基于球差校正透射电镜的(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn 近 β 钛合金的表征

梁国弘,邹少兰,刘士新,翟勇,方卉,黄禹琼,靳凤民* (天津大学 化工学院,天津 300350)

摘要: 钛合金具有高强度、低密度、耐高温、良好的抗腐蚀性、优异的超弹性和生物相容 性好等诸多优点,近年来备受科技工作者的关注。球差校正透射电镜(AC-TEM)是分析钛 合金形貌、晶体状态和原子结构的一种重要表征方法。然而作为照明源的透射电镜电子束能 量较高,电解双喷方法制备的(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn 透射试样在透射电镜中易污染。为此以 (Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn 为例,对试样进行等离子清洗,然后进行球差校正透射电镜观察,能够很 好的得到原子结构图像。该实验结果为科研人员深入研究近β钛合金的透射电镜表征工作提 供了全新的研究视角。

关键词:透射电镜;钛合金

Application of AC-TEM in the characterization of near β

(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn alloy

LIANG Guohong, ZOU Shaolan, LIU Shixin, ZHAI Yong, FANG Hui, HUANG Yuqiong,

JIN Fengmin*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Titanium alloys have drawn significant attention from researchers in recent years due to their numerous advantages, including high strength, low density, high-temperature resistance, excellent corrosion resistance, superior superelasticity, and good biocompatibility. Aberration-corrected transmission electron microscopy (AC-TEM) is an essential characterization method for analyzing the morphology, crystal structure, and atomic arrangement of titanium alloys. However, due to the high energy of the AC-TEM electron beam, (Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn transmission samples prepared via electrochemical twin-jet polishing tend to become contaminated during TEM observation. Therefore, taking (Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn as an example, samples were plasma-cleaned prior to aberration-corrected TEM observation, allowing clear atomic structure imaging. This experimental result provides researchers with a new perspective on the TEM characterization of near-beta titanium alloys.

透射电微镜(Transmission electron microscope, TEM)是一种具有高分辨率、高放大倍数的电子光学仪器,其是以极短波长的电子束作为照明源,经由聚光镜系统的电磁透镜将其聚焦成一束近似平行的光线穿透样品,再经成像系统的电磁透镜成像和放大,最后投射到荧光屏上形成所观察的图像。随着球差校正技术的发展,球差校正透射电镜可以在原子尺度内分析材料的晶体结构及电子结构等信息。作为材料表征的重要工具之一,天津大学化工学院于 2023年购置了球差校正透射电镜(日本电子,JEM-ARM300F2 WGP 和 JEM-ARM300F2),球差校正后的空间分辨率为 0.6Å,能在不同尺度对材料的形态、结晶状态以及微观结构进行研究^[1-3],既直观又方便,配合能谱仪、三维重构、电子能量损失谱仪以及原位加热样品杆、原位气氛样品杆、原位液体样品杆和低温样品杆,能够很好地实现原子像的表征分析,广泛应用于化学、材料科学、生命科学以及地质学等许多科学领域^[4-7]。

NiTi 合金作为一种重要的结构金属材料,具有高强度、低密度、耐高温、良好的抗腐 蚀性、优异的超弹性和生物相容性好等诸多优点,近年来备受科技工作者的关注^[8-10]。其被 广泛应用于军事军工领域(比如航空航天、海洋工程)、民用产品领域(比如石油化工、汽 车、民航工业轻量化)、生物医疗器械领域(比如正畸丝、牙种植体、骨钉、人工关节、人 工心脏瓣膜、血管支架等)^[11]。但是,纯镍是具有生物毒性,临床医学表明 Ni 是一种过敏 原,会和人体器官发生反应,在人体内出现过敏反应,所以 Ni 离子释放对生物相容性方面 仍面临巨大挑战^[12]。于是,从生物医学的角度考虑,减少或避免合金化元素对身体的毒性 作用势在必行。研究表明,V、Ni、Co、Al 和 Fe 对人体均有毒性作用^[13-14]。经过大量实验, 科研工作者提出利用具有良好生物相容性的元素取代毒性元素或对人体有毒性反应的元素, 如 Nb, Zr, Ta, Mo 等,研发新型生物医用亚稳β 钛合金^[15-16]。因此,大量的 Ti-Nb 基超弹 钛合金得到了广泛研究^[15-21]。基于此,本工作将以(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn (at.%)合金为模板,利 用球差校正透射电镜(AC-TEM)对选取的材料进行形貌和原子结构表征。

1 实验材料与方法

1.1 仪器与材料

物镜球差校正透射电子显微镜(AC-TEM, JEOL, JEM-ARM300F2WGP, 日本);离子减薄仪(Ion Mill, Fischione, 1010,美国);电解双喷仪(TenuPol-5,丹麦);等离子清洗仪(IBSS, MCA,美国)。高氯酸(5%,阿拉丁有限公司,上海);甲醇(95%,阿拉丁有限公司,上海);HF(50%,阿拉丁有限公司,上海),HNO₃(50%,阿拉丁有限公司,上海)。本实验所使用的钛、锆、钼、锡均为纯金属来制备(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn,纯度分别为

99.995%, 99.95%, 99.95%, 99.99%。

1.2 实验方法

钛合金样品制备:在高纯氩气保护环境下,采用高真空非自耗电弧熔炼炉将每个铸锭反 复熔炼8遍,最终得到表面呈银白色金属光泽的纽扣铸锭。将纽扣铸锭置于带有氩气的石英 管中,在箱式电阻炉里在950℃条件下均一化处理24小时,随后将热处理后的铸锭进行冷 轧,直至压下量为90%。利用电火花切割技术将轧板切割成宽为3mm,厚为0.5mm,标距 长度为15mm的标准拉伸式样。再将拉伸试样置于带有氩气的石英管中,然后在800℃条 件下热处理30min,并水淬。表面的氧化层通过混合酸溶液(50%HF+50% HNO₃)来去除。

TEM 样品制备:利用冲片机冲下直径 3 mm 左右的圆片,机械抛光至 80 um。然后在-20℃ 条件下,圆片样品在 5%高氯酸和 95%甲醇(vol.%)的混合溶液中进行电解抛光,以第一 个穿孔作为减薄的终点。电解抛光结束后,快速取出试样夹插入乙醇中浸泡 15s,然后打开 试样夹,用镊子夹住样品边缘部分取出,并在乙醇中浸泡 4 次,每次持续 1 min 左右。经过 电解抛光后的样品在离子减薄仪中进行减薄清洗:第一阶段,在 5 kv 下减薄 10 min;第二 阶段,调小电压至 1kv 继续减薄清洗 20 min。

等离子清洗:将钛合金试样小心地放入等离子清洗机的样品台上,确保样品表面暴露在 等离子区域。启动等离子清洗机的真空系统,将腔体内空气抽至低压,以确保等离子体能在 低气压环境中稳定产生。通入氩气,并保持气体流量流量为15 sccm,清洗功率为15 W,时 间为4分钟。

2 结果与讨论

图 1 为(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn 合金经等离子清洗后的 TEM 结果。图 1(a)为该合金的的 beta 基体明场图,从图中可以看出基体分布均匀,并可以从中看到原子像。为进一步清晰观察此 原子排布,我们将图 1 (a)中的白色矩形框区域进行放大,从而得到了图 1 (b)。从该图 中可以清晰看到 beta 基体原子呈现规则排布。另外,为表征该合金基体的晶体结构,我们 利用 TEM 衍射模式在图 1 (a)区域进行了衍射斑点分析,如图 1 (c)所示。经分析,该衍 射斑点带轴为 Z=[111],晶体结构为体心立方结构,这与我们的预期结果一致。从此结果可 以看出,对合金进行等离子清洗后,能够清晰观察到钛合金基体的原子像,从而助力科研人 员揭示关键科学问题。



图 1 (Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn 基体明场图(a), 经(a)图白色矩形框放大后的原子像图(b),相应基体处衍射斑点图(c)。

与此同时,我们还利用该物镜球差校正透射电镜对该合金中的析出相及变形后的拉伸板 条进行了观察和分析,如图 2 所示。图 2 (a)为该合金中明场图,从图中可以清晰看到有 长条状和块状的 Zr-Sn 第二相的析出,这是由于(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn 中的 Zr 及 Sn 元素没有完 全固溶到合金基体中,从而导致其以 Zr-Sn 中间合金的形式在基体中析出。图 2 (b)为该 合金经拉伸变形后的透射电镜明场图,从图中可以清晰观察到经塑性变形后产生的拉伸板条, 该板条为马氏体相。并且从图中可以看出,板条的宽度仅为约 50nm,但利用该透射电镜仍 能清晰地将其分辨出来。



3 结论

此工作以(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn (at.%)合金为模板,利用本中心的物镜球差校正透射电镜对 该合金进行了原子像、衍射斑点及形貌像分析。该合金经等离子清洗后能够得到清晰地原子 像,这为利用该电镜进行进一步的深入研究提供了硬件保障,并能较好地助力科学研究工作。

参考文献:

 HE B W, ZHANG Y X, LIU X, et al. In-situ transmission electron microscope techniques for heterogeneous catalysis [J]. CHEMCATCHEM, 2020, 12: 1853-1872.

- [2] 欧阳,李松达,袁文涛,等.原位透射电镜在金属纳米颗粒氧化研究中的应用[J].电子显微学报,2021,40(5):623-634.
- [3] 赵彦伟,李蕊,李艺,等.透射电镜在仿硅藻结构的介孔二氧化硅表征和制备中的应用[J].分 析仪器, 2015, 2: 28-32.
- [4] 王乙潜,梁文双.高分辨电子显微学进展及其在材料科学中的应用[J].实验技术与管理, 2010, 27(3): 25-28.
- [5] 施云峰,薛巍.电子显微技术应用于生物纳米材料表征与测试的研究进展[J].分析测试学报, 2019, 38(5): 631-634.
- [6] 陈勇,张俊霞,江轶,等.新冠病毒感染机制的透射电镜研究评述[J].实验技术与管理, 2021, 38(12): 1-9.
- [7] KRIVANEK O L, DELLBY N, HACHTEL J A, et al. Progress in ultrahigh energy resolution EELS [J]. Ultramicroscopy, 2019, 203: 60-67.
- [8] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 844-879.
- [9] Boyer R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry [J]. Materials Science & Engineering: A, 1996, 213: 103-114.
- [10] Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA [J]. Materials Science & Engineering: A, 1996, 213: 134-137.
- [11] M. Balazic, J. Kopac, M.J. Jackson, W. Ahmed, Review: titanium and titanium alloy applications in medicine, IJNBM 1 (2007) 3.
- [12] D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, M.M. Sanders, J.M. Schakenraad, J.R. van Horn, Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy, Biomaterials 18 (1997) 1115–1120.
- [13] 徐祖耀等,形状记忆材料,上海交通大学出版社,2000.
- [14] 蔡伟,哈尔滨工业大学博士论文, 1994
- [15] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, Materials Science and Engineering: A 438–440 (2006) 18–24.
- [16] 肖文龙,付雨,王俊帅,等.生物医用亚稳 β 钛合金的研究进展[J]. 材料工程 2023, 51 (2):
 52-66.
- [17] D.C. Zhang, C.G. Tan, D.M. Tang, Y. Zhang, J.G. Lin, C.E. Wen, Effect of thermomechanical

treatment on the superelasticity of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn biomedical alloy, Materials Science and Engineering: C 44 (2014) 76-86.

- [18] Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, I. Thibon, F. Prima, T. Gloriant, Texture investigation of the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy, Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 85–90.
- [19] M. Niinomi, Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti–29Nb– 13Ta–4.6Zr, Biomaterials 24 (2003) 2673–2683.
- [20] A. Ramarolahy, P. Castany, F. Prima, P. Laheurte, I. Péron, T. Gloriant, Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti–24Nb–0.5O and Ti–24Nb–0.5N biomedical alloys, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 9 (2012) 83–90.
- [21] M. Besse, P. Castany, T. Gloriant, Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence, Acta Materialia 59 (2011) 5982–5988.