

# 医用 Ti-15Mo-3Nb 合金稳定化处理过程中的组织性能

戚玉敏<sup>1,2</sup>, 李勇<sup>3</sup>, 赵立臣<sup>1</sup>, 崔春翔<sup>1,2</sup>, 王晶<sup>1</sup>, 肖建国<sup>1</sup>, 马柏慧<sup>1</sup>

(1. 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130; 2. 河北省新型功能材料重点实验室, 天津 300130;  
3. 神华河北国华沧东发电有限责任公司, 河北 沧州 061113)

**摘要:** 对医用 Ti-15Mo-3Nb 合金熔炼、锻造、热处理过程中发生的组织和性能的变化进行的研究。并结合相图与 JMatPro-4.0 软件的模拟结果来确定再结晶退火温度。结果表明, 铸态和锻态下的 Ti-15Mo-3Nb 医用  $\beta$  钛合金的组织性能很不稳定, 不适合直接用于临床。该合金经再结晶退火或固溶时效处理后, 合金组织均被细化, 抗压强度提高, 且再结晶退火后, 该合金的压缩弹性模量为 19.4 GPa, 与人体密质骨的 (17-18.9 GPa) 最为接近, 更能满足其作为植入体对生物力学适应性的要求。

**关键词:** 钛合金; 生物医用材料; 组织; 力学性能; 生物稳定性

**中图分类号:** TG162.83 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2012)11-0054-04

## Microstructure and properties of biomedical Ti-15Mo-3Nb alloy

QI Yu-min<sup>1,2</sup>, LI Yong<sup>3</sup>, ZHAO Li-chen<sup>1</sup>, CUI Chun-xiang<sup>1,2</sup>,  
WANG Jing<sup>1</sup>, XIAO Jian-guo<sup>1</sup>, MA Bai-hui<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;  
2. Key Laboratory of New Functional Materials of Hebei Province, Tianjin 300130, China;  
3. Shenhua Hebei Guohua Cangdong Power Generation Co Ltd, Cangzhou 061113, China)

**Abstract:** Microstructure and properties of Ti-15Mo-3Nb alloy in different treatment conditions were studied. The recrystallization annealing temperature of the alloy was determined according to phase diagrams and the simulation result by JMatPro-4.0 soft. The results show that the microstructure and properties of as-cast and forged Ti-15Mo-3Nb alloy are unstable. The microstructure of the alloy after recrystallization annealing treatment or solution and aging treatment is refined. At the same time, their compressive strength increases greatly. The compressive elastic modulus of the alloy after recrystallization annealing treatment is 19.4 GPa nearly to that (17-18.9 GPa) of human body compact bone, which will make it more satisfactory in biomechanical adaptability as surgery implants.

**Key words:** titanium alloy; biomedical materials; microstructure; mechanical property; biological stability

近年来, 医用  $\beta$  钛合金因其更低的弹性模量、更高的耐蚀性和良好的生物相容性成为理想的骨替换材料<sup>[1-6]</sup>。在开发更符合骨替换材料要求的钛合金的同时, 钛合金医疗器械的成型及热处理问题同样值得关注。考虑到钛合金直接铸造成型中遇到的各种问题, 人们更倾向于采用锻造成型的方法, 但锻造成型的医疗器械必须经过热处理才能实现其组织性能的稳定化。为保证钛合金在生理环境中的生物安全性和生物

力学适应性, 有必要研究钛合金在不同状态或热处理条件下的组织、抗压强度、压缩弹性模量等的变化, 以便确定更适合于医用钛合金的成型及热处理方法。基于此, 本研究以 Ti-15Mo-3Nb 钛合金为研究对象, 研究熔炼、锻造、热处理与其组织性能间的变化关系。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料的制备及其处理

将 Ti、Mo、Nb 按比例配好后放入 WK-II 型非自耗真空电弧炉进行多次反复地真空熔炼, 获得该合金的铸锭, 然后将该铸锭放入真空加热炉中加热到一定温度后取出锻造成截面为 10 mm × 10 mm 的长锭, 最后将该锻件放入 LZJ-10-6 型管式真空晶化炉进行再结晶退火处理和固溶时效处理。再结晶退火工艺是根据金属学原理<sup>[7]</sup>、Ti-Mo、Ti-Nb 二元相图<sup>[8]</sup>及 JMatPro-4.0 软件的模拟结果(如图 1 所示)来确定

收稿日期: 2012-02-09; 修订日期: 2012-04-25

基金项目: 河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(11965151D); 河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(2010119); 河北工业大学博士启动基金(2008-232)

作者简介: 戚玉敏(1973—)女, 副研究员, 博士, 从事生物医用材料的研究, 发表论文 30 余篇, Tel: 022-60204753, E-mail: ymq@hebut.edu.cn.

通讯作者: 崔春翔(1958—)男, 教授, 博士生导师, 从事金属基复合材料的研究, Tel: 022-60204125, E-mail: hutcui@hebut.edu.cn.

的。据图 1 显示, 温度达 1680 °C 时该合金开始发生固相向液相的转变, 其完全熔化的温度约在 1740 °C。故再结晶退火温度定为 810 °C, 退火保温时间则根据材料的厚度来确定, 根据锻件的厚度将时间定为 40 min, 炉冷到一定温度后出炉空冷。固溶时效则采用的工艺如下: 固溶温度为 800 °C, 时间为 10 min, 时效温度为 500 °C, 时间为 8 h, 空冷。

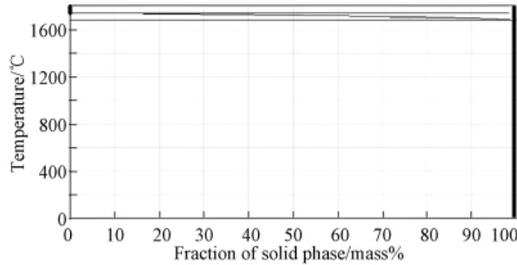


图 1 Ti-15Mo-3Nb 合金固相分数与温度关系的模拟曲线

Fig. 1 Simulated curve of solid phase fraction vs. temperature for Ti-15Mo-3Nb alloy

## 1.2 材料测试方法

用 PhilipsXL30 型扫描电镜进行合金的组织观察; 用 EDAX 能谱仪进行合金的成分分析; 用 SHT5305 型微机控制电液伺服万能试验机来测试该合金不同状态下的抗压强度和压缩弹性模量。

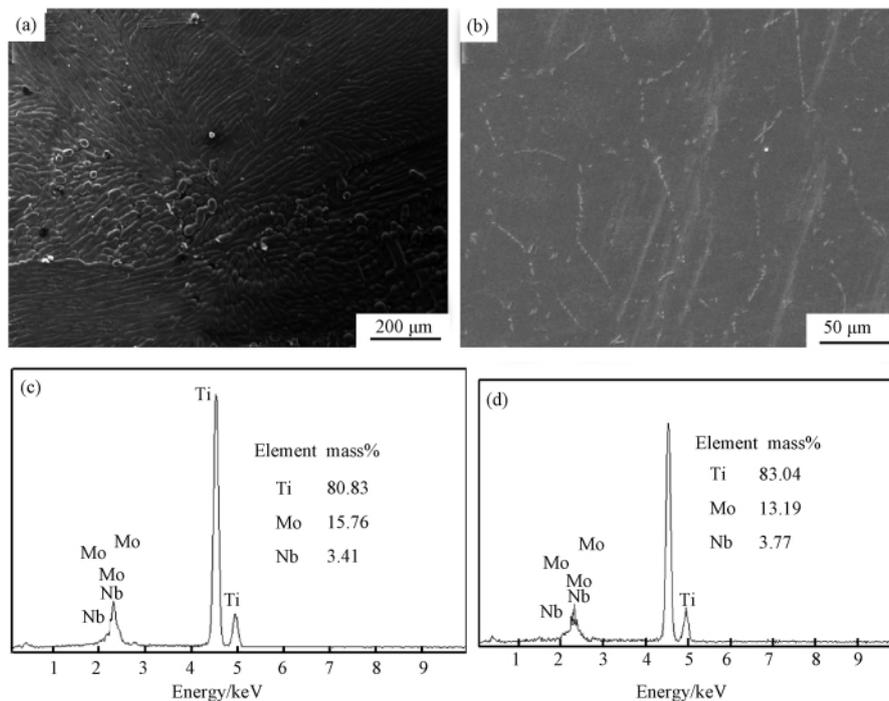
## 2 结果与讨论

图 2 为不同状态下 Ti-15Mo-3Nb 合金的 SEM 照

片及其表面能谱。可见, 铸锭表面的宏观组织为粗大的柱状晶, 如图 2(a) 所示。铸锭内部的组织则为晶粒大小不一的等轴晶粒, 粒径在 50 ~ 100  $\mu\text{m}$ , 甚至更大, 晶界上有析出物, 如图 2(b) 所示, 对晶界上的析出物做定点能谱分析知其为 Mo 元素, 可见还有少量 Mo 未完全固溶于 Ti 的晶格中。对比铸锭表面及心部的能谱可知, 铸锭表面的 Mo 元素含量高于铸锭心部(见图 2c 和 2d)。这表明经反复熔炼后, 钛合金铸锭内外依然存在组织成分不均匀现象。该合金经热锻后晶粒被拉长, 呈波浪形, 未见锻造裂纹等缺陷, 表明热锻后合金发生了塑性变形(见图 2e)。再结晶退火后, 其金相组织呈细小等轴晶, 晶粒尺寸明显变小(10 ~ 20  $\mu\text{m}$ ) 晶界处未见析出物(见图 2f)。可见, 再结晶退火处理使锻造变形的合金发生了很大程度的再结晶, 组织趋于均匀分布。对再结晶退火后的样品内外进行能谱分析知, 合金成分已基本实现了均匀化, 如图 2(g) 所示。固溶时效处理后的合金组织也呈细化的等轴晶, 整体上看, 其晶粒尺寸大于或相当于再结晶退火后的晶粒尺寸, 如图 2(h) 所示。

图 3 为再结晶退火后 Ti-15Mo-3Nb 合金的断口形貌, 其断口以密布的撕裂韧窝为特征, 刃状撕裂棱多而尖锐, 可见再结晶退火后该合金具有了较高的强韧性。

钛合金的抗压强度、压缩弹性模量将直接关系到其作为硬组织替换材料的承重能力和生物力学适应



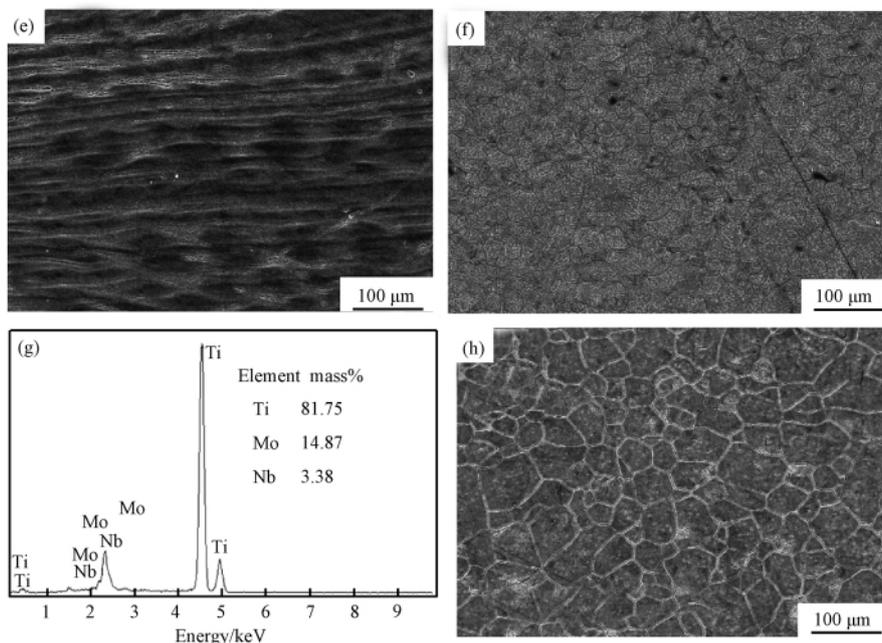


图 2 不同状态下 Ti-15Mo-3Nb 合金组织的 SEM 照片及其能谱 (a) 铸锭表面; (b) 铸锭心部; (c) 铸锭表面能谱; (d) 铸锭心部能谱; (e) 锻态; (f) 再结晶退火; (g) 再结晶退火后的能谱; (h) 固溶时效处理

Fig. 2 SEM images showing microstructure and EDS spectra of Ti-15Mo-3Nb alloy (a) ingot microstructure surface; (b) ingot microstructure centre; (c) EDS spectrum of ingot surface; (d) EDS spectrum of ingot centre; (e) SEM micrograph forged; (f) microstructure after recrystallization annealing; (g) EDS spectrum of sample after recrystallization annealing; (h) microstructure after solution and aging treatment

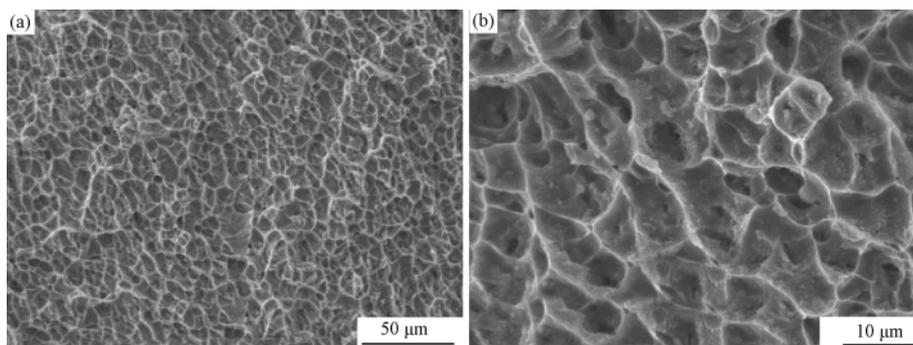


图 3 再结晶退火后 Ti-15Mo-3Nb 合金的断口形貌 (a) 低倍; (b) 高倍

Fig. 3 Fracture morphology of Ti-15Mo-3Nb alloy after recrystallization annealing (a) low magnification; (b) high magnification

性。对不同状态下的 Ti-15Mo-3Nb 合金进行了性能测试,其结果列于表 1 中。与人体密质骨性能比较可知,再结晶退火后的合金具有良好的综合性能,特别是其压缩弹性模量与人体密质骨(17-18.9 GPa)的最为接近,更能满足其力学适应性要求。

综合上述实验结果分析, Ti 及合金元素 Mo、Nb 的熔点都很高,合金的熔炼容易造成铸态组织粗大及成分不均匀,并影响到其力学性能的稳定,另外,钛合金的铸造性能远比常见的医用 Co-Cr 或 Co-Cr-Mo 合金差,因此直接铸造成型也容易出现某

表 1 Ti-15Mo-3Nb 合金在不同状态下的性能与人体密质骨性能的比较

Table 1 Comparison of properties of Ti-15Mo-3Nb alloy in different treatment conditions and compact bone of human body

Property	Ti-15Mo-3Nb alloy				Compact bone of human body
	Cast	Forged	Annealed	Solution and aged	
Compressive strength/MPa	889	1283	1229	1485	170 - 193
Compressive elastic modulus/GPa	13.6	22.9	19.4	21.7	17.0 - 18.9

种铸造缺陷。锻造成型后由于合金内部发生了较大的塑性变形,其内部蓄积了较大的组织应变能,因此其组织也处于不稳定状态,故铸造成型或锻造成型后的医用钛合金均不适合直接用于临床,均需要通过热处理来消除或改善合金组织成分的均匀性问题。再结晶退火和固溶时效处理均达到了细化稳定组织的目的,且热处理后的抗压强度均大为提高,并远高于人体密质骨的抗压强度。再结晶退火后该合金的压缩弹性模量与人体密质骨的最为接近,更能满足其作为硬组织替换材料的生物力学适应性要求,实现了医用钛合金组织性能的稳定化。与固溶时效处理合金相比,可降低其热处理成本并提高热处理效率,是一种确实可行的医用钛合金热处理方法。

### 3 结论

1) Ti-45Mo-3Nb 的铸态合金组织粗大,成分不均,经锻造和再结晶退火处理或固溶时效处理后可以实现合金的组织细化和成分的均匀化;

2) 从骨替换材料生物力学的角度出发,经再结晶退火的 Ti-45Mo-3Nb 合金的性能较固溶时效处理的更佳,其压缩弹性模量与人体密质骨的最为接近,能够满足其生物力学适应性要求,既提高了热处理效率又降低了热处理成本;

3) 研究证明医用 Ti-45Mo-3Nb $\beta$  钛合金锻造成型后经简单的再结晶退火即可实现其组织性能的稳定化。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 阮建明,邹俭鹏,黄伯云. 生物材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [ 2 ] Rack H J, Qazi J I. Titanium alloys for biomedical applications[J]. Materials Science & Engineering C, 2006, 26: 1269 - 1277.
- [ 3 ] ZHAO Jie, DUAN Hong-tao, LI Hai-tao. Microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-27Nb-8Zr alloy with low elastic modulus[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39( 10 ): 1707 - 1710.
- [ 4 ] Eisenbarth E, Velten D, Müller M, et al. Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys[J]. Biomaterials, 2004, 25: 5705 - 5713.
- [ 5 ] Laheurte P, Prima F, Eberhardt A, et al. Mechanical properties of low modulus  $\beta$ titanium alloys designed from the electronic approach[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2010, 3: 565 - 573.
- [ 6 ] 戚玉敏, 李 勇, 崔春翔, 等. 固溶处理对医用 Ti-45Mo 合金显微组织及性能的影响[J]. 金属热处理, 2008, 33( 3 ): 83 - 85.  
QI Yu-min, LI Yong, CUI Chun-xiang, et al. Effect of solution treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-45Mo medical alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33( 3 ): 83 - 85.
- [ 7 ] 侯增寿, 卢光熙. 金属学原理[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1993.
- [ 8 ] E A 鲍利索娃, 等, 著. 钛合金相学[M]. 陈石卿译. 北京: 国防工业出版社, 1986.