

# 射频等离子体制备增材制造用球形钛钽合金粉末

应真鸿<sup>1,2</sup>, 谭冲<sup>2</sup>, 施麒<sup>2</sup>, 李贵发<sup>1</sup>, 郑海忠<sup>1</sup>, 刘辛<sup>2\*</sup>

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063; 2. 广东省科学院材料与加工研究所, 广东 广州 510650)

**摘 要:** 采用射频等离子体球化技术对氢化破碎不规则形貌的钛钽合金粉末进行球化处理, 研究了送粉速率、载气流量和鞘气中氦气流量等工艺参数对钛钽合金粉末球化率、粉体性能和显微结构的影响, 并开展了球化后钛钽合金粉末选区激光熔化成形适用性评价。结果表明: 经过射频等离子体球化处理后, 粉末截面组织由板条状  $\alpha'$ -Ti 和胞状  $\beta$ -Ti 组成, 球化率在 98% 以上, 粒度分布变宽, 平均粒径由球化前 21.41  $\mu\text{m}$  增大至 32.3  $\mu\text{m}$ 。粉末球化率受送粉速率、载气流量和鞘气中氦气流量等因素影响, 当送粉速率为 35 g/min, 载气流量为 5.5 L/min, 鞘气中氦气流量为 40 L/min, 球化效果最好。与原料粉末相比, 球化后粉末的霍尔流速 (50 g 计) 为 6.27 s, 松装密度由 1.38 g/cm<sup>3</sup> 提高至 3.11 g/cm<sup>3</sup>, 振实密度由 2.54 g/cm<sup>3</sup> 提高至 3.48 g/cm<sup>3</sup>。此外, 球化后的钛钽合金粉末具有良好的选区激光熔化适用性, 成形后制件致密度大于 99%, 微观组织为针状  $\alpha'$ -Ti 和胞状  $\beta$ -Ti, 钛、钽元素分布均匀, 无未熔融的钽颗粒, 显微硬度 (HV) 达到 725。

**关键词:** 钛钽合金粉末; 射频等离子体球化; 粉体特性; 选区激光熔化; 显微结构

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)03-0064-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.010

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音  
聊科研  
与作者互动

## Preparation of spherical titanium-tantalum alloy powder for additive manufacturing by radio frequency plasma

Ying Zhenhong<sup>1,2</sup>, Tan Chong<sup>2</sup>, Shi Qi<sup>2</sup>, Li Guifa<sup>1</sup>, Zheng Haizhong<sup>1</sup>, Liu Xin<sup>2\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China;

2. Institute of Materials and Processing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, Guangdong, China)

**Abstract:** The titanium-tantalum alloy powder prepared by hydrogen decrepitation process with irregular morphology was spheroidized by radio frequency (RF) plasma. The effects of feeding rate, carrier gas flow rate and sheath gas (He) flow rate on the spheroidization efficiency, powder characteristics and microstructure were studied. The selective laser melting (SLM) process of the spherical titanium-tantalum alloy powder was also explored. The results show that the cross-sectional microstructure of the powder is lamellar  $\alpha'$ -Ti and cellular  $\beta$ -Ti after spheroidization, with the spheroidization efficiency over 98%. The particle size distribution becomes wider and the average particle size increases from 21.41  $\mu\text{m}$  to 32.30  $\mu\text{m}$ . The spheroidization efficiency is influenced by the feeding rate, carrier gas flow rate,

收稿日期: 2021-04-07

基金项目: 国家外国专家项目 (G20200130024); 广东省重点领域研发计划 (2018B0909040004-5); 广州市重点领域研发计划 (202007020008); 广州市对外科技合作 (201907010030)。

作者简介: 应真鸿 (1996—), 男, 汉, 江西南昌人, 硕士研究生, 主要从事金属粉体制备及其近净成形制造研究, E-mail: 804270370@qq.com; \* 通讯作者: 刘辛, 男, 汉, 教授级高级工程师, 主要从事金属粉体制备及其近净成形制造研究。E-mail: liuxin@gimp.gd.cn。

sheath gas (He) flow rate. The best spheroidization efficiency can be obtained at 35 g/min of feeding rate, 5.5 L/min of carrier gas flow rate and 40 L/min of sheath gas (He) flow rate, respectively. Compared with the raw powder, the hall velocity of the spherical titanium-tantalum alloy powder reaches 6.27 s/50 g, with the apparent density and tap density increased from 1.38 g/cm<sup>3</sup> to 3.11 g/cm<sup>3</sup>, 2.54 g/cm<sup>3</sup> to 3.48 g/cm<sup>3</sup>, respectively. The spherical titanium-tantalum alloy powder is compatible with the selective laser melting process. The relative density of the formed parts is over 99%, with the microstructure of acicular  $\alpha$ -Ti and cellular  $\beta$ -Ti. No unmelted tantalum particles can be found in the samples and the vickers hardness of the samples reaches 725 HV.

**Key words:** titanium-tantalum alloy powder, RF plasma spheroidization, powder characteristics, selected laser melting, microstructure

## 0 引言

传统生物医用植入材料,如钴铬合金、钛及钛合金等,已经在医学领域广泛应用多年<sup>[1]</sup>,然而,有毒金属离子释放以及弹性模量不匹配导致的“应力屏蔽”<sup>[2]</sup>等问题,限制了其进一步应用。钛钽合金作为一种新型的钛合金,具有低模量、高比强度、优异的生物相容性、耐磨损性、耐腐蚀性等优点,是极具应用前景的生物医用植入体材料<sup>[3-5]</sup>。

随着精准医疗理念的普及,临床应用对医疗生物植入体提出了定制化、个体化的需求。由于钛钽合金具有熔点高、“易粘刀”等特性<sup>[6-7]</sup>,采用传统加工方式加工困难。以选区激光熔化 (Selective Laser Melting, SLM) 为代表的增材制造技术具有的高能激光束能产生极高的温度梯度和冷却速率,同时通过逐层添加可产生精细的微观结构,改善机械性能,适合于熔点高、难加工、结构复杂、尺寸精度要求高的生物植入体的加工成形<sup>[8]</sup>。目前选区激光熔化钛钽合金的原料粉末主要由不规则形貌的钽粉和球形钛粉混合制得<sup>[9]</sup>,由于钛和钽的密度相差较大,粉末混合不均,选区激光熔化成形的制件存在致密度低、组织不均匀、成分偏析等问题<sup>[10]</sup>。因此亟需制备出一种成分均匀、球形度高、适合增材制造用的钛钽预合金粉末。

目前球形钛钽合金粉末的制备仅有等离子体旋转电极雾化法有报道<sup>[11-12]</sup>,但是该方法细粉收得率低,难以满足选区激光熔化对粉末粒度的要求。射频等离子体球化法是利用高温的等离子体熔化非球形粉末,熔融的粉末颗粒在表面张力和鞘气的极冷作用下缩聚成球形,在极短的时间内骤冷凝固,从而形成球形粉末。射频等离子体球化法具有温度高(约 10<sup>4</sup>K)、熔融和冷却速度快、粒度可控和无电极污染等优点<sup>[13-14]</sup>,在制备难熔金属、碳化物、氧化物、氮化物等球形粉末方面具有明显优势<sup>[15-16]</sup>。目前国

内外利用射频等离子体技术成功制备了球形钽粉、钨粉、钼粉等单质粉末<sup>[17]</sup>,而利用射频等离子体制备球形钛钽合金粉末并应用于 3D 打印的研究却鲜有报道。

笔者采用射频等离子体球化法来制备球形钛钽合金粉末,研究了送粉速率、载气流量等球化工艺参数对粉末球化率及粉体性能的影响,并开展球形钛钽合金粉末选区激光熔化成形性研究,为临床生物医疗植入体的应用提供参考依据。

## 1 试验

### 1.1 原料

本试验原料采用宁夏北鼎新材料产业有限公司真空悬浮熔炼的钛钽合金锭,并由湖南泓承有限公司进行氢化破碎处理。原料粉末平均粒径为 21.41  $\mu\text{m}$ ,具体化学成分如表 1 所示。

表 1 原料钛钽合金粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of raw titanium-tantalum alloy powder %

Ti	Ta	H	O	C
Bal.	28.24	2.84	0.85	0.024

### 1.2 射频等离子体球化

试验采用 Tekna-40 kW 加拿大射频等离子体设备对氢化破碎的钛钽合金粉末进行球化处理,然后采用高真空烧结炉在 700  $^{\circ}\text{C}$  下脱氢处理。试验采用惰性气体氩气作为中心气,同时加入了氮气以提高等离子体热导率。采用氩气作为载气将原料粉末经由探针送入等离子体高温区,利用高温的等离子体熔化不规则形貌的钛钽合金粉末,熔融的粉末颗粒在表面张力和鞘气的极冷共同作用下缩聚成球形,在极短的时间内骤冷凝固,形成球形粉末。具体试验参数见表 2。

表2 射频等离子体球化工艺参数  
Table 2 Experimental parameters for RF plasma spheroidization

功率/kW	鞘气流量1(Ar)/(L·min <sup>-1</sup> )	鞘气流量2(He)/(L·min <sup>-1</sup> )	载气流量(Ar)/(L·min <sup>-1</sup> )	送粉速率/(g·min <sup>-1</sup> )
20~40	30~50	20~40	3~7	28~42

### 1.3 选区激光熔化成形

试验采用 EOS M100 设备成形钛钽合金试样,成形基板采用 TC4 基板,工作气氛为高纯氩气,预热温度约 100 ℃,铺粉层厚 30 μm,扫描间距 60 μm,层间夹角 67°。球形钛钽合金粉末选区激光熔化的

成形工艺参数如表3所示,选区激光熔化成形工艺参数可以通过激光能量密度  $E$  来定性衡量,其定义如下:

$$E=P/(v \cdot h \cdot t)$$

其中,  $P$  为激光功率, W;  $v$  为扫描速度, mm/s;  $h$  为扫描间距, mm;  $t$  为铺粉厚度, mm。

表3 选区激光熔化成形参数  
Table 3 SLM process parameters used for this study

编号	激光功率/W	扫描速度/(mm·s <sup>-1</sup> )	层厚/μm	扫描间距/μm	激光能量密度/(J·mm <sup>-3</sup> )
1	80	400	30	60	111.11
2	120	400	30	60	166.66
3	160	400	30	60	222.22
4	80	500	30	60	88.88
5	120	500	30	60	133.33
6	160	500	30	60	177.78
7	80	600	30	60	74.00
8	120	600	30	60	111.11
9	160	600	30	60	148.15

### 1.4 性能测试

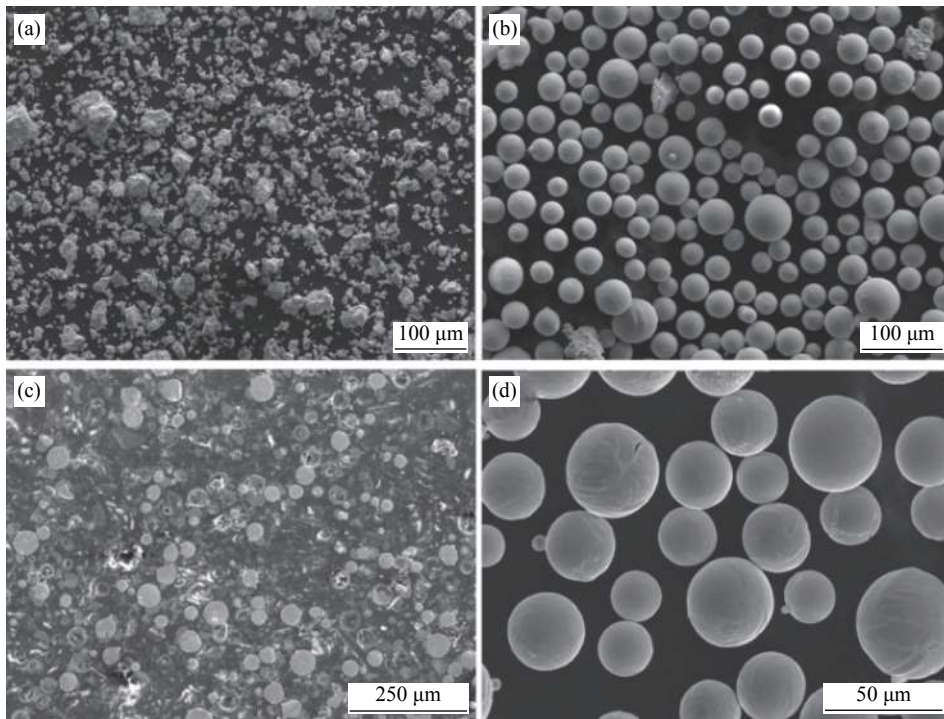
采用化学分析 ON-3000 型氧氮测定仪检测球化粉末及打印试样的化学成分。采用 Archimedes 排水法测定选区激光熔化成形钛钽试样的密度,其中钛钽合金打印试样理论密度根据试样化学成分分析结果确定。利用 BT-100/300 型粉体密度测量仪、BT-200 型霍尔流速计、马尔文 Mastersizer3000 测量型激光粒度分析仪分别测定粉末的松装密度、振实密度、流动性能及其粒度分布。使用 JEOL JXA-8100 型扫描电子显微镜,观察粉末表面形貌、SLM 成形试样表面形貌。采用 Rigaku D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪分析粉末和打印试样的物相。采用 Zwick-Roell Zhu 硬度测试仪测试试样的维氏硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钛钽合金粉末球化前后粉末特性

射频等离子体球化处理前后钛钽合金粉末的形貌如图 1a、b 所示,球化前粉末为不规则形貌,球化

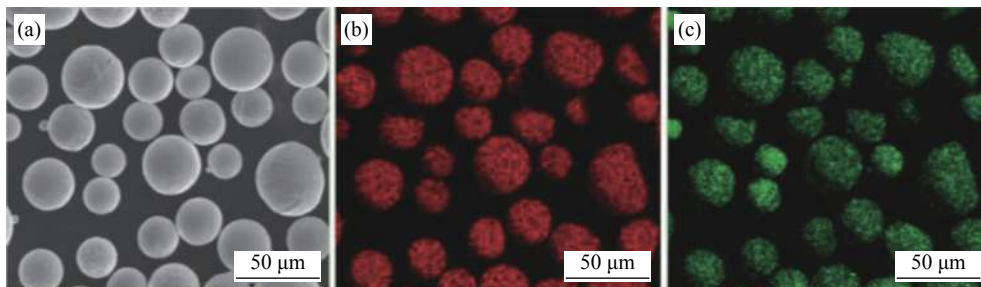
后粉末基本呈现为球形、表面光滑、无卫星粉粘附,球化率达 98% 以上。由球化后粉末截面形貌(图 1c)可以看出球化后的粉末内部致密,无空心缺陷。由图 1d 可以看出,在少数粉末表面出现了微裂纹,这是因为在等离子体高温的球化过程中,发生了脱氢反应,气体从颗粒内部释放,致使粉末表面开裂。图 2 为钛钽合金粉末的 EDS 能谱图,球化后钛钽合金粉末中钛、钽元素分布均匀,无成分偏析。表 4 为球化后钛钽合金粉末化学成分,球化后粉末中钽含量略微增大,这是由于钽的熔点(2 996 ℃)比钛(1 668 ℃)高,经过等离子体高温区域时烧损较少。球化后粉末氢含量降低了 0.56%,证实了在经过等离子体高温区域时粉末发生脱氢反应。此外,球化后粉末的氧含量降低了 0.05%,说明在惰性气氛保护下射频等离子体对粉末有一定的纯化作用。古忠涛等<sup>[18]</sup>研究了射频感应等离子体球化处理对钛粉化学成分的影响。研究发现,射频等离子体球化可在一定程度上降低钛粉中 C、O、H、N 等气体杂质元素含量,其结果与本试验一致。



(a) 球化前; (b) 球化后; (c) 球化后粉末截面; (d) 球化后粉末开裂缺陷

图 1 钛钽合金粉末球化处理前后形貌

Fig. 1 SEM images of titanium-tantalum alloy powder



(a) 扫描电子显微镜图像; (b) 钛元素分布; (c) 钽元素分布

图 2 粉末 EDS 能谱

Fig. 2 EDS of powders

表 4 球化后钛钽合金粉末化学成分

Table 4 Chemical composition of titanium-tantalum alloy powder after spheroidization %

Ti	Ta	H	O	C
Bal.	29.62	2.28	0.8	0.024

射频等离子体球化前后钛钽合金粉末的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可知, 钛钽合金粉末球化处理前为单一的  $TiH_2$  相, 球化后出现了  $\beta-Ti$ , 这可能是由于在球化的过程中, 原料粉末在经过高温等离子体区域时, 部分粉末脱氢后发生  $\beta$  相转变。同时粉末在等离子高温区域停留时间极短,  $\beta-Ti$  得以

保留。此外, 球化后衍射峰明显宽化, 根据 Scherrer 公式, 可能是球化后粉末晶粒细化导致的。

图 4 所示为钛钽合金粉末球化前后的激光粒度分布。由图 4 可知, 原料粉末粒度范围为  $4 \sim 70 \mu m$ ,  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  和  $D_{90}$  分别为  $7$ 、 $21.41 \mu m$  和  $75 \mu m$ 。经等离子体球化处理后, 球形钽粉  $D_{50}$  增至  $32.3 \mu m$ , 且粒度分布曲线变宽。这是由于钛钽合金粉末在通过等离子体炬过程中, 一些极细的颗粒粉末在等离子体高温区发生气化、蒸发, 然后迅速形成液滴, 在快速飞行过程中, 由于气流、阻力、热泳力等的作用, 小颗粒与表面熔化的较大颗粒相撞熔融, 致使球化后粉末中细颗粒数量减少, 平均粒径增大<sup>[19]</sup>。此外,

细粉在球化过程中发生碰撞团聚,形成大颗粒粉末,也是可能原因之一。

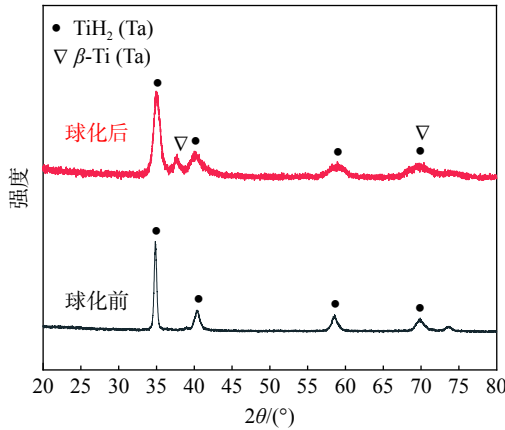


图3 钛钽合金粉末球化前后 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of titanium-tantalum alloy powder before and after spheroidization

对球化前后的钛钽合金粉末的粉末特性进行测试,结果如表5所示。由表5可知,球化处理后的粉末的流动性、松装密度与振实密度都有显著提高。球化后钛钽合金粉末霍尔流速(50 g 计)为 6.27 s,松

装密度由 1.375 g/cm<sup>3</sup> 提高到 3.113 g/cm<sup>3</sup>,振实密度由 2.542 g/cm<sup>3</sup> 提高至 3.478 g/cm<sup>3</sup>,增幅分别为 126.4%、36.8%。原料粉末形貌呈不规则状且存在桥接现象,导致原始粉末流动性差。而经过射频等离子球化后,球形粉末颗粒基本呈圆形,粉末之间的接触面积大大减小,摩擦力大大降低,故而粉体性能有所改善。

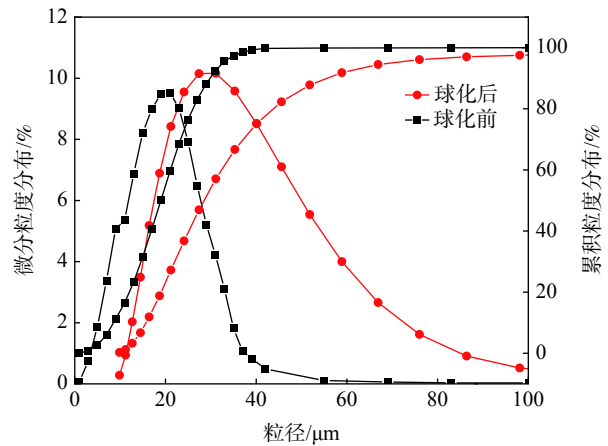


图4 钛钽合金粉末球化前后粒度分布  
Fig. 4 Particle size distribution of titanium-tantalum alloy powder before and after spheroidization

表5 钛钽合金粉末球化前后的粉末特征

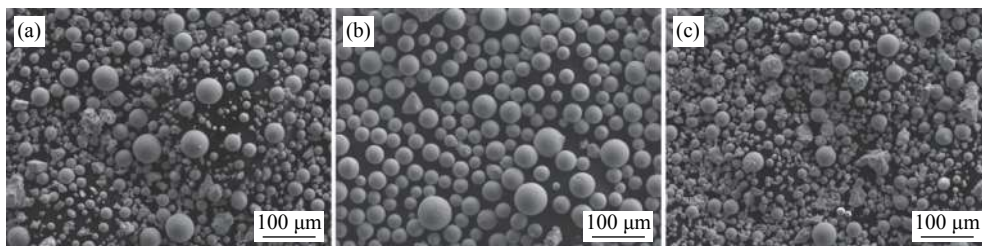
Table 5 Particle characteristics of titanium-tantalum alloy powder before and after spheroidization

粉末	流动性(50 g计)/s	松装密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	氧含量/%
原料粉末		1.375	2.542	0.85
球化粉末	6.27	3.113	3.478	0.8

### 2.2 送粉速率对钛钽合金粉末球化率的影响

送粉速率是决定球化率的关键因素之一,其已在 W、Nb、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 射频等离子体球化试验得到证实<sup>[20]</sup>。不同送粉速率下球化后的钛钽合金粉末的 SEM 形貌如图5所示。由图5可知,当送粉速率

为 28 g/min 时(图5a),球化率约为 80%,当送粉速率为 35 g/min 时(图5b),球化后粉末基本为球形,球化率可达 98% 以上,且具有良好的分散性。当送粉速率为 42 g/min 时,球化率明显下降,大致在 50% 左右。



(a) 28 g/min; (b) 35 g/min; (c) 42 g/min

图5 不同送粉速率下球化钛钽合金粉末的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of titanium-tantalum alloy powder prepared at different powder feeding rates

单个粉末颗粒完全熔化所需热量  $Q$  可表示为<sup>[21]</sup>:

$$Q = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho [C_p (T_m - T_0) + H_m]$$

其中,  $v$  为送粉速率,  $d$  为颗粒粒径,  $\rho$  为理论密度,  $C_p$  为比热,  $T_m$  为熔点,  $T_0$  为室温,  $H_m$  为熔化潜热。而许多个颗粒完全熔化所需热量之和可表示为  $\sum_1^n Q$ , 当等离子体有效热量  $Q_e \geq \sum_1^n Q$  时, 粉末可实现完全全球化。

在其他条件不变, 等离子体功率恒定的情况下, 其有效热量  $Q_e$  值不变。可以看出, 在送粉速率较低时, 单个颗粒完全融化所需要的热量偏低, 而单位时间内进入等离子体区域的粉末又由于速率低而偏少, 那么单个粉末所吸收的热量就会过多, 颗粒发生气化, 在凝固冷却过程中随着等离子体流场运动到球化反应器壁, 且附着在反应器壁上, 使得收粉率不高, 同时小颗粒相互碰撞黏接在一起, 附着在大颗粒表面, 粉末颗粒表面光洁度下降, 球化率随之降低。在送粉速率适中时, 单个粉末颗粒刚好获得完全熔融的热量, 在匀速飞出等离子区域时, 在自身表面张力和气流极冷的作用下, 缩聚成球形颗粒。而当送粉速率过快时, 单个粉末颗粒所需的热量变大, 而单位时间进入等离子区域的粉末偏多, 单个粉末所需热量不够, 粉末未充分熔融就飞出等离子区域, 导致球化率明显下降。

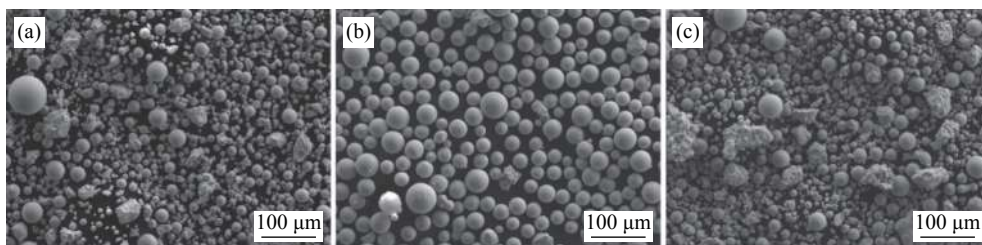
### 2.3 载气流量对钛钽合金粉末球化率及显微结构的影响

载气流量大小直接影响原料粉末进入等离子体高温区的初速度, 进而决定了粉末在等离子体高温区内的运动轨迹、滞留时间和分散状态。图 6 是不

同载气流量下球化后钛钽合金粉末的扫描电子显微镜形貌。由图 6 可知, 粉末的球化率随载气流量的增大先升高后降低。当载气流量为 3 L/min 时, 粉末球化率大约为 50%; 而当载气流量为 5.5 L/min 时, 球化效果明显提升, 球体分散均匀, 球化率在 95% 以上; 当流量为 7 L/min 时, 粉末球化率又降低至 70%。

适当流量的载气能够将不规则原料粉末均匀分散, 以一定的初速度进入等离子体高温区。而当载气流量过小时, 会造成气路的堵塞, 团聚严重, 粉末不能顺畅地通过等离子高温区, 且被送入等离子体焰炬中的粉末颗粒具有较小的初速度, 粉末颗粒在等离子体焰炬中滞留的时间过长, 粉末颗粒吸热过多发生气化, 大大影响粉末的收得率。而当载气流量过大时, 粉末通过等离子高温区的初速度大, 导致粉末在等离子高温区滞留时间短, 粉末不能充分熔融就飞出等离子高温区。同时过大的载气流量会使等离子体焰炬的火焰偏离轴线位置, 轴线位置的粉末颗粒加热受限, 降低了粉末的球化率。

图 7 是两种载气流量下钛钽合金粉末截面的显微结构。由图 7 可知, 球化后粉末主要由板条状  $\alpha'$ -Ti 和胞状  $\beta$ -Ti 构成。在高温球化的过程中, 粉末经过高温等离子区域时, 部分粉末脱氢后发生  $\beta$  相转变, 由于粉末在等离子高温区域停留时间极短, 属于非平衡态凝固过程, 同时粉末中  $\beta$  稳定元素钽含量较多 (28.24%), 冷却后生成  $\alpha''$ -Ti。此外, 随着载气流量增加至 7.0 L/min, 晶粒明显发生细化。这是因为当载气流量增大时, 粉末在等离子高温区域停留时间较短, 粉末熔融不充分, 同时冷却速率较快, 较高的过冷速度使形核速率增加, 晶粒发生细化。



(a) 3.0 L/min; (b) 5.5 L/min; (c) 7.0 L/min

图 6 不同载气流量下球化钛钽合金粉末的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of titanium-tantalum alloy powder prepared at different carrier gas flow rates

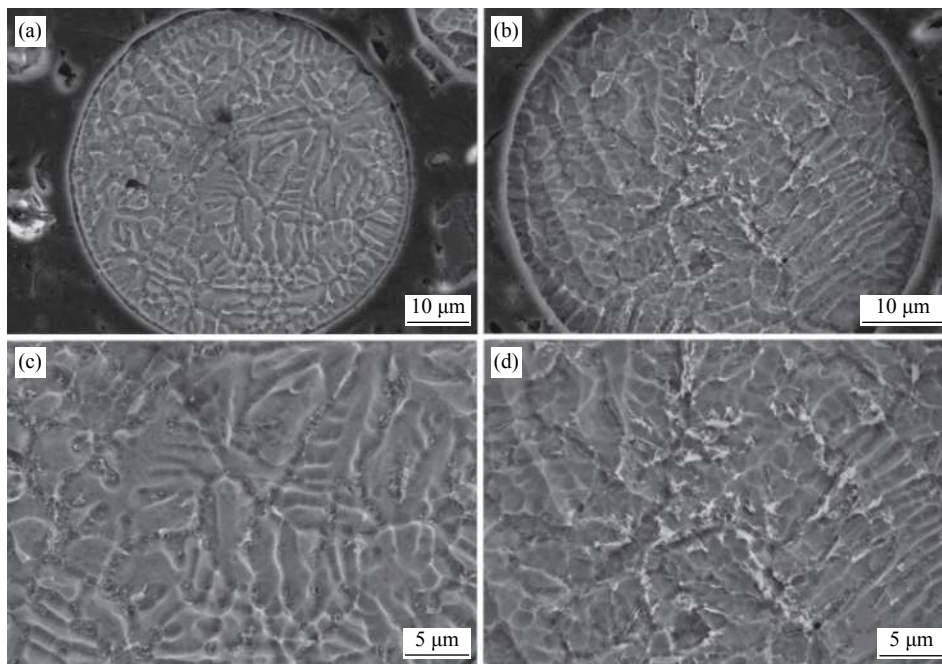
### 2.4 鞘气中氦气流量对钛钽合金粉末球化率的影响

图 8 是在鞘气中三种不同氦气流量条件下, 球

化钛钽合金粉末形貌。由图 8 可知, 未加入氦气时, 球化效果较差, 球化率在 40% 左右, 且大部分为细

颗粒,当氦气浓度为 20 L/min 时,球化率有所提高在 60% 左右,当氦气浓度为 40 L/min,球化效果明显改善,球化率显著增高,基本在 98% 以上,这是因为在其他工艺参数一定时,等离子体气氛中氦气的加入可增大等离子体的热导率,同时,随着氦气含量

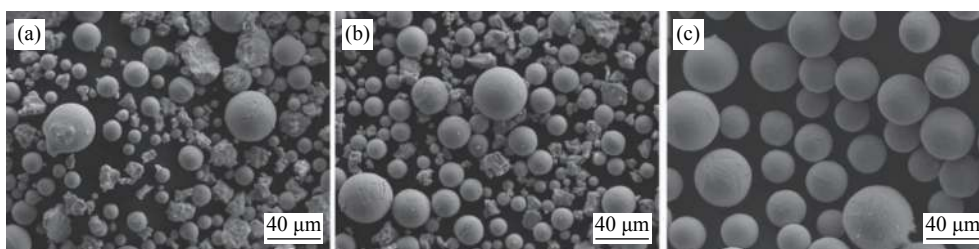
的逐渐增加,等离子体焰炬的火焰半径略有增加,等离子体温度分布区域有明显的扩散效果,利于等离子体与粉末间热能的传递,不规则粉末在等离子体中吸热、熔融、球化充分,故球化率高,流动性等粉体特性也较佳。



(a) 3.0 L/min; (b) 7.0 L/min; (c) 为 (a) 的局部区域放大; (d) 为 (b) 的局部区域放大

图 7 不同载气流量下球化钛钽合金粉末的截面组织

Fig. 7 Cross-section microstructure of titanium-tantalum alloy powder prepared at different carrier gas flow rates



(a) 0 L/min; (b) 20 L/min; (c) 40 L/min

图 8 不同氦气流量下球化钛钽合金粉末的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM images of titanium-tantalum alloy powder prepared at different sheath gas (He) flow rates

### 2.5 球形钛钽合金粉末的选区激光熔化及其适用性评价

选区激光熔化钛钽合金试样致密度随激光能量密度的变化如图 9 所示。随激光能量密度的增大,试样致密度而先增加后减小,在激光能量密度为 177.78 J/mm<sup>3</sup> 时致密度最高,达到了 99.97%,试样内部未发现孔洞存在。在激光能量密度为 88 J/mm<sup>3</sup> 时,试样致密度仅为 93.25%,存在少量孔隙。随着

激光能量密度增加,熔池中心区域的温度升高,熔池液相向四周铺展充分,重熔区域增加,气孔和球化现象减弱<sup>[22]</sup>,成形试样致密度较高。随着激光能量密度进一步增加至 222.22 J/mm<sup>3</sup> 时,试样致密度有所下降,这是因为当熔池输入能量过高时,发生飞溅,球化现象加剧,气孔增加。

选区激光熔化试样的 XRD 谱如图 10 所示,可以看到脱氢后的钛钽合金粉末主要 α'-Ti 和 β-Ti 构

成, 选区激光熔化成形后, 样品成分基本没有变化。在打印过程中,  $\alpha''$ 相在高温熔池转变成  $\beta$  相, 然后在快速冷却后生成  $\alpha''$ 相。此外, 成形后未发现杂质和氧化峰, 这是由于在高纯氩气保护下成形的。

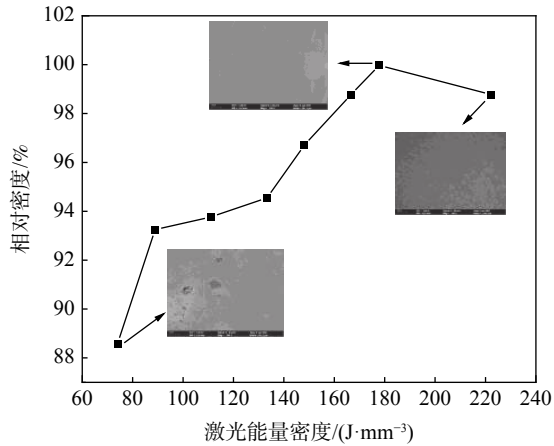


图 9 选区激光熔化制备钛钽合金的密度随激光能量密度的变化曲线

Fig. 9 Relative density of SLM-processed Ti-Ta alloys fabricated by different laser energy densities

在激光能量密度为  $177.78 \text{ J/mm}^3$  下成形的试样的金相组织如图 11a 所示, 从图中可以看出, 熔道

宽度约为  $60 \mu\text{m}$ , 与扫描间距一致, 可以发现左边熔道与右边的熔道呈  $67^\circ$ , 与扫描策略一致。图 11b 为其他文献<sup>[23]</sup>中通过混合一定比例钛粉(25%)和钽粉, 然后通过选区激光熔化成形制件的显微结构, 可以看出其中存在大量未熔化的钽颗粒, 而在本试验中未发现未熔化的钽颗粒, 这表明以合金粉末为原料可以解决元素混合法存在的成分偏析等问题。

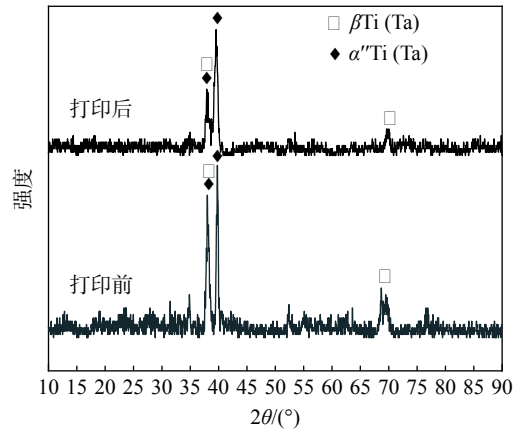
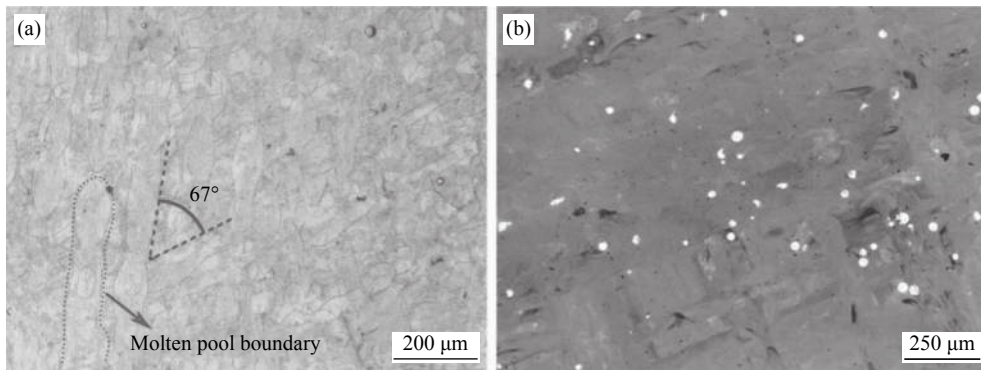


图 10 SLM 打印钛钽合金试样的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of SLM-processed Ti-Ta alloys



(a) 本试验; (b) 其他文献<sup>[23]</sup>

图 11 SLM 打印钛钽合金试样的组织结构

Fig. 11 Microstructure of SLM-processed Ti-Ta alloys

在激光能量密度为  $177.78 \text{ J/mm}^3$  条件下成形的试样上表面扫描电子显微镜形貌如图 12 所示, 从图 12 可以看出, 试样显微组织存在初生  $\beta$  相晶粒, 晶粒大小约为  $40 \mu\text{m}$ , 针状  $\alpha''$ 相在初生  $\beta$  相晶界处形成并向内部生长。此外, 试样中存在纳米尺寸的胞状  $\beta$  相。打印试样 EDS 能谱如图 13 所示, 可以看出元素分布均匀, 无元素偏析。

选区激光熔化钛钽合金试样硬度随激光能量密度的变化曲线如图 14 所示, 可以看出, 试样的硬度随激光能量密度增大先增加后减小, 在激光能量密

度为  $177.78 \text{ J/mm}^3$  时, 硬度 (HV) 最高为 725, 此时的致密度为 99.97%。孔洞对硬度具有重要影响, 试样孔洞随激光能量密度增加而减少, 因此试样显微硬度随激光能量密度增加而增加<sup>[23]</sup>, 当激光能量密度过大 ( $>177.78 \text{ J/mm}^3$ ), 由于球化现象加剧, 样品孔隙增加, 同时出现因热应力过大产生的裂纹, 两者共同作用导致试样硬度下降。对比其它选区激光熔化钛钽合金硬度性能<sup>[11]</sup>, 本研究试样硬度更高可能是因为氧含量较高 ( $8\ 000 \times 10^{-6}$ ) 导致的。

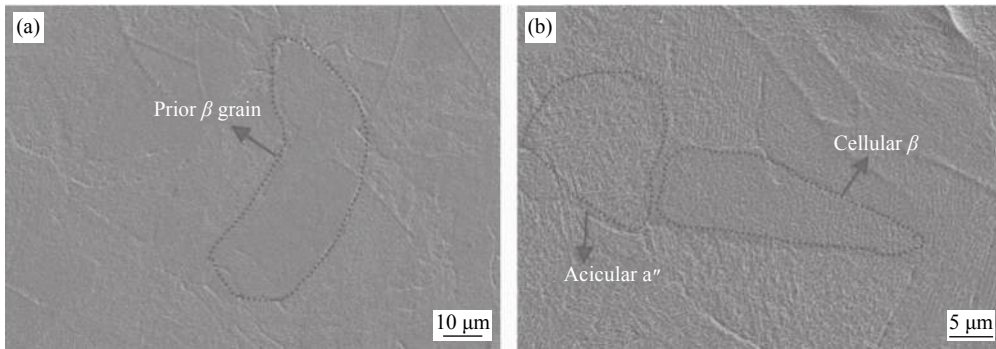
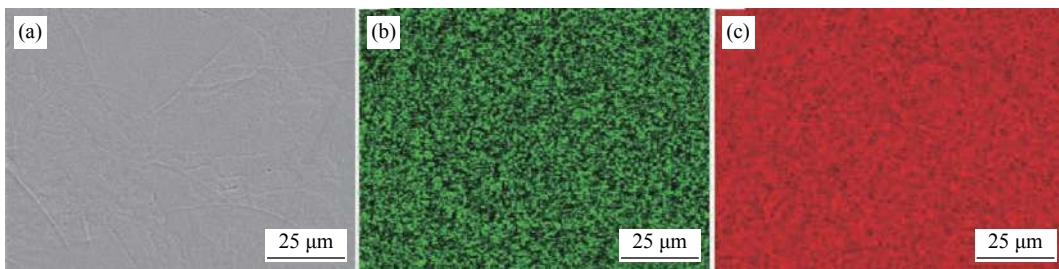


图 12 SLM 打印钛钽合金试样的电子显微镜形貌  
Fig. 12 SEM morphology of SLM-processed Ti-Ta alloys



(a) 扫描电镜图像; (b) 钼元素分布; (c) 钛元素分布

图 13 打印试样表面 EDS 能谱

Fig. 13 EDS of SLM-processed Ti-Ta alloys

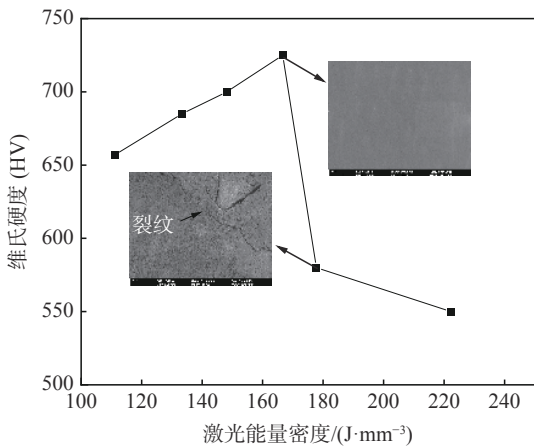


图 14 SLM 成形钛钽合金试样的维氏硬度随激光能量密度变化曲线

Fig. 14 Vickers hardness of SLM processed Ti-Ta alloys fabricated by different laser energy densities

### 3 结论

1) 通过射频等离子体球化法可以制备出致密球形钛钽合金粉末。球化后的粉末形度高、表面光滑、无卫星粉、球化率在 98% 以上。球化后, 粒度分布变宽, 平均粒径增加至 32.3 μm, 球形钛钽合金粉末的霍尔流速 (50 g 计) 为 6.27 s, 松装密度由 1.38 g/cm<sup>3</sup> 提高到 3.11 g/cm<sup>3</sup>, 振实密度由 2.54 g/cm<sup>3</sup> 提高至 3.48 g/cm<sup>3</sup>。球化后粉末出现了 β 相, 粉末截面组织由板条状 α'-Ti 和胞状 β-Ti 组成。

2) 射频等离子体球化钛钽合金粉末具有良好的选区激光熔化成形适用性。SLM 试样致密度 ρ ≥ 99%, 微观组织为针状 α'相和胞状 β 相, 钛、钽元素分布均匀, 无未熔融的钽颗粒, 显微硬度 (HV) 达到了 725。

### 参考文献

[ 1 ] Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2002, 33(3): 477.

[ 2 ] Laheurte P, Prima F, Eberhardt A, et al. Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2010, 3(8): 565-573.

[ 3 ] Xu Lijuan, Xiao S L, Tian J, et al. Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of β-type Ti-15Mo-xNb

- alloys for biomedical applications[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(3): 692–698.
- [4] Taekyung, Lee, Yoon-Uk, *et al.* Microstructure tailoring to enhance strength and ductility in Ti–13Nb–13Zr for biomedical applications[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(11–12): 785–788.
- [5] Pokluda J. Theoretical strength of solids: recent results and applications[J]. *Materials Science*, 2012, 47(5): 492–495.
- [6] Ying L Z, Niinomi M, Akahori T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 371(1/2): 283–290.
- [7] Zhou Y L, Niinomi M, Akahori T, *et al.* Corrosion resistance and biocompatibility of Ti–Ta alloys for biomedical applications[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2005, 398(1–2): 28–36.
- [8] Yang Xuechun, Jiang Wenjun, Cao Ming, *et al.* Organization and mechanical properties of selected laser melting aluminum alloys[J]. *Machine Tools and Hydraulics*, 2021, 49(1): 21–25, 41.  
(杨雪春, 江文俊, 曹铭, 等. 选区激光熔化铝合金的组织 and 力学性能[J]. *机床与液压*, 2021, 49(1): 21–25, 41.)
- [9] Sing, Leong S, Yeong, *et al.* Selective laser melting of titanium alloy with 50 % tantalum: Microstructure and mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics*, 2016, 660(5): 263–265.
- [10] Egba B, Aema C, Jef A, *et al.* Remelt processing and microstructure of selective laser melted Ti25Ta-science direct[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820(6): 363–366.
- [11] Dz A, Ch B, Yan L A, *et al.* Improvement on mechanical properties and corrosion resistance of titanium-tantalum alloys in-situ fabricated via selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 804: 288–298.
- [12] Gou Y J, Chen G, Zhao S Y, *et al.* Titanium-tantalum alloy powder produced by the plasma rotating electrode process (PREP)[J]. *Key Engineering Materials*, 2018, 770: 18–22.
- [13] Bai L, Fan J, Peng H, *et al.* RF plasma synthesis of nickel nanopowders via hydrogen reduction of nickel hydroxide/carbonate[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, 481(1–2): 563–567.
- [14] Kumar R, Cheang P, Khor K A. Radio frequency (RF) suspension plasma sprayed ultra-fine hydroxyapatite (HA)/zirconia composite powders[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(15): 2611–2621.
- [15] A Y Y, A M M H, A T W, *et al.* Effects of feed rate and particle size on the in-flight melting behavior of granulated powders in induction thermal plasmas[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(19): 6622–6627.
- [16] Wang J J, Hao J J, Guo Z M, *et al.* Preparation of spherical tungsten and titanium powders by RF induction plasma processing[J]. *Rare Metals*, 2015, 34(6): 431–435.
- [17] Jiang X L, Boulos M. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(1): 13–17.
- [18] Gu Zhongtao, Ye Gaoying, Jin Yuping. Component analysis of spherical titanium powder prepared by radio frequency induction plasma[J]. *Intense Laser and Particle Beam*, 2012, 24(6): 1409–1413.  
(古忠涛, 叶高英, 金玉萍. 射频感应等离子体制备球形钛粉的成分分析[J]. *强激光与粒子束*, 2012, 24(6): 1409–1413.)
- [19] Hou Y B, Zeng K L, Yue-Guang Y U, *et al.* Plasma spheroidization of tungsten powder[J]. *Nonferrous Metals*, 2008, (1): 41–43.
- [20] Harbec D, Gitzhofer F, Tagnit-Hamou A. Induction plasma synthesis of nanometric spheroidized glass powder for use in cementitious materials[J]. *Powder Technology*, 2011, 214(3): 356–364.
- [21] Zhang Ge, Wang Jianhong, Zhang Hao. Study on spheroidization phenomenon of laser melting in selected areas of metal powder[J]. *Casting Technology*, 2017, 38(2): 262–265.  
(张格, 王建宏, 张浩. 金属粉末选区激光熔化球化现象研究[J]. *铸造技术*, 2017, 38(2): 262–265.)
- [22] Leong S S, Edith W F, Yee Y W. Selective laser melting of titanium alloy with 50 % tantalum: Effect of laser process parameters on part quality[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 77: 120–127.
- [23] Soro N, Attar H, Brodie E, *et al.* Evaluation of the mechanical compatibility of additively manufactured porous Ti–25Ta alloy for load-bearing implant applications[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, 97(3): 326–329.