文章编号:1004-0609(2010)S1-s0930-07

组合思想在钛合金研究中的应用与钛合金组合芯片的表征

秦冬阳,卢亚锋

(西北有色金属研究院,西安 710016)

摘 要:综述组合思想在二元和多元钛合金体系中的应用。对于某个确定的钛合金系,组合方法能全面地研究其中的相变规律和组分对合金力学性能的影响。以组合思想为指导,选择 Ti-Al-V 系和 Ti-Al-V-Cr-Mo 2 个典型合金体系,利用 IM100 旋转多靶离子束沉积系统制备出合金元素含量梯度变化的钛合金组合芯片,通过 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、X 线光电子谱仪(XPS)表征薄膜态样品库的存在相、形貌和表面元素的化学状态。利用纳米压痕测试钛合金薄膜的硬度,并从 Ti-Al-V 系和 Ti-Al-V-Cr-Mo 系中发现 2 个力学性能最佳的合金组分。关键词:钛合金;相变;薄膜;组合方法;组合材料芯片技术中图分类号:TF 804.3 文献标志码:A

Application of COMBI in study of titanium alloys and characterization of titanium combinatorial libraries

QIN Dong-yang, LU Ya-feng

(Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The application of the combinatorial material chip technology (COMBI) which is widely used in research of titanium alloys was summarized. For a multi-element titanium alloy system, it is possible to explore the relationship between alloying element contents and mechanical properties. On the basis of this method, two typical material chips of titanium alloys such as Ti-Al-V and Ti-Al-V-Cr-Mo system were fabricated by an ion beam sputtering method in the form of combinatorial material chip. The phase transformations of the samples in the libraries were identified by XRD. The morphology of samples were observed by the atomic force microscope (AFM). The chemical states of the elements in the libraries were characterized by X-ray photoelectron spectrocopy (XPS). The nanoindentation experiments were selected. **Key words:** titanium alloys; phase transformations; thin films; combinatorial methods; combinatorial material chip technology (COMBI)

组合思想可以研究一种或多种元素的含量变化对 材料体系相变规律和力学性能的影响。组合材料方法 现已经应用于高温超导材料^[1]、铁电/介电材料^[2-3]、发 光材料^[4-8]、磁阻材料^[9-10]和钛铝合金^[11-12]等研究领 域。组合思想在钛合金研究中也有着充分地体现,鉴 于钛合金相变的多样性与复杂性,组合思想能够系统 地分析钛合金中相变和组织的特点。 组合思想在多个钛合金体系中都有着充分的体 现。在 Ti-Al 系中, HAN 等^[12]利用薄膜法,在 500 的单晶(100)Si 基片上利用磁控溅射方法沉积了 1 μm 厚的梯度 Ti-Al 薄膜,并用纳米压痕系统地对薄膜的 力学性能进行了表征,并分析了 Al 含量的变化对体系 的相变影响。BANERJEE^[13]通过粉末激光沉积技术, 制备出梯度 Ti-V 合金,并研究了其组织与力学性能

基金项目:国家科技支撑计划项目(2007BAE07B03)

通信作者:秦冬阳;电话:029-86231078;E-mail:qindongyang19831205@126.com

第20卷专辑1

的特点。在 Ti-Mo 体系中, COLLINS^[14]利用粉末激光 沉积技术,制备出梯度 Ti-Mo 合金,分析了 Mo 含量 对体系相变与力学性能的影响。NILSON^[15]研究了铸 造态二元 Ti-xMo 合金的相组成。在 Ti-Ta 体系中, ZHOU^[16]研究了淬火态Ti-xTa(x=10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%和 80%)合金的相组成和力学性能特 点。NAG^[17]利用粉末激光成型法,制备了Ta含量梯 度变化的 Ti-Ta 合金,研究了 Ta 含量的变化对合金组 织与力学性能的影响。另外, MARDARE^[18]利用组合 方法,通过离子束多靶共溅射技术制备 Ta 元素梯度变 化、厚度为 300 nm 的 Ti-Ta 薄膜,随后研究了合金薄 膜的耐蚀性。Ti-Cr 系和 Ti-Cr-Zr 系钛合金是目前应用 较广的人造牙齿材料,TAKEMOTO^[19]研究了铸造态 Ti-xCr(x=0%, 5%, 10%, 15%和 20%)合金在口腔环 境中的腐蚀机理和耐蚀性能。HOA^[20]研究了铸造态 Ti-*x*Cr(*x*=0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%和 30%) 合金的弯曲强度特点。CHENG^[21]研究了 Ti-10Zr-xCr (x=1%, 3%, 5%, 7%和 10%)铸造合金的力学性能和 相组成。HOA^[22]研究了 Ti-10Zr-xCr (x=1%, 3%, 5%, 7%和 10%)铸造合金的耐磨性。Ti-Nb-Zr-Ta 系合金是 目前被认为最具医用前景的合金体系之一[17],目前, Ti-35Nb-7Zr-5Ta^[23]合金已经成功研发。BANERJEE^[24] 利用激光粉末法,研究了Ti-Nb-Zr-Ta 四元合金体系中 Nb 含量和 α 相的体积分数对合金力学性能的影响,预 测出合金成分为 Ti-32Nb-10Zr-5Ta, 且如果通过合适 的热处理制度将 α 相体积分数控制在 20%, 具有强度 和弹性模量的最佳匹配。SAKAGUCHI^[25]和 SAHA^[26] 研究了 Nb 和 Ta 含量对 Ti-Nb-Zr-Ta 四元合金相变规 律、弹性模量和变形机制的影响,通过成分调整,在 合金体系中成分为 Ti-30Nb-5Zr-15Ta 淬火态合金的弹 性模量低至 68.8 GPa。

组合思想已经应用于钛合金研究领域,并取得了 大量研究成果,但多数研究者每次制备单个试样,仍 以传统的熔炼方式研发钛合金。组合材料芯片技术能 够摆脱传统的材料研究方法,其最大的优势在于每次 制备大量的样品,构成样品库,样品库中的试样为薄 膜形式,这种研究方法大幅度地提高了研发效率和发 现性能优异钛合金的几率。

1 实验

1.1 实验原理

用于制备组合材料芯片的设备是IM100离子束材 料芯片沉积系统(Intematix corp),该系统在超高真空条

件下通过离子束溅射方法沉积出合金元素含量梯度变 化的薄膜,实验使用了单晶 MgO 基片。该系统主要 由主体部分、真空系统、离子束溅射系统、膜厚检测 系统和精确定位掩膜系统5部分组成。主体部分包括 主工作腔、预备腔和可移动样品台以及电源系统。主 工作腔(也就是薄膜沉积腔)与低温泵直接相连,可以 获得超高真空。预备腔是送样腔,其真空度比主工作 腔稍低。采用两级真空可以保证在不破坏主工作腔的 真空条件下更换样品。可移动的样品台可自由伸缩于 主工作腔和预备腔中,其后端连接一个 MDC 磁力耦 合引导杆,负责取/送样品。真空系统由3级真空设备 组成:机械泵、分子涡轮泵和高速低温泵。它们分别 能使腔体内真空度达到 10⁻¹, 10⁻⁴ 和 10⁻⁶ Pa 数量级。 多靶旋转系统位于主工作腔中,可安装5个独立的3 英寸靶材,靶材可以旋转,其旋转速度可调,可使离 子束均匀地打在靶上。

图 1 所示为该系统的工作原理示意图。沉积薄膜的厚度使用石英振子膜厚测定仪检测。连续高精度移动掩膜则可用来制备连续梯度变化的材料芯片。系统工作过程中离子源的功率为 30 W,高纯 Ar 气(纯度为 99.995%)的流量为 3~4 L/min。



图 1 IM100 离子束材料芯片沉积系统工作原理示意图 Fig.1 Schematic diagram of IM100 ion beam sputtering deposition system

1.2 实验材料与设备

用于离子束溅射的 Ti、Al、V、Cr 和 Mo 高纯度 金属靶材购买于阿法埃莎(天津)化学有限公司,选用 纯度分别为 99.995%、99.999%、99.5%、99.991%和 99.95%。单晶(100)MgO 基片。基片首先在沸腾的碱 性溶液中清洗 20 min,然后在丙酮溶液中清洗,再经 过去离子水反复冲洗后用红外灯烘干备用。在沉积过 程中 Ti、Al、V、Cr 和 Mo 的沉积速率分别为 0.05、0.04、 0.05、0.07 和 0.05 nm/s。制备出的多层单质金属薄膜 在 KTL-1600 管式氩气保护退火退火炉中完成合金 化,高纯 Ar 气(纯度为 99.995%)的流量为 48 L/min。 利用理学 D/max2500 强力转靶全自动 X 射线衍射 仪分析了样品库中的相组成,采取间断扫描的方式, X 射线源为 Cu K_{al}、管电压为 40 kV,管电流 200 mA。 利用 PHI-5300 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征了样品 库表面元素的化学状态,X 射线源为 Mg K_a。利用 MTS-XP 型纳米压痕仪测试了材料芯片的硬度,实验 中采用玻氏压针(Berkovich tip)、连续刚度法(CSM)测 量技术、应力加载速率为 0.05 /s、泊松比为 0.25、每 个试样测试 10 个点、点间距大于 50 µm。实验利用 SPI3800-SPA-400 型原子力显微镜观察了样品库的形 貌。实验利用 JSM6760 型扫描电镜中的 EDS 附件测 试了样品的成分。

1.3 实验内容

图 2 所示为 Ti-Al-V 系样品库的示意图。其中每 个正方形代表一种组分不同、面积相同(6.25 mm × 6.25 mm)的钛合金薄膜。样品库的名义成分为 Ti-(2%~8%)Al-(3%~10%)V,Al含量在Al元素含量坐 标轴方向上梯度增加、V 含量在V元素含量坐标轴方 向上梯度增加。每个样品钛沉积的厚度均为200 nm, Al和V的沉积厚度由其名义成分决定。



图 2 Ti-Al-V 系样品库示意图 Fig.2 Schematic diagram of Ti-Al-V library

Ti-Al-V-Cr-Mo 样品库中合金元素含量的变化规 律如图 3 所示,其中每个正方形代表一种组分不同、 面积相同(6.25 mm×6.25 mm)的钛合金薄膜。体系中 的名义成分为 Ti-(2%~6%)Al-(4%~10%)V-(1%~5%)Cr-(3%~10%)Mo,目的是在 Mo 含量变化范围较大的条 件下,研究样品库内合金元素的变化对相变的影响。

2 结果与讨论

2.1 样品库成分的测试

为了证明合金化后样品成分与名义成分的一致 性,表1列出 Ti-Al-V 系经合金化退火后的4个样品



图 3 Ti-Al-V 系样品库示意图 Fig.3 Scheme of Ti-Al-V library

的 EDS 测试成分和名义成分。样品中 EDS 测出 V 元 素的含量与名义成分基本一致, Al 元素的含量存在着 一定的差别,这是由于 EDS 对薄膜样品中原子量较小 的 Al 元素测试不精确性造成的。但是 EDS 测试出的 不同样品中 Al 元素含量的变化规律与名义成分中 Al 元素的变化规律一致。

表 1 Ti-Al-V 系 4 个样品经合金化退火后 EDS 测试成分和 名义成分

| Table 1 | Normal | composition | and | tested | composition | of |
|----------------------------|--------|-------------|-----|--------|-------------|----|
| samples in Ti-Al-V library | | | | | | |

| 名义成分 | EDS 测试成分 | |
|-----------|---------------|--|
| Ti-3Al-5V | Ti-6.9Al-4.9V | |
| Ti-5Al-5V | Ti-7.4Al-5.8V | |
| Ti-6Al-5V | Ti-10Al-5.2V | |
| Ti-8Al-5V | Ti-14Al-5.5V | |

Ti 和 V 都是较为活泼的金属元素,利用 XPS 方 法分析了薄膜表面的样品库表面元素的化学状态。图 4 所示为合金化退火后 Ti-5V-6Al 试样 Ti 和 V 的窄能 量范围谱。由图 4 可以看出,Ti 和 V 元素都发生了化 学位移,电子结合能较单质状态相比都增大,其中 Ti 元素以+4 价存在;V 元素以+5 价存在,说明样品的 表面存在着 TiO₂和 V₂O₅,但在 XRD 衍射谱中未发现 TiO₂和 V₂O₅相的衍射峰,说明样品库在合金化退火 中发生微弱的氧化,不会影响后续力学性能的测试。 这种微弱的氧化是由于合金化退火升温过程中吸附在 样品库表面的氧原子脱离薄膜表面,而扩散泵的工作 参数恒定使其不能在短时间内使系统的真空度维持在 10^{-3} Pa,此时系统的真空度仅为 10^{-1} Pa,在高温条件 下 O 与 Ti 和 V 形成氧化物。

2.2 样品库形貌观察

在合金化退火过程中薄膜试样发生结晶与合金元 素扩散化等变化,合金化退火后的表面形貌与沉积态 相比会发生明显的变化,同时合金化退火条件也会影 响着薄膜表面的形貌。实验利用原子力显微镜和扫描 电子显微镜观察了样品库中部分样品的表面形貌。 图 5 所示为名义成分为 Ti-5V-xAl(x=3%,5%,6%和 8%)样品经 550 合金化退火后原子力显微镜像。样 品的晶粒形状均为颗粒状,但是晶粒尺寸和均匀性有 一定的区别。名义成分为 Ti-5V-6Al 的试样的晶粒尺 寸最小,直径约为 50 nm;其他名义成分试样晶粒尺 寸接近,在100~200 nm 之间,但是成分为 Ti-5V-5Al 试样的晶粒尺寸最均匀。

图 6 所示为名义成分为 Ti-3Al-3Mo-xV-yCr(x=2%, 5%, 7%和 10%; y=1%, 2%, 4%, 5%)样品经 600 合金 化退火后的原子力显微镜像。由图 6 可看出,除了 Ti-3Al-5V-2Cr-3Mo 合金薄膜的组织为大小均一的三



图 4 合金化退火后 Ti-5V-6Al 试样 Ti 和 V 的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectrum of Ti and V of Ti-5V-6Al sample after annealing: (a) Ti2p; (b) V2p



Fig.5 AFM images of Ti-5V-*x*Al alloys annealed at 550

for 1 h: (a) Ti-5V-3Al; (b) Ti-5V-5Al; (c) Ti-5V-6Al; (d) Ti-5V-8Al



图 6 Ti-3Al-3Mo-2V-1Cr, Ti-3Al-3Mo-5V-2Cr, Ti-3Al-3Mo-7V-4Cr和Ti-3Al-3Mo-10V-5Cr薄膜经600 合金化退火后的AFM 像

Fig.6 AFM images of Ti-3Al-3Mo-2V-1Cr(a), Ti-3Al-3Mo-5V-2Cr(b), Ti-3Al-3Mo-7V-4Cr(c) and Ti-3Al-3Mo-10V-5Cr(d) samples annealed at 600 for 1 h

角形晶粒之外,其他样品的晶粒形状均为颗粒状。

从上述分析可以得出以下结论:

 1) 合金化制度对样品库的形貌影响较大,合金化 退火温度的升高会使晶粒尺寸增大。

2) 钛合金薄膜的形貌与传统块状钛合金的形貌 有所差别。传统钛合金在高温β相区缓冷后会得到片层 状的α相组织 经过变形热处理的钛合金的组织随着后 续热处理制度的不同α相的形状变化较多 但是本实验 以钛合金薄膜为研究对象,观察到得薄膜的形貌主要 以等轴颗粒状为主,少数试样中出现了三角形颗组织。

3) 传统钛合金中α相和β相的形貌有所差别,α相 以单一或多种形态分布在β相基体上,本实验目前状态 下无法从形貌来区别α相和β相,α相和β相可以通过 XRD 等晶面衍射的方法来鉴定。 Ti-Al-V 系样品库中成分为 Ti-5Al-2V 的样品经合 金化处理炉冷后的 XRD 谱如图 7 所示。由图 7 可看 出,在室温条件下出现 β 相证明 V 与钛形成了固溶体, 样品库中存在少量 Al 单质说明 Al 没有完全固溶在 Ti 中,仍有部分以 Al 单质的形式存在。与后续高温合金 化处理的 XRD 谱相比, Ti-Al-V 系样品库的衍射峰的 强度较弱,峰宽较大,虽然 Al 和 V 已经扩散较为充 分,但薄膜结晶化程度不好。图 8 所示为 Ti-3Al-3Mo-xV-yCr(x=2%,5%,7%,10%;y=1%,2%, 4%,5%)样品合金化处理后的 XRD 谱。从图 8 中可以 看出,随着系统中 Mo 含量的增加, α 相的衍射峰减少, 强度减弱; β 的衍射峰数量曾多,强度增加;合金系中 Mo 含量最高的钛合金薄膜以单相 β 钛合金的形式存 在。

s934

2.3 样品库中相分析



图 7 Ti-5Al-2V 薄膜合金化处理后的 XRD 谱

Fig.7 XRD pattern of Ti-5Al-2V thin films after alloying



图 8 Ti-Al-V-Cr-Mo()样品库中 4 个样品合金化处理后的 XRD 衍射谱

Fig.8 XRD patterns of four samples in Ti-Al-V-Cr-Mo () library: (a) Ti-3Al-10V-5Cr-3Mo; (b) Ti-3Al-7V-4Cr-3Mo; (c) Ti-3Al-5V-2Cr-3Mo; (d) Ti-3Al-2V-1Cr-3Mo

2.4 纳米压痕结果分析

纳米压痕系统可以表征出薄膜的硬度和模量,但 是容易受到基片力学性能的影响^[26]。对于一个合金体 系,本实验假设基片对样品库中所有样品的影响程度 相同,这样就可以利用纳米压痕系统表征出样品库力 学性能的变化趋势。图9所示为Ti-3AI-5V-2Cr-3Mo 试样的硬度—深度曲线。样品库中所有样品的硬度— 深度曲线都与其类似,由于曲线光滑、连续,证明压 头压入过程中薄膜没有发生断裂。试验测得的2个样 品库的硬度如图10所示。由图10可看出,在2个合 金体系中,成分为Ti-5V-5AI和Ti-3AI-3Mo-5V-2Cr 的合金具有最高的硬度。Ti-5V-Al^[26]薄膜具有最高的 硬度是由于组织的均一性引起的,而 Ti-3Al-5V-2Cr-3Mo 合金薄膜大小均一的三角形晶粒 是其硬度提高的主要原因。另外 Ti-3Al-5V-2Cr-3Mo



图 9 Ti-3Al-5V-2Cr-3Mo 试样的硬度—深度曲线





图 10 Ti-Al-V 和 Ti-Al-V-Cr-Mo()样品库中部分样品的显 微硬度

Fig.10 Microhardnesses of samples in Ti-Al-V(a) and Ti-Al-V-Cr-Mo()(b) libraries

合金薄膜的硬度高于 Ti-5V-AlTi-3Al- 5V-2Cr-3Mo 合

金薄膜的,这是由于Cr和Mo的固溶强化效应引起的。 本实验测定的2个样品库中部分样品的硬度高于 HAN等^[12]测定的Ti-Al薄膜的硬度,其中V,Cr和 Mo的固溶强化作用是主要原因。

3 结论

实验利用组合材料芯片技术,制备出了 Ti-Al-V 系和 Ti-Al-V-Cr-Mo 系样品库,在样品库经合金化后, 分析了样品库相变规律,确定出了 Ti-5V-5Al 和 Ti-3Al-3Mo-5V-2Cr 2 种具有最佳力学性能的合金组 分,完成了一种新的钛合金设计流程。

REFERENCES

- XIANG Xiao-dong, SUN X D, BRICENO G. A combinatorial approach to materials discovery[J]. Science, 1995, 268: 1738–1740.
- [2] van DOVER R B, SCHNEEMEYER L F, FLEMING R M. Discovery of a useful thin-film dielectric using a compositionspread approach[J]. Nature, 1998, 392: 162–165.
- [3] CHANG H, TACHEUCHI I, XIANG X D. A low-loss composition region identified from a thin-film composition spread of (Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)TiO₃[J]. Appl Physics Lett, 1999, 74: 1165–1170.
- [4] DANIELSON E, GOLDEN J H, MCFARLAND E W. A combinatorial approach to the discovery and optimization of luminescent materials[J]. Nature, 1997, 389: 944–949.
- [5] WANG J, YOO Y K, GAO C. A blue photo luminescent composite material from a combinatorial library[J]. Science, 1998, 279: 1712–1715.
- [6] LOU Lan, LIU Qiang-feng, LIU Qian. Luminescence properties and mechanism of Gd_{1-x-y}AlO₃:Eu_x,RE_y[J]. Chin Phys Lett, 2005, 22: 132–137.
- [7] LIU Qing-feng, LIU Qian, LUO Lan. Preparation and luminescent properties of Eu-doped Ln₂O₃(Ln=Gd, Lu) thin film by citrate sol-gel process[J].Ceramics International, 2004, 30: 1703–1708.
- [8] SHEN Cai, LIU Qian, LIU Qing-feng. Photoluminescence properties of Er³⁺-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ prepared by sol-gel synthesis[J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 111: 31–39.
- [9] BRICENO G, CHANG H, SUN X D. A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis science[J]. Science, 1995, 270: 273–276.
- [10] YOO Y K, DUEWER F, YANG H. Room-temperature electronic phase transitions in the continuous phase diagrams of perovskite manganites[J]. Nature, 2000, 406: 704–707.

- [11] GAO C, DUEWER F, XIANG Xiao-dong. Quantitative microwave evanescent microscopy[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75: 3005–3008.
- [12] HAN S M, SHAH R, BANERJEE R. Combinatorial studies of mechanical properties of Ti-Al thin films using nanoindentation[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 2059–2066.
- [13] BANERJEE R. Microstructural evolution in laser deposited compositionally graded α/β titanium-vanadium alloys[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 3277–3282.
- [14] COLLINS P C. Laser deposition of compositionally graded titanium-vanadium and titanium-molybdenum alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 352: 118–125.
- [15] NILSON T C, OLIVEIRA. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 452: 727–731.
- [16] ZHOU Ying-long. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 371: 283–290.
- [17] NAG S. A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials[J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3: 369–376.
- [18] MARDARE A I. A combinatorial passivation study of Ta-Ti alloys[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 1519–1527.
- [19] TAKEMOTOA S. Corrosion mechanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride[J]. Dental Materials, 2009, 25: 467–472.
- [20] HOA W F. Mechanical properties and deformation behavior of cast binary Ti-Cr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468: 533–538.
- [21] CHENGA C H. Effects of chromium addition on structure and mechanical properties of Ti-10Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484: 524–528.
- [22] HOA W F. Effects of Cr addition on grindability of cast Ti-10Zr based alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121: 465–471.
- [23] AHMED T A, LONG M, SILVERSTRI J, RUIZ C, RACK H J. A new low modulus biocompatible titanium alloy[J]. Titanium 95': Sci Technol, 1996: 1760–1767.
- [24] BANERJEE R. A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants[J]. Materials Science and Engineering C, 2005, 25: 282–289.
- [25] SAKAGUCHI N. Effect of Ta content on mechanical properties of Ti-30Nb-Xta-5Zr[J]. Materials Science and Engineering C, 2005, 25: 370–376.
- [26] SAHA R. Effects of substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindention[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 23–38.