10: 714
- [11] Fedotov G, Chelidze T V, Kovneristy K et al. *Physics of Metals and Metallography*[J], 1986, 62: 109
- [12] Margevicius R W, Cotton J D. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29: 139
- [13] Zhou Y L, Niinomi M, Akahori T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 371: 283
- [14] Buenconsejo P J S, Kim H Y, Hosoda H et al. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 1068
- [15] Broderick T F, Jackson A G, Jones H et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1985, 16: 1951
- [16] Yang D Y, Guo S, Peng H X et al. *Intermetallics*[J], 2015, 61: 72
- [17] Wu C Y, Xin Y H, Wang X F et al. *Solid State Sciences*[J], 2010, 12: 2120
- [18] Kim H Y, Kanaya T, Fukushimal T et al. *Materials Science Forum*[J], 2012, 706-709: 1921
- [19] Hata S, Oki K, Hashimoto T et al. *Journal of Phase Equilibria*[J], 2001, 22: 386
- [20] Yin L X, Liang S X, Zheng L Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 649: 726
- [21] Li Z, Zheng B, Kurmanaeva L et al. *Philosophical Magazine*

- Letters*[J], 2016, 96: 189
- [22] Cotton J D, Bingert J F, Dunn P S *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1994, 25: 461
- [23] Zheng X H, Sui J H, Zhang X *et al. Scripta Materialia*[J], 2013, 68: 1008
- [24] Ping D H, Mitarai Y, Yin F X. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 1287

Research on Phase Transformation of Ti-60Ta Alloy During Rapid Solidification

Zhao Shaoyang, Yin Jing'ou, Wang Liqing, Shen Lei, Tan Ping, Li Zengfeng

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

Abstract: The Ti-60Ta alloy bars were prepared by vacuum arc smelting and then hot forging process. The bulk samples of Ti-60Ta alloy were cut from the bars, and some of them were quenched in the water. The spherical powders of Ti-60Ta alloy were prepared by plasma rotating electrode process (PREP). The microstructure and phase transition process were characterized by SEM, XRD, TEM, DSC and so on. It is revealed that both of the bulk samples and powders are mainly composed of β -Ti with bcc structure. With the decrease of powder size, the cooling rate increases during the rapid solidification process, and the α'' martensite phase content increases while the β -Ti content decreases. The bulk samples were kept at 1000 °C for 60 min and then quenched in the water, resulting in a small amount of α'' martensite phase. The results of TEM and SAED reveal that the lath α'' martensite phase with a width of 50 nm forms in the powders after rapid solidification, and the α'' martensite phase mainly precipitates at grain boundaries.

Key words: PREP atomized powder; titanium tantalum alloy; rapid solidification; β phase; α'' martensite

Corresponding author: Wang Liqing, 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: wlq881120@163.com