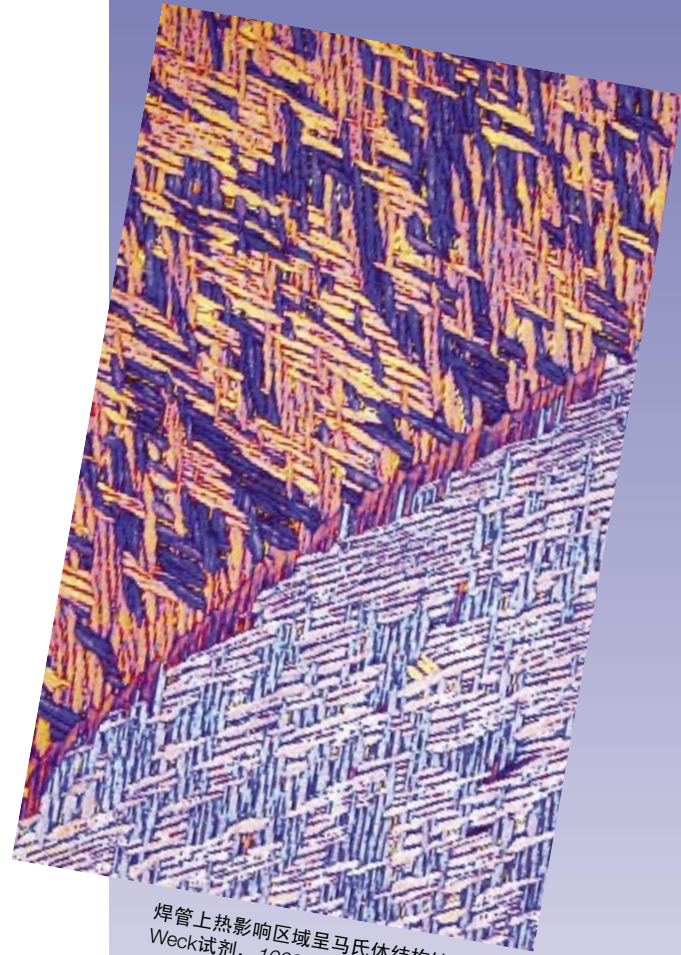


钛金相制备

钛是一种较新型的金属，生产成本较高，但是钛和钛合金因拥有较高的强度重量比、优秀的耐腐蚀性和耐热性等多种出众特性而成为广泛使用的工程材料。钛对多种化学物质均具有卓越的耐腐蚀性。它对氧具有较强的亲和性，故表面可形成一层薄且致密稳定的氧化物保护层，有效防止早期腐蚀。另外，钛及钛合金能在高温状态下保持较高的强度重量比，使之成为众多关键应用领域的理想选择。钛和钛合金被广泛用于航空航天、飞机、化工和医药等行业，高度的安全性是这些行业的基本要求。因此，钛生产过程的质量控制显得极为重要。



焊管上热影响区域呈马氏体结构蚀刻剂：
Weick试剂，1000x

金相制备过程中面临的难题

切割：钛在切割过程中极易发生过热并产生大毛刺：

研磨与抛光：钛的塑性使其极易变形和产生划痕：



图1

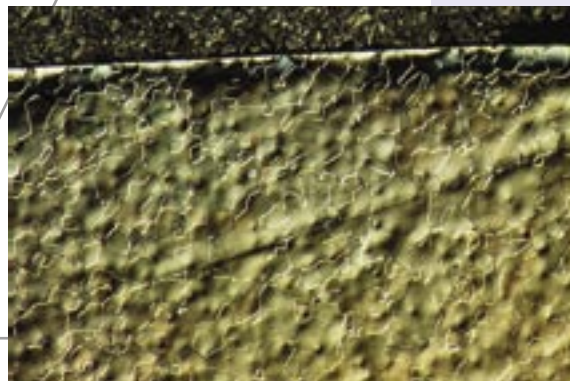


图2

DIC, 50 x

解决方案：
使用钛专用切割轮。采用化学机械抛光法。采用电解抛光法。

钛的生产与应用

钛的生产分三个步骤：

1. 第一步为海绵钛的生产，包括金红石（ TiO_2 ）的氯化处理。氯气和焦炭与金红石混合并反应，形成四氯化钛。通过蒸馏净化后，用镁还原为海绵钛和氯化镁。

2. 然后，海绵钛被粉碎成颗粒状粉末，在真空电弧还原炉中与钒、铝、钼、锡和锆等废金属料和/或合金金属混合后生产出钛锭。

3. 这些钛锭经过头熔后成为二熔中的自耗电极。这一工艺被称为“二次自耗电极真空熔炼法”。如需获得极高纯度、洁净度和同质性的钛，还可进行三熔。

在第一步工序中，可将15公吨的圆柱形铸锭或10公吨的正方形铸锭热轧成普通成品，如小型坯锭、板坯、棒材和板材。由于铸锭的内在显微组织结构较为粗大，所以对裂缝较为敏感，在热轧作业中应对温度和工艺严格控制。

钛制品包括用于航空航天的锻压件以及板坯、棒材及其他可进一步加工成棒材、线材、板材的原料。图3所示为滚轧钛条上的一个缺陷，轧制时灰色氧化物被轧入钛条表面内。



图3：轧入钛条表面的灰色氧化物

第二步工序可将轧制品制成各种零件，该工序由模锻、挤压、热成型和冷成型等各种制造工艺组成。钛的热成型不仅是一个成形过程，还是一种产生和控制显微组织结构的方法。钛的高强度/低密度使其成为航空航天工业中一种非常重要的材料。钛在燃气涡轮发动机中的主要应用包括：压缩机环、压缩机盘、隔离壳体、隔离管道和隔离罩。建造飞机机身构架时，钛合金主要用来生产起落架部件、发动机架以及外机身的控制装置部件、外机身板和紧固件。钛金属极高的耐腐蚀性和生物适应性使之成为化工、医药和食品行业以及海洋研究与开发领域的理想材料。



图5：骨板和螺钉，通过电化学氧化来进行彩色编号。颜色不同是因为氧化物厚度不同造成的



图6：带CaP涂层的髋关节

钛金属的钝态氧化膜使其对盐溶液、硝酸溶液、海水、体液、水果和蔬菜汁等具有较高的耐腐蚀性。典型产品包括反应釜、热交换器、阀门、泵以及植入物、人造骨、人造心脏泵和人工心瓣膜部件等假肢器官装置。这些产品中使用最多的合金是Ti-6Al-4V。轻便加上美观的设计使钛成为珠宝、高尔夫球棒、眼镜、自行车和手表等高档消费品的首选材料。钛还可用于建筑物的外观装饰（图4）。

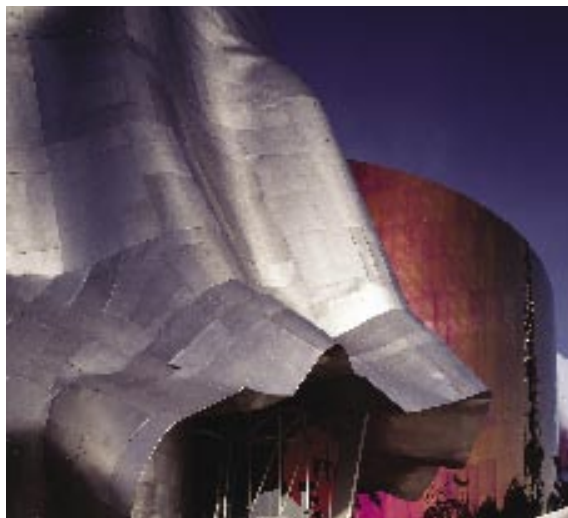


图4：西雅图音乐体验馆（Experience Music Project）入口



钛制备中面临的难题

表1

制备方法



钛金属塑性高，切割、研磨和抛光难度较大，这是对钛金属进行显微观察的金相制备面临的主要难题。以下推荐的方案给出了克服钛金属此难题的具体建议。

钛及钛合金制备推荐方案

切割：由于钛金属塑性高，机加工或切割时会产生长条形切屑，显著降低了普通氧化铝切割轮的金相切割效率。钛金属极易发生热损伤（见图1），因此司特尔针对钛金属切割开发了碳化硅切割砂轮（90EXO和40TRE）。

切割钛时会产生一种特殊气味的烟，进行大块或大量切割时尤为明显。在这种情况下，建议在切割机上接装排烟装置。



镶样：初级生产控制实验室主要检验钛锭、钛坯和板坯，大型钛试样金相处理时不镶样。对于线材或紧固件等需要镶样的小型零件，建议采用酚醛树脂（Multi-Fast）热压镶样法或慢干环氧树脂（EpoFix）冷镶法。

研磨与抛光：钛的极高塑性使其非常容易产生机械变形和划痕，因此必须采用化学机械抛光法。表1中介绍了已久经试验的三步式自动研磨抛光方法，可获得具有优异再现性的试样。第一步是使用碳化硅砂纸进行平面研磨。砂纸粒度取决于制备试样的表面粗糙度和试样尺寸，可选择180、220或320三种粒度。处理 α/β 或 β 合金等高硬度钛金属时，用MD-Piano 120或220进行平面研磨效率更高，制备大量大型未镶试样时效果尤为明显。但是，纯度和柔软度更高的钛金属和已镶试样必须用碳化硅砂纸研磨。平面研磨完成后，应在MD-Largo或MDPlan等坚硬表面上进行一次精磨。精磨时可采用9微米金刚砂悬浮液或DiaPro Allegro/Largo或Diapro Plan。

步骤	PG	FG 1
表面	#320碳化硅砂纸	MD-Largo
悬浮液		DiaPro Allegro/Largo
润滑剂	水	
每分钟转数	300	150
力[牛]	每个试样25	每个试样30
时间	根据需要	5分钟

步骤	OP
表面	MD-Chem
悬浮液	OP-S*
每分钟转数	150
力[牛]	每个试样35
时间	5-10分钟**

注释：
* 将90毫升 OP-S与10毫升 H₂O₂ (30%)混合。
** 抛光时间取决于试样面积。
特大试样的抛光时间需比小型试样长。
注：用OP-S制备的最后10秒钟，需用水冲洗旋转抛光布，可达到清洁试样、试样座和抛光布的目的。

最后第三步是用胶态氧化硅（OP-S）和过氧化氢（30%）的混合物进行化学机械抛光。浓度在10%至30%之间不等。与其他某些胶态氧化硅不同的是，OP-S无需转化为凝胶状稠度，专为适应各种化学添加剂而开发，因此非常适于钛金属的抛光。化学机械抛光过程中过氧化氢与钛金属的反应产物随着氧化硅悬浮液不断地从试样表面去除，避免了表面的机械变形。一些相关参考资料还提到可使用硝酸和氢氟酸混合物对钛进行化学机械抛光。这些试剂虽然可加快抛光速度，但由于它们的腐蚀性高于过氧化氢，用于抛光时必须采取正确的预防措施，故司特尔不推荐使用这些试剂。用过氧化氢作业时，建议戴橡胶手套。





图7: 用3μm金刚砂抛光后的钛金属, 未能消除变形与划痕。

如果不采用这种化学机械抛光法, 钛试样外观会出现严重划痕, 仅用金刚砂抛光几乎不可能达到良好的抛光效果。与其他试样通常使用越来越细的金刚砂抛光不同, 金刚砂对钛试样的抛光实际上会产生连续的机械变形, 在试样表面留下划痕和脱尾效应(见图7)。变形层一旦产生, 即使采用胶态氧化硅和过氧化氢混合物也很难去除。因此, 应避免使用金刚砂抛光法, 特别是工业纯钛。制备时间取决于试样面积与合金种类。试样越大、钛纯度越高, 最终氧化物抛光步骤的制备时间就越长, 最长可达10分钟。经过正确抛光、未产生蚀刻的钛表面用光学显微镜观察时呈白色, 抛光处理必须持续到钛表面达到这一状态为止。钛金属及其合金的制备工艺决定了钛金属及其合金试样具有很高的清洁度, 这就意味着, 抛光后试样表面的小黑点是研磨变形的遗留物, 而不是钛金属结构的夹杂物或内含成分。

制备方法

研磨

步骤		PG 	FG 1 	FG 2 
	表面	#320碳化硅砂纸	#800碳化硅砂纸	#1200碳化硅砂纸
	润滑剂	水	水	水
	每分钟转数	300	300	300
	力[牛]	用手	用手	用手
	时间	根据需要	60秒	60秒

电解抛光

设备:	LectroPol-5
电解液:	A3
掩模尺寸:	1 cm ²
温度:	室温 18-20°C
流速:	10-15
电压:	35-45 V
时间:	20-30秒

表2

这一人为缺陷需要进一步通过化学机械抛光加以去除。表面一旦经过充分抛光后, 无需蚀刻即可在偏振光下看到表面结构。(见图8。)表1所示为钛金属及钛合金的通用自动制备方法, 制备试样为6个固定在试样座中30毫米直径的未镶试样。请注意, 抛光时间会随着钛纯度和试样表面积的不同而有所变化。注: 用胶态氧化硅(OP-S)抛光前, 一定要用水将抛光布浸湿。为了清洁试样, 在机器停机前10到15秒时必须用水冲洗旋转抛光布。水可将试样、试样座和抛光布上的OP-S冲掉。然后将单个试样放在自来水下逐个清洗, 并用乙醇和强气流进行干燥处理。如果清洗后, 试样表面仍可看到OP-S残留物, 说明清洗不充分, 须再次清洗。

这一人为缺陷需要进一步通过化学机械抛光加以去除。表面一旦经过充分抛光后, 无需蚀刻即可在偏振光下看到表面结构。(见图8。)表1所示为钛金属及钛合金的通用自动制备方法, 制备试样为6个固定在试样座中30毫米直径的未镶试样。请注意, 抛光时间会随着钛纯度和试样表面积的不同而有所变化。注: 用胶态氧化硅(OP-S)抛光前, 一定要用水将抛光布浸湿。为了清洁试样, 在机器停机前10到15秒时必须用水冲洗旋转抛光布。水可将试样、试样座和抛光布上的OP-S冲掉。然后将单个试样放在自来水下逐个清洗, 并用乙醇和强气流进行干燥处理。如果清洗后, 试样表面仍可看到OP-S残留物, 说明清洗不充分, 须再次清洗。



图8: 棒材断面, 工业纯钛, 电解抛光, 100×, 偏振光。

蚀刻与分析

如上所述，经过良好抛光的钛试样表面无需蚀刻即可用偏振光观察。对这种光照并非总是有明确的照度要求，但最好进行一次全面检查以确认抛光是否充分。

钛最常用的化学蚀刻剂是Kroll试剂：100毫升水1-3毫升氢氟酸2-6毫升硝酸浓度会随着合金种类的不同而有所变化，且可单独调整。颜色为b相暗褐色。用Weck试剂可对钛进行着色腐蚀：100毫升水5克氯化氢铵

冶金学与显微结构

温度达到882°C时，钛从低温密排六方晶系（a）转变为体心立方系（b）。这一相变使合金具有了a、b显微结构或a/b混合型显微结构以及通过热处理和形变热处理使相的范围扩大的可能性，如两相可转变为马氏体相。因此，可以从较少的合金成分中获得许多优异的性能。为获得设计需要的显微结构和性能，必须确保过程的严格控制。综上所述，金相分析意义重大，可确保产品具有正确的显微结构，而显微结构反过来又可反映出过程控制的合理程度。在钛生产过程中，热成型、热处理、显微结构以及物理性能之间具有非常错综复杂的关系。以下仅介绍几种最常见的钛的显微结构。



图9：
工业纯钛的晶粒结构，偏振光，100 x

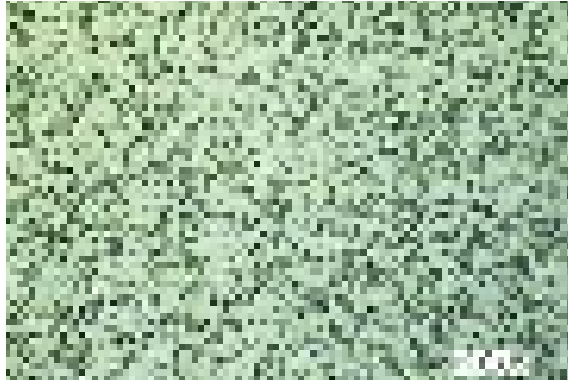


图10：
轧制a-b Ti-6Al-4V的结构，Ti-6Al-4V, 400 x

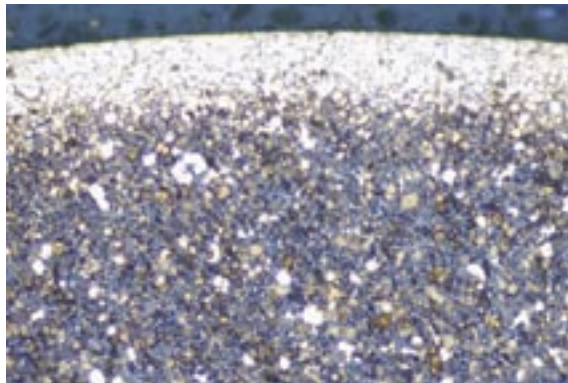


图11：
 α - β Ti-6Al-4V a-b Ti-6Al-4V，具有白色脆性“a-case”表面层，50 x

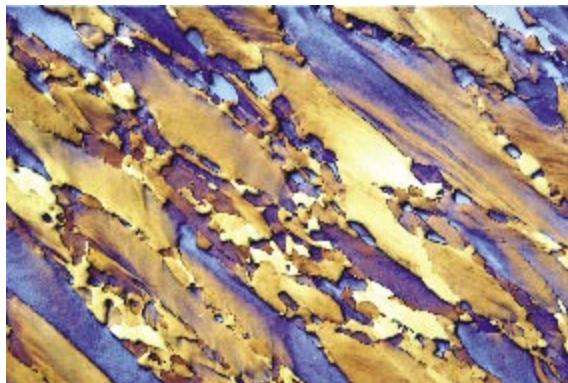


图12：
 β Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr，回火色，50 x

工业钛和钛合金可分为四类：工业纯钛；a合金和近a合金，如Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo；a-b合金，其中Ti-6Al-4V最为人熟知；以及钒、铬和铝含量较高的b合金。图9显示了一个工业纯钛部件的晶粒结构，该部件弯曲后已发生机械变形。可以看到由于机械变形而形成的孪晶。

图10显示了退火后的一个整形外科植入物的轧制a-b Ti-6Al-4V，蚀刻剂为Kroll试剂。图11显示了a-b Ti-6Al-4V，具有白色脆性“a-case”表面层，蚀刻剂为Weck试剂。尽管热成型工艺在受控大气环境中进行，但钛可以在较低温时吸收氧，因而产生了表面硬化区“a-case”。该表面层脆性很高，只能通过机械方式去除。（注：用Kroll蚀刻剂a-case不会显现出来，用二氟化合物则可以。）



司特尔(上海)国际贸易有限公司
上海市南京西路580号南证大厦
2705室, 200041
电话 +86 (21) 5228 8811
传真 +86 (21) 5228 8821
struers.cn@struers.dk

Struers A/S

Pederstrupvej 84
DK-2750 Ballerup, Denmark
Phone +45 44 600 800
Fax +45 44 600 801
struers@struers.dk

FRANCE

Struers S.A.S.
370, rue du Marché Rollay
F- 94507 Champigny
sur Marne Cedex
Téléphone +33 1 5509 1430
Télécopie +33 1 5509 1449
struers@struers.fr

THE NETHERLANDS

Struers GmbH Nederland
Electraweg 5
NL-3144 CB Maassluis
Tel. +31 (0) 10 599 72 09
Fax +31 (0) 10 599 72 01
glen.van.vugt@struers.de

BELGIQUE

Struers S.A.S.
370, rue du Marché Rollay
F- 94507 Champigny
sur Marne Cedex
Téléphone +33 1 5509 1430
Télécopie +33 1 5509 1449
struers@struers.fr

UNITED KINGDOM

Struers Ltd.
Erskine Ferry Road,
Old Kilpatrick
Glasgow, G60 5EU
Phone +44 1389 877 222
Fax +44 1389 877 600
info@struers.co.uk

USA and CANADA

Struers Inc.
24766 Detroit Road
Westlake, OH 44145-1598
Phone +1 440 871 0071
Fax +1 440 871 8188
info@struers.com

JAPAN

Marumoto Struers K.K.
Takara 3rd Building
18-6, Higashi Ueno 1-chome
Taito-ku, Tokyo 110-0015,
Phone +81 3 5688 2914
Fax +81 3 5688 2927
struers@struers.co.jp

SINGAPORE

Struers A/S
10 Eunos Road 8,
#12-06 North Lobby
Singapore Post Centre
Singapore 408600
Phone +65 6299 2268
Fax +65 6299 2661
struers.sg@struers.dk

图12显示了Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr合金板纵断面的b结构。优越的机械性能使该种合金广泛应用于航空航天领域。蚀刻剂：热着色。

结语

钛金属塑性好、重量轻、强度高，具有优异的耐腐蚀性和生物适应性。其高塑性要求采用特定的金相制备方法、专用切割砂轮，以及过氧化氢和胶态氧化硅混合物进行化学机械抛光。该抛光方法配合自动设备使用，可保持极好的再现性。

应用说明

钛的金相制备

Bill Taylor, Struers Ltd, 格拉斯哥
Elisabeth Weidmann, Struers A/S, 哥本哈根

致谢辞:

特此感谢德国Fa.Aesculap, Tuttlingen提供钛金属相关资料并允许我们复制图5和图11。感谢美国俄勒冈奥尔巴尼Wah Chang North提供试样材料，感谢美国俄勒冈奥尔巴尼研究中心的Paul Danielson先生提供首页的彩色显微照片和图12。另外，感谢丹麦Aabyhøj Lindberg公司允许我们复制Air Titanium型号的眼镜图片，感谢美国西雅图音乐体验馆（Experience Music Project）允许我们复制图4。

参考书目:

Metals Handbook, Desk edition, ASM, 1984



图示为钛制眼镜架。由于钛金属具有强度高、塑性高的特性，此类眼镜架已无需使用螺钉和焊料。