

退火工艺对大形变冷轧 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 医用钛合金组织和力学性能的影响

Effect of Annealing Process on Microstructure and Mechanical Properties of Cold Rolled Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn Biomedical Titanium Alloy with Large Reduction

戴世娟, 王 煜, 陈 锋, 余新泉, 张友法

(东南大学 江苏省先进金属材料高技术研究重点实验室, 南京 211189)

DAI Shi-juan, WANG Yu, CHEN Feng,

YU Xin-quan, ZHANG You-fa

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials,

Southeast University, Nanjing 211189, China)

摘要:以新型医用钛合金 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 为对象,研究了该合金经固溶处理、85%冷变形和再结晶退火后的组织和力学性能。研究表明:该合金经固溶处理和 85%冷变形后均由单一的 β 相构成。冷变形使合金强度显著上升,弹性模量降低,伸长率略有下降。经 650℃再结晶退火后,合金仍由单一的 β 相构成,晶粒显著细化。随着退火时间的延长,缺陷减少,再结晶比例增高,合金的强度略有降低,弹性模量有所升高,塑性显著改善。形变率为 85%的 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金经 650℃退火 30~60min 后,合金的强度和伸长率显著优于 Ti-6Al-4V,综合力学性能优异,适合作为医用种植材料。

关键词: Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金;组织;再结晶;强度;弹性模量

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.11.004

中图分类号: TG146.2+3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)11-0020-06

Abstract: The microstructure and mechanical properties of the new biomedical titanium alloy Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn after solution treatment, 85% cold rolled deformation and recrystallization annealing were investigated. The results showed that the alloy was composed of the single β phase after solution treatment and 85% cold rolled deformation. Cold deformation made the strength increased significantly, the elastic modulus reduced and the elongation decreased slightly. The alloy was still composed of the single β phase and the grain refined significantly after recrystallization annealing at 650℃. With the holding time increasing, the defect reduced, the recrystallization ratio increased, leading to the slight decrease of the strength, the increase of the elastic modulus and the significant improvement of the plasticity. Cold rolled Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn alloy with the reduction of 85% after annealing at 650℃ for 30-60min, whose strength and elongation was superior to that of Ti-6Al-4V, had excellent comprehensive mechanical properties, which was suitable for a kind of medical implant material.

Key words: Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn alloy; microstructure; recrystallization; strength; elastic modulus

临床上作为医用种植的金属生物材料中,钛及钛合金由于具有高强度、低弹性模量以及优异的耐腐蚀性而获得了广泛应用^[1-3]。目前应用较为广泛的是 Ti-6Al-4V (TC4) 钛合金,虽然它的弹性模量(≤ 110 GPa)较 316L 不锈钢等生物医用材料的弹性模量低得多,但其仍为骨弹性模量的 4~10 倍^[4]。这种种植体与骨之间弹性模量的不匹配,将使得载荷不能由种植体很好地传递到相邻骨组织,出现“应力屏蔽”

现象,从而导致种植体周围出现骨吸收,最终引起种植体松动或断裂,造成种植失败^[5]。不仅如此,该合金还含有具有细胞毒性的 Al, V 这两种元素^[6]。所以,研究无毒的、具有更好生物相容性和更低的弹性模量的新型医用钛合金成为近年来的研究热点之一。

近年来,国内外的研究人员研发了多种具有低弹性模量的不含毒性元素的新型医用 β 钛合金,例如 Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr, Ti-35Nb-2Ta-3Zr 等^[7],但与

TC4 相比,强度偏低。这些合金时效后会析出 α 相,使强度有所升高,但弹性模量也会显著上升,难以解决低弹性模量和高强度这一矛盾。本课题组根据 d 电子理论和 JMatPro 合金设计软件设计了 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金,其经 800℃ 固溶处理后,可得到单一的 β 等轴晶组织,弹性模量较低(68GPa),但强度(抗拉强度和屈服强度分别为 795MPa 和 782MPa)仍低于 TC4。为此,本工作对 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金进行了大形变量冷轧和再结晶退火处理,力图达到高强低弹的性能,使其综合性能优于 TC4。

1 实验方法

根据 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn(质量分数/%)合金成分进行配比,经真空非自耗电弧炉熔炼得到纽扣状铸锭。将合金进行热锻,得到棒状试样。再将合金在 800℃ 下进行固溶处理 30min 后水淬,车削去除氧化皮,得到 $\phi 5.7\text{mm}$ 钛合金棒料。将合金进行形变率为 85% 的冷轧变形,得到 $\phi 2.2\text{mm}$ 合金棒材,然后将试样在 650℃ 箱式电阻炉(控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$)中分别退火 15, 30, 45, 60, 90min, 再水淬。

把固溶、冷轧和退火后的合金样品进行打磨抛光,用 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}(1:3:7)$ 试剂腐蚀后在光学显

微镜下进行金相观察,并采用网格数点法确定合金在 650℃ 下退火不同时间的再结晶体积分数。用 XD-3A X 射线衍射仪分析经不同工艺处理后的合金相结构,扫描方式为 $2\theta/\theta$ 偶合连续扫描,工作电压为 40kV,工作电流为 30mA。应用 Tecnai G2 透射电子显微镜对冷轧和退火后试样的微观组织进行观察。

用 CMT 5105 电子万能试验机进行拉伸性能测试,得到经不同工艺处理后合金的抗拉强度 σ_b 、屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 、伸长率 δ 和弹性模量 E 等力学性能。

2 实验结果及讨论

2.1 固溶态和 85% 形变冷轧态 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金的组织和力学性能

图 1 和图 2 是合金经固溶处理和冷轧变形后的显微组织和 XRD 图谱。如图 1(a)和图 2(a)所示,该合金在 800℃ 固溶后为单一的 β 等轴状组织,晶粒尺寸为 $15\sim 20\mu\text{m}$ 。经 85% 形变冷轧后,合金呈纤维状组织(见图 1(b)),没有发生应力诱发马氏体转变,仍由单一的 β 相组成(见图 2(b))。在 TEM 下观察冷轧态合金,可看到沿冷轧轴向方向有大量滑移带出现,同时在滑移带附近分布着密集的位错胞(见图 1(c)和图 1(d))。

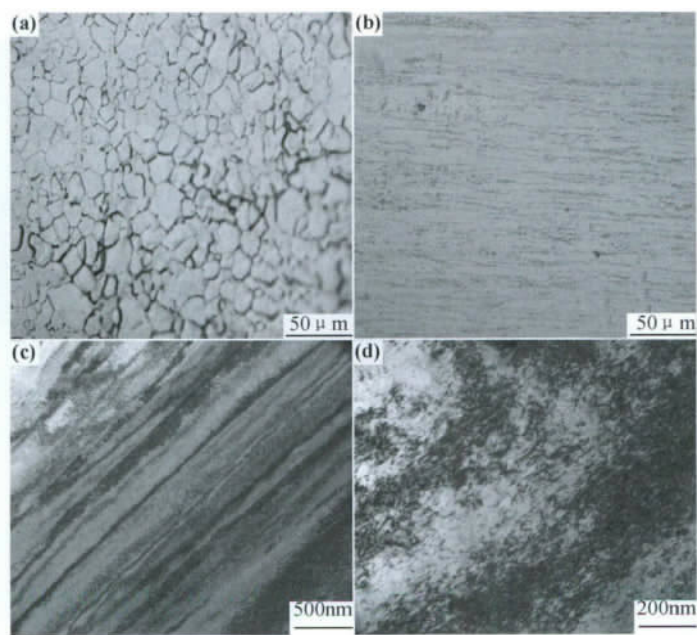


图 1 固溶态和冷轧态 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 的显微组织

(a) 固溶态合金光学显微照片; (b) 85% 冷轧态合金光学显微照片; (c) 和 (d) 冷轧态合金的透射电镜照片

Fig. 1 Microstructure of solution treated and cold rolled Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn alloy

(a) OM image of solution treated alloy; (b) OM image of 85% cold rolled alloy;

(c) and (d) TEM images of 85% cold rolled alloy

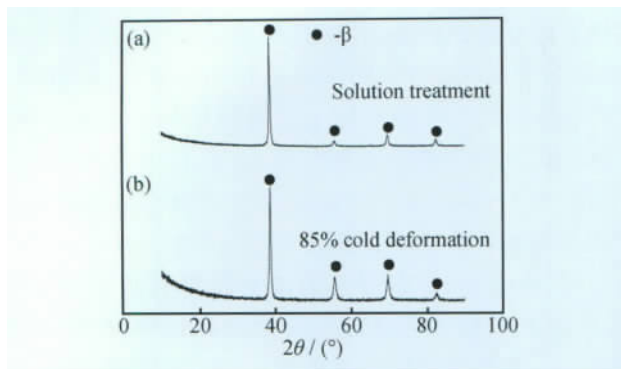


图 2 固溶态(a)和 85%(b)形变冷轧态合金的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of solution treated(a)
and 85% (b) cold rolled alloys

表 1 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金在固溶态和冷轧态的力学性能

Table 1 Mechanical properties of solution treated and cold rolled Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn alloys

Process	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation/%
Solution treated	795	782	68	13.06
Solution treated + cold rolled	1109	1023	54	10.25

弹性模量和高强度的合金,但合金的伸长率降低至 10.25%,与 TC4(退火)的伸长率相当,但与 Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr ($\delta = 19\%$), Ti-35Nb-2Ta-3Zr ($\delta = 23\%$)等现有低弹性模量医用钛合金相比,合金的伸长率还偏低,因此对冷轧态合金进行了再结晶退火处理,期望得到更好的综合力学性能。

图 3 是冷轧态合金在 650℃ 退火不同时间的光学

显微镜照片。可见,随着退火时间的延长,合金发生再结晶,细小的再结晶晶粒组织逐渐代替原先的纤维状组织,再结晶体积分数不断增大。当退火时间延长至 90min,再结晶体积分数提高至 90%,基本完成再结晶(见图 4)。图 5 为合金在 650℃ 下再结晶退火后的 TEM 照片,可见,退火 15min 后,出现了等厚条纹(见图 5(a)①号箭头处),说明原先在冷变形时形成的杂

2.2 650℃ 下退火时间对 85%形变冷轧态合金组织和力学性能的影响

由表 1 可见,经 85% 冷轧变形后,可得到具有低

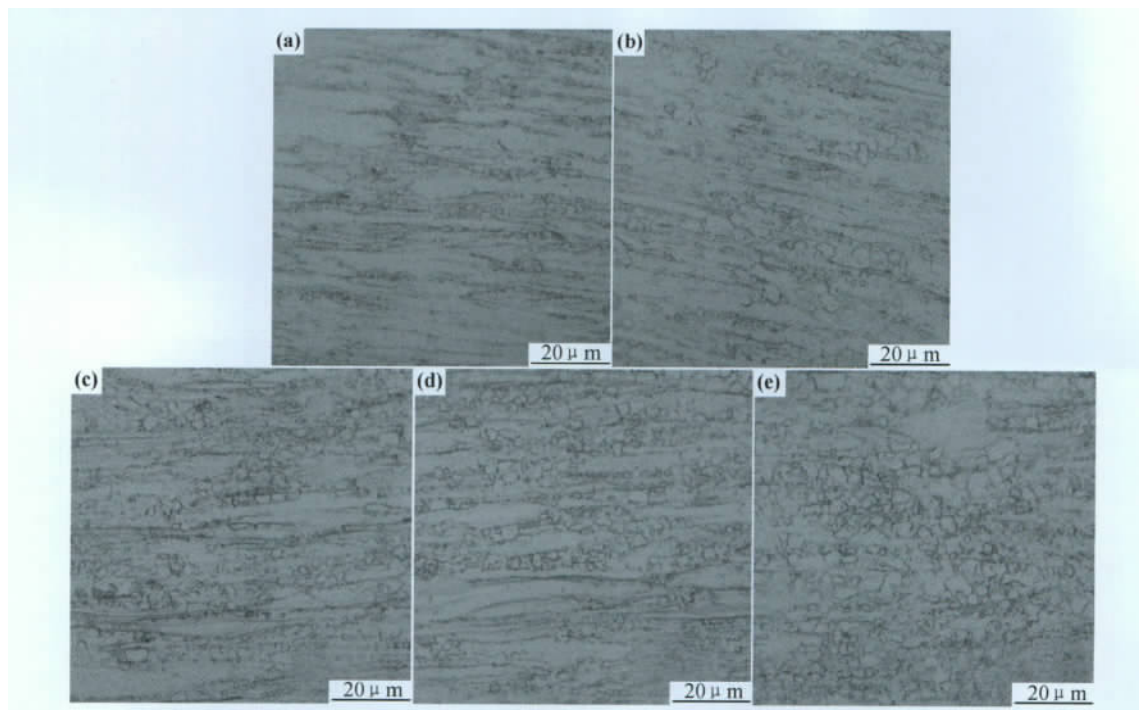


图 3 冷轧态合金在 650℃ 退火不同时间的光学显微镜照片

(a) 15min; (b) 30min; (c) 45min; (d) 60min; (e) 90min

Fig. 3 OM images of cold rolled alloy after annealing at 650℃ for different time

(a) 15min; (b) 30min; (c) 45min; (d) 60min; (e) 90min

乱无章的位错在重新排列,并且位错线由短变长(见图 1(d)和图 5(b)),但难以观察到再结晶晶粒,表明合金主要处于回复阶段;退火 45min 后,可观察到明显的再结晶晶粒的晶界(见图 5(c)②号箭头处)和残余的位错整齐地排列呈现位错墙(见图 5(c)③号箭头处),同时还可观察到冷变形时形成的条带状组织,内部有位错线存在(见图 5(d)④号箭头处),表明此时回复和再结晶同时进行;退火 90min 后,可观察到完整的再结晶晶粒,晶粒内部基本观察不到位错,晶粒尺寸为 $2\mu\text{m}$ 左右(见图 5(e)),与图 3(e)的结果基本一致,合金中观察不到冷变形的条带状组织,说明再结晶基本完成。由图 6 的 XRD 图谱可知,冷轧态合金经 650°C 、90min 退火后,仍然保持单一的 β 相组织,表明合金的 α/β 转变点在 650°C 以下,这意味着在 650°C 退

火可避免 α 和 ω 相的析出,从而可使合金保持较低的弹性模量。

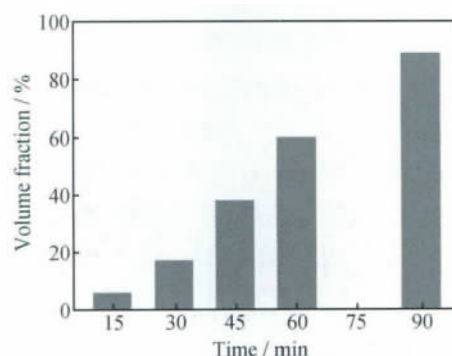


图 4 退火时间对再结晶体积分数的影响

Fig. 4 Change of volume fraction of recrystallization with increasing the holding time

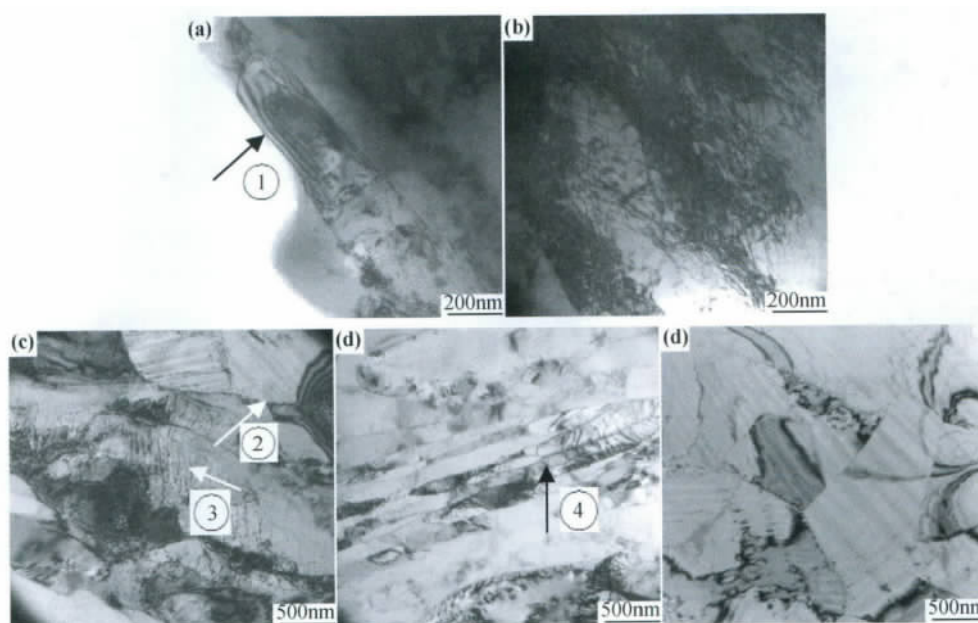


图 5 冷轧态合金在 650°C 下退火不同时间后的 TEM 组织 (a)和(b)15min; (c)和(d)45min; (e)90min

Fig. 5 TEM images of cold rolled alloy after annealing at 650°C for different time

(a)and(b)15min; (c)and(d)45min; (e)90min

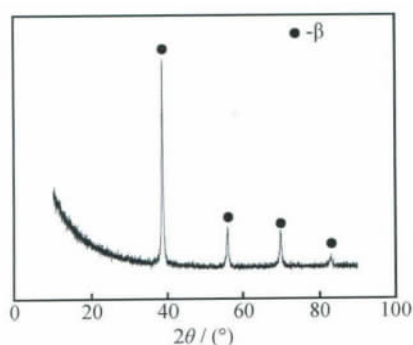


图 6 冷轧态合金在 650°C 退火 90min 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of cold rolled alloy after annealing at 650°C for 90min

形变率 85% 的冷轧态合金在 650°C 下退火不同时间的力学性能如图 7 所示,可见,随着退火时间的延长,合金的抗拉强度和屈服强度有所下降,伸长率大幅度提高(见图 7(a))。这是因为随着退火使合金处于回复阶段并出现再结晶,冷加工硬化产生的弹性畸变能得到急剧释放,促进了再结晶形核和生长,内部缺陷(空位、位错等)密度随之降低而使位错可动性增强,进而使合金的强度下降而塑性大幅度提高^[8,10,11]。合金退火 15min 时,由于此阶段主要处于回复阶段,再结晶发生得还较少,但位错形态和密度发生了明显的变化(见图 1(d)和图 5(a)和(b)),导致合金的强度较明

显下降,而伸长率显著提高(见图 7(a));退火 15~45min,该阶段合金的强度也有较大幅度的下降,而伸长率继续提高,主要基于两方面原因:一是无畸变的再结晶晶粒体积分数的增大,如图 4 和图 5(c)所示;二是形变基体部分在高温下继续回复,位错密度明显减小(见图 5(d));退火 45~90min,这个阶段合金强度的变化较前两个阶段要小,而伸长率几乎不变,这主要归因于,回复已经基本完成,位错密度基本无变化,而再结晶晶粒的体积分继续增加,(见图 4 和图 5(e))。

随着退火时间的延长,合金的弹性模量逐步上升(见图 7(b)),合金弹性模量的上升主要是由于缺陷的

减少和再结晶晶粒的长大和粗化所致^[12,13]:合金由冷轧态到退火 45min 阶段,缺陷密度显著下降,同时发生了再结晶,导致弹性模量上升幅度较大,而由退火 45~90min 阶段,回复基本完成,缺陷密度变化较小,弹性模量的上升主要由再结晶晶粒的粗化(晶界数量减少)造成。这是因为晶界上原子排列较晶粒内疏松^[9],因此晶界处弹性模量较低。晶界减少将会导致弹性模量上升。

由图 7 可以比较不同退火时间的合金的力学性能。可知,形变率为 85% 的冷轧态合金经 650℃ 退火 30~60min 的综合力学性能优良,满足医用种植钛合金的力学要求。

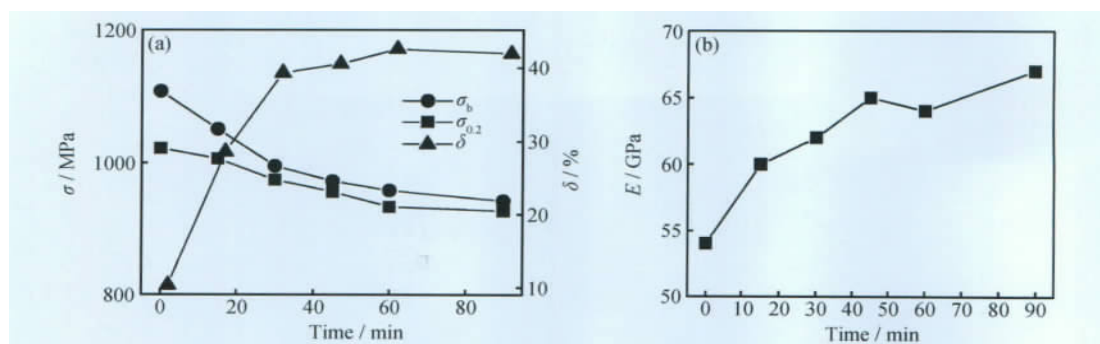


图 7 冷轧态合金在 650℃ 下退火不同时间后的力学性能 (a)强度和伸长率;(b)弹性模量

Fig. 7 Mechanical properties of cold rolled alloy after annealing at 650℃ for different time

(a)strength and elongation;(b)elastic modulus

2.3 不同工艺处理后的 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金与 TC4 合金的力学性能对比

由表 2 所示,与固溶态合金相比,经冷轧和 650℃ 退火 45min 处理后合金的强度显著上升,弹性模量基本不变,而伸长率大大提高,主要归因于合金晶粒的显著细化(由 15~20 μ m 细化为 2~4 μ m),主要原因有三个方面:(1)大形变率使合金的弹性畸变能上升,再结晶的形核驱动力增大,使形核率提高;(2)大形变率使再结晶晶粒的形核位置增多(晶粒倾向于在亚晶及滑移带等界面处形核),使形核率提高;(3)再结晶退火的温度较低,使再结晶晶粒不易长大^[14,15]。晶粒显著细化,导致合金综合力学性能提高。与冷轧合金相比,冷

轧+退火后合金的强度虽有所下降,弹性模量有所升高,但伸长率大幅度提高,综合力学性能显著改善。与 TC4(退火)相比,冷轧+退火后合金的强度较高,而弹性模量只有 TC4 的 60%,伸长率为 TC4 的 5 倍,作为医用材料优势十分明显。

3 结论

(1)经固溶处理和 85% 冷变形后的 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金均由单一的 β 相构成,晶粒较固溶态显著细化。冷变形使合金强度显著上升,弹性模量降低,伸长率略有下降。

表 2 不同工艺处理后的 Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金与 TC4 合金的力学性能对比

Table 2 Contrast of Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn and TC4 alloy after different treatments

Process	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation/%
Solution treated	795	782	68	13.06
Solution treated + cold rolled	1109	1023	54	10.25
Solution treated + cold rolled + annealed for 45min	973	957	65	40.53
TC4(annealed)	895	825	110	8.0

(2)冷变形合金经 650℃再结晶退火,合金仍由单一的 β 相构成,随着退火时间的延长,合金缺陷密度减少,再结晶比例增高,使合金的强度略有降低,弹性模量有所升高,塑性显著改善。

(3) Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金经 85%形变和 650℃退火 30~60min 后,合金的强度和伸长率显著优于 TC4,而其弹性模量仅约为 TC4 的 60%,综合力学性能优异。

参考文献

- [1] WANG K. The use of titanium for medical applications in USA[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 213(1-2): 134-137.
- [2] VASSEL A, EYLON D, COMBERS Y. Beta Titanium Alloys [M]. Edition de la Revue de Metallurgie, 1993. 90-93.
- [3] ZHOU Y L, NIINOMI M, AKAHORI T. Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 384(1-2): 92-101.
- [4] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective[J]. Biomaterials, 1998, 19(18): 1621-1639.
- [5] HUISKES R, WEINANS H, RIEBERGEN B. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials[J]. Clinical Orthopaedics and Related Research, 1992, 274: 124-134.
- [6] FROES F H, BOMBERGER H B. β -titanium alloys[J]. Journal of Metals, 1985, 7: 28-37.
- [7] KURODA D, NIINOMI M, MORINAGA M et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 243(1-2): 244-249.
- [8] 胡庚祥, 蔡珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000. 125-140.
- [9] 李福泉, 魏连峰, 李俐群, 等. 激光-TIG 复合熔注制备 WC_p/Al 复合材料层的微观组织[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 619-624.
- [10] BABU S, DAVID S, MARTUKANITZ R, PARKS K. Toward prediction of microstructural evolution during laser surface alloying[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(4): 1189-1200.
- [11] 曾晓雁, 吴新伟, 陶曾毅, 等. 激光熔覆铸造 WC-Ni 基合金中 WC 颗粒的烧损机理与评估[J]. 金属学报, 1997, 33(8): 863-868.
- [12] ZHOU Sheng-feng, DAI Xiao-qin. Microstructure evolution of Fe-Based WC composite coating prepared by laser induction hybrid rapid cladding[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(24): 7395-7399.

- [9] SANDER B, RAABE D. Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 479(1-2): 236-247.
- [10] KHELFAOUI F, GUENIN G. Influence of the recovery and recrystallization processes on the martensitic transformation of cold worked equiatomic Ti-Ni alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 355(1-2): 292-298.
- [11] GUCLU F M, CIMENOGLU H. The recrystallization behaviour of CP-titanium[J]. Materials Science Forum, 2004, 467-470(1-2): 459-463.
- [12] GORELIK S S. Recrystallization in Metals and Alloys[M]. Moscow: MIR Publishers, 1981. 97-115.
- [13] HUMPHREYS F J, HATHERLY M. Recrystallization and related annealing phenomena[M]. Oxford: Pergamon, 1995. 118-126.
- [14] 姚泽坤, 郭鸿镇, 苏祖武, 等. 热力参数对 $\alpha+\beta$ 两相钛合金再结晶百分数和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(5): 340-343.
- [15] 郭文渊, 孙坚, 李晓玲, 等. Ti-Nb-Ta-Zr-O 合金冷变形及再结晶组织[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1634-1638.

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目(BE20111778); 常州市科技支撑计划项目(CE20115036)

收稿日期: 2012-11-28; 修订日期: 2013-06-10

作者简介: 戴世娟(1982-), 女, 博士研究生, 研究方向为新型医用钛合金, 联系地址: 江苏省南京市江宁区东南大学材料科学与工程学院 423 室(210089), E-mail: daishijuan_1982@163.com

(上接第 19 页)

- [13] 周圣丰, 曾晓雁. 激光感应复合快速熔覆 Fe 基 WC 涂层的显微组织特征[J]. 中国激光, 2010, 37(4): 1143-1146.
- [14] GUSTAFSON P. A thermodynamic evaluation of the C-Cr-Fe-W system[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1988, 19(10): 2547-2554.
- [15] 武晓雷, 陈光南. 激光熔覆 Fe-Cr-W-Ni-C 合金的微观组织及其演化[J]. 金属学报, 1998, 34(10): 1033-1038.

基金项目: 国家自然科学基金(51171116); 科技部国际科技合作基金(2009DFB50350); 湖北省教育厅科学技术研究项目(Q20122304)及博士科研基金(BK201205)

收稿日期: 2012-06-29; 修订日期: 2013-04-09

作者简介: 袁有录(1976-), 男, 讲师, 博士研究生, 从事金属材料表面强化研究, 联系地址: 湖北汽车工业学院材料学院(442002), E-mail: botar@163.com