

## 正畸用新型 TB12 钛合金的组织与力学性能

牛金龙, 田宇兴, 余 森, 麻西群, 于振涛

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

**摘 要:** 为了满足正畸用牙弓丝材料高强度、高塑性和高弹性的性能要求, 研究了固溶和时效热处理对新型正畸用 TB12(Ti-11Mo-5Zr-4Sn-3Nb, 质量分数, %)合金组织与力学性能的影响。研究表明: 固溶温度的升高使得  $\beta$  晶粒尺寸增大, 而对力学性能的影响不明显, 这使得固溶态合金保持了大于 900 MPa 的高强度、60~63 GPa 的较低弹性模量以及 16%~18% 的较高伸长率, 表现出良好的综合性能。时效析出针状  $\alpha$  相提高了合金强度, 导致塑性降低以及弹性模量增大。循环加载试验表明固溶态合金具有较好的弹性性能, 最大可回复应变达到 1.7%。基于良好的综合力学性能, 不含毒性元素及致敏元素的 TB12 钛合金有望成为一种新型牙科正畸用材料。

**关键词:** TB12 钛合金; 固溶; 时效; 力学性能; 弹性模量

中图分类号: TG 146.2

文献标志码: A

## Microstructure and mechanical properties of TB12 alloy developed for dental orthodontics

NIU Jin-long, TIAN Yu-xing, YU Sen, MA Xi-qun, YU Zhen-tao

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** To satisfy the performance requirement including high strength, good ductility and elasticity, the effect of solution treatment and aging on microstructure and mechanical properties was studied for TB12 (Ti-11Mo-5Zr-4Sn-3Nb, mass fraction, %) alloy newly developed for dental orthodontics. The results show that the increase in solution temperature leads to the growth of  $\beta$  grain, while no obvious influence on mechanical properties. The solution treated alloy exhibits high strength of above 900 MPa, low elastic modulus of 60–63 GPa and good ductility with elongation of 16%–18%, exhibiting excellent property matching. Acicular  $\alpha$  phase precipitated during aging promotes strength and elastic modulus while impairs ductility. Cyclic tensile test shows that the solution treated alloy possesses good elastic properties with recoverable strain of 1.7%. Based on the favorable comprehensive mechanical properties, the TB12 alloy without toxicity and allergic elements is a hopeful biomedical material used for dental application.

**Key words:** TB12 titanium alloy; solution treatment; aging; mechanical properties; elastic modulus

钛及其合金具有优良的生物相容性, 在人体环境中具有良好的抗腐蚀能力以及优异的综合力学性能, 已经在硬骨组织修复、人工关节、脊柱矫形系统等领域展现出明显的优越性, 而很多具有较大弹性变形能力的  $\beta$  钛合金也逐渐用于牙齿正畸<sup>[1-4]</sup>。目前, 正畸用牙弓丝材料主要有贵金属合金、医用不锈钢、钛镍合金和钴铬合金。贵金属牙弓丝价格昂贵, 不具有广泛

推广的优势; 不锈钢和镍钛合金牙弓丝具有成本低、性能可靠等优点而被广泛使用。然而, 不锈钢材料和钴铬合金的弹性模量均在 200 GPa 以上, 这使其在变形时弹性范围较小, 导致材料在较小的应变条件下不具有持久的拉伸抗力。镍钛合金较低的弹性模量使其表现出超弹性变形行为和形状记忆效应; 在拉伸加载条件下表现出由马氏体相转变引发的应力平台, 材料

在较大的弹性范围内具有恒定的抗力; 由于镍钛合金优异的弹性性能, 目前广泛用于牙弓丝材料。随着临床医学的发展, 对人体植入体的安全性提出更高的要求。不锈钢、钴铬合金以及钛镍合金中大量存在的镍、铬、钴对人体有不利影响<sup>[5-6]</sup>。这些金属材料长期被体液侵蚀, 有害金属离子溶出引起不良的生物反应。基于无毒性元素、良好生物相容性及耐蚀性能的要求, 具有较低弹性模量的  $\beta$  钛合金材料也开始用于牙弓丝。由于高强度和低弹性模量的性能匹配, 此类  $\beta$  钛合金表现出较大的弹性范围, 保证在较大的应变范围内能够保持持久的矫治力。

为了获得具有低弹性模量和中高强度、高塑性的医用  $\beta$  钛合金材料, 西北有色金属研究院设计研制了新型 TB12(Ti-11Mo-5Zr-4Sn-3Nb, 质量分数, %)钛合金<sup>[7]</sup>, 并已获得国家专利(专利 ZL201110184053.X)。该合金中加入 Mo 和 Nb 作为主要的  $\beta$  相稳定元素, 同时加入 Sn 和 Zr 来调整弹性模量与强度的匹配。本文作者通过对合金进行固溶处理及时效处理, 研究组织与力学性能及弹性模量之间的基本关系。

1 实验

以海绵钛、纯 Zr、纯 Sn、纯 Mo 和 Ti-Nb 中间合金为原料, 通过真空自耗电弧炉熔炼获得合金铸锭, 其成分示于表 1。金相法测得该合金  $\beta$  转变温度为 750~760  $^{\circ}\text{C}$ 。铸锭经过 1 000  $^{\circ}\text{C}$  开坯锻造和 830  $^{\circ}\text{C}$  轧制, 获得直径为 8 mm 的棒材。从热轧棒材上切取试

样进行热处理, 选择的固溶温度为 760、780、800、830 和 850  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 1 h 后水冷至室温; 对 800  $^{\circ}\text{C}$  固溶后的试样进行时效处理, 时效温度分别为 480、510 和 540  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 6 h 后空冷。在 MeF2 型显微镜下进行金相组织观察。在 INSTRON5985 试验机上对固溶处理和时效处理的试样进行室温拉伸测试, 合金弹性模量由应变仪记录的应力—应变曲线获得。

表 1 TB12 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TB12 alloy (mass fraction, %)

| Mo   | Zr  | Sn  | Nb  | H     | O    | N    | Ti   |
|------|-----|-----|-----|-------|------|------|------|
| 10.4 | 5.5 | 4.8 | 2.9 | 0.005 | 0.19 | 0.01 | Bal. |

2 结果与讨论

2.1 固溶和时效处理对合金组织的影响

TB12 合金的热轧态和固溶态组织示于图 1。在 830  $^{\circ}\text{C}$  轧制后, 组织主要由极细小的  $\beta$  晶粒组成(图 1(a)), 高倍金相发现是同类合金典型的热轧态组织。合金经过 760  $^{\circ}\text{C}$  固溶处理后, 大部分变形组织等轴化, 然而热轧造成的变形流线并未消除(图 1(b))。随着固溶温度的升高, 组织等轴化更加明显, 变形流线逐渐消除(图 1(b)~(f))。晶粒尺寸随着固溶温度的升高而持续增大, 从 760  $^{\circ}\text{C}$  固溶后的 20  $\mu\text{m}$  增大至 850  $^{\circ}\text{C}$  固溶后的 70  $\mu\text{m}$ , 变化规律示于图 1。

为了研究时效处理对合金组织与性能影响, 选择

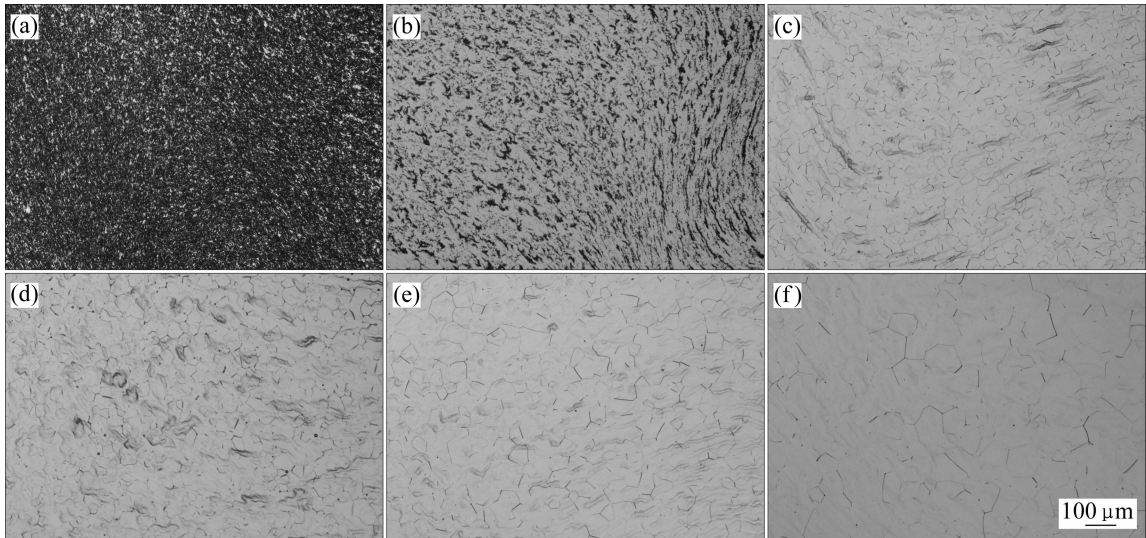


图 1 TB12 合金的固溶金相组织

Fig. 1 Optical metallographs of TB12 alloy bar: (a) Hot rolled at 830  $^{\circ}\text{C}$ ; (b) Solution treated at 760  $^{\circ}\text{C}$ ; (c) Solution treated at 780  $^{\circ}\text{C}$ ; (d) Solution treated at 800  $^{\circ}\text{C}$ ; (e) Solution treated at 830  $^{\circ}\text{C}$ ; (f) Solution treated at 850  $^{\circ}\text{C}$

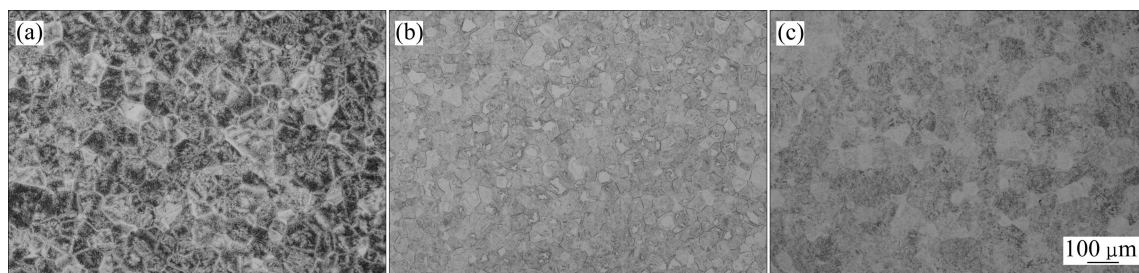


图2 TB12合金在不同温度时效后的金相组织

Fig. 2 Optical metallographs of TB12 alloy aged at (a) 480 °C, (b) 510 °C and (c) 540 °C

800 °C固溶后的试样进行不同温度的时效处理, 其金相组织示于图2。与800 °C固溶组织相比, 时效后 $\beta$ 晶粒没有明显改变; 时效后 $\beta$ 晶粒内析出针状 $\alpha$ 相。仅从金相组织来看, 随着时效温度从480 °C升高到540 °C,  $\alpha$ 相形貌及尺寸发生了微小改变(图2(a)~(c))。从热力学和动力学角度分析, 较低的时效温度提供了相转变较大的驱动力, 同时降低了原子扩散能力<sup>[8-10]</sup>; 较高时效温度下形成的 $\alpha$ 相表现为较明显的针状特征。

## 2.2 固溶和时效处理对合金力学性能的影响

固溶温度对合金力学性能及晶粒尺寸的影响示于图3。随着固溶温度的升高, 伸长率和断面收缩率基本保持不变, 16%~18%的伸长率和72%~75%的断面收缩率体现出固溶态合金良好的塑性特征。晶粒尺寸的变化与强度没有明显的对应关系, 固溶处理后合金强度始终大于900 MPa, 与已开发的生物医用材料相比<sup>[2]</sup>, TB12合金表现出更高的固溶态强度。与钛合金弹性模量的规律相似<sup>[11-13]</sup>, TB12的弹性模量对晶粒尺寸不敏感, 其固溶态模量保持在较低的范围60~63 GPa。由此可以看出: 固溶态合金具有高强度、低弹性模量以及良好塑性的性能匹配, 可以认为是一种具有高强度和低弹性模量的多功能材料。

时效温度对力学性能的影响示于图4。随着时效温度的升高, 合金强度先增大后减小; 510 °C时效后获得最高强度为1 350 MPa, 相应的伸长率和断面收缩率分别降低至8%和20%。由于温度是钛合金扩散相变的关键因素,  $\alpha$ 相的析出受相变驱动力和原子扩散速率的影响, 决定着 $\alpha$ 相的含量与形貌<sup>[14-15]</sup>。因此, 510 °C时效后获得最高强度是相变驱动力与原子扩散二者同时加强的结果。由于具有较高弹性模量 $\alpha$ 相的形成, 合金弹性模量增大至95~97 GPa。

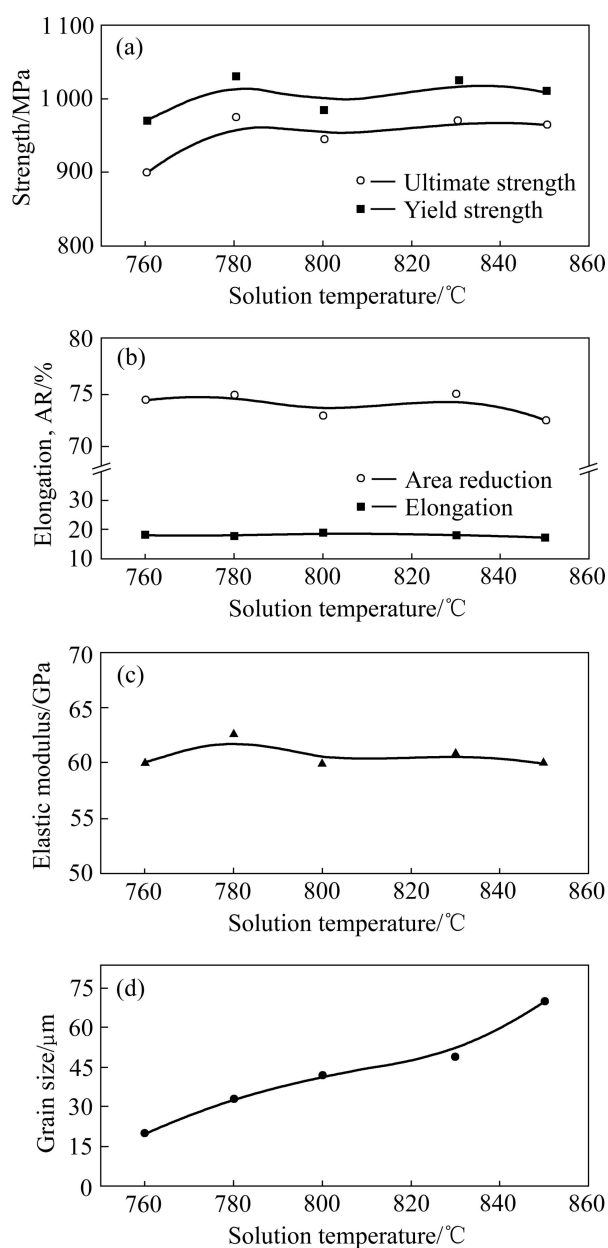


图3 TB12合金力学性能与固溶温度的关系

Fig. 3 Relationship between mechanical properties of TB12 alloy and solution temperature

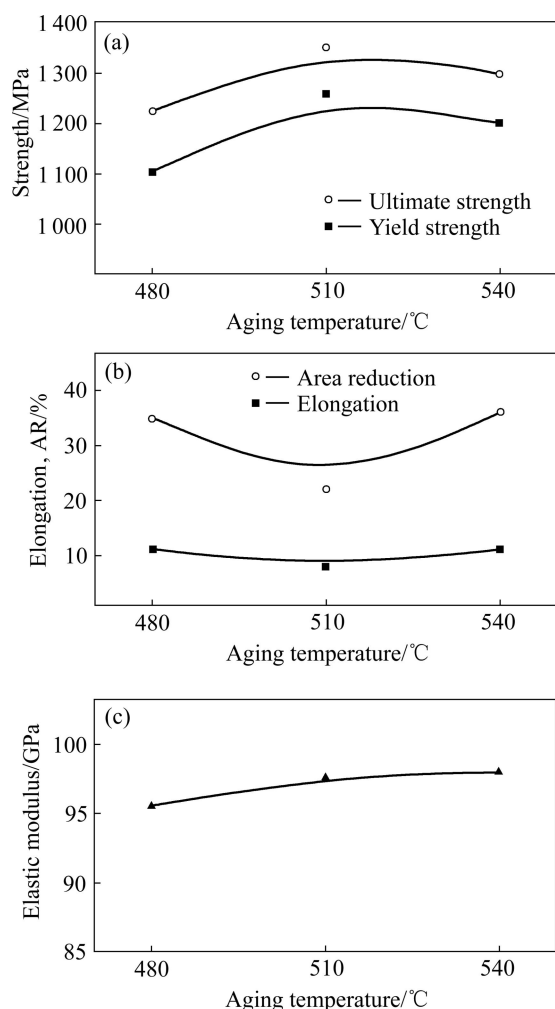


图 4 TB12 合金的力学性能与时效温度的关系

Fig. 4 Relationship between mechanical properties of TB12 alloy and aging temperature

### 2.3 弹性行为

由于固溶态合金展现出良好的力学性能匹配, 通过循环拉伸试验以评价其弹性性能, 结果示于图 5。

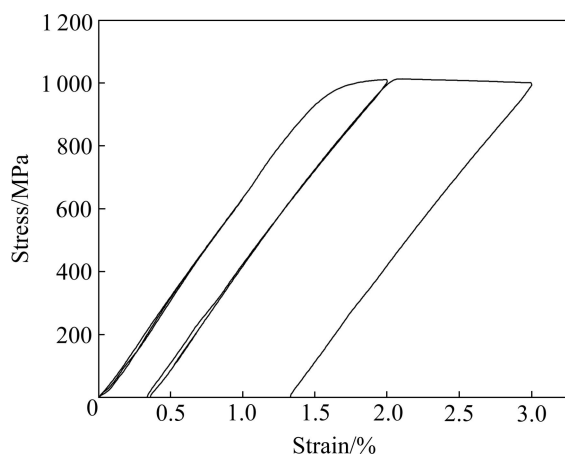


图 5 固溶态 TB12 合金的循环拉伸曲线

Fig. 5 Cycle tensile curve of solution treated TB12 alloy

当加载至应变 1%时, 卸载曲线与加载曲线完全重合, 表现为完全线弹性回复; 当加载至应变 2%时, 应力超过合金屈服点, 卸载后合金线弹性回复, 最大可回复应变达到 1.7%; 继续增大应变, 最大可回复应变将保持在 1.7%。尽管该合金没有表现出超弹性行为, 然而在高强度条件下保持了较高的可回复应变, 表现出较好的弹性性能。综合高强度、高塑性及良好弹性性能匹配, 新型 TB12 钛合金有望成为一种牙科正畸用新型材料。

## 3 结论

1) 固溶温度的升高使得等轴  $\beta$  晶粒尺寸增大, 晶粒尺寸的变化与合金性能没有明显的对应关系。因此, 固溶态合金保持了大于 900 MPa 的高强度, 较低的弹性模量范围 60~63 GPa 以及较高伸长率 16%~18%, 表明固溶态 TB12 合金具有良好性能匹配。

2) 时效析出针状  $\alpha$  相提高了合金强度, 使塑性降低以及弹性模量显著增大。

3) 循环加载试验表明固溶态合金具有较好的弹性性能, 最大可回复应变达到 1.7%。基于良好的综合力学性能, TB12 钛合金有望成为一种牙科正畸用新型材料。

## REFERENCES

- [1] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, COGIA A K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: A review[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54: 397-425.
- [2] KURODA D, NIINOMI M, MORINAGA M, KATO Y, YASHIRO T. Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 243: 244-249.
- [3] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement: A materials science perspective[J]. Biomaterials, 1998, 19: 1621-1639.
- [4] NIINOMI M, AKAHORI T, KATSURA S, YAMAUCHI K, OGAWA M. Mechanical characteristics and microstructure of drawn wire of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering C, 2007, 27: 154-161.
- [5] ES-SOUNI M, FISCHER-BRANDIES H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications—Ni allergy[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 38: 557-367.
- [6] DENKHAUS E, SALNIKOW K. Nickel essentiality, toxicity,

- and carcinogenicity[J]. Crit Rev Oncol Hematol, 2002, 42: 35–56.
- [7] 牛金龙, 余 森, 麻西群. 新型医用 TB12 钛合金不同状态下力学性能研究[J]. 钛工业进展, 2012, 29(4): 12–14.
- NIU Jin-long, YU Sen, MA Xi-qun. Research on mechanical properties under different state of a novel biomedical TB12 titanium alloy[J]. Titanium, 2012, 29(4): 12–14.
- [8] MADSEN A, ANDRIEU E, GHONEM H. Microstructural changes during aging of a near- $\alpha$  titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 1993, 171: 191–197.
- [9] TEIXEIRA J D C, APPOLAIRE B, AEBY-GAUTIER E, DENIS S, BRUNESSEAU F. Modeling of the effect of the  $\beta$  phase deformation on the  $\alpha$  phase precipitation in near- $\beta$  titanium alloys[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 4261–4271.
- [10] NG H P, DOUGUET E, BETTLES C J, MUDDLE B C. Age-hardening behaviour of two metastable beta-titanium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 7017–7026.
- [11] HAO Y L, NIINOMI M, KURODA D, FUKUNAGA K, ZHOU Y L, YANG R, SUZUKI A. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to a  $\alpha''$  martensite[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33: 3137–3144.
- [12] ELIAS L M, SCHNEIDER S G, SCHNEIDER S, SILVA H M, MALVISI F. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 432: 108–112.
- [13] KIM H S, RA T Y, YEO L D, BANG H J, YOO Y G, KIM W Y. Microstructure, elastic modulus and tensile properties of Ti-Nb-O alloy system[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2008, 24(1): 33–36.
- [14] LI P, HAO J Y, ZHAO J, DUAN H T. The influence of ageing treatment on the microstructure and the elastic modulus of Ti27Nb8Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 7469–7474.
- [15] MINA X H, EMURA S, NISHIMURA T, ZHANG L, TAMILSELVI S, TSUCHIYA K, TSUZAKI K. Effects of  $\alpha$  phase precipitation on crevice corrosion and tensile strength in Ti-15Mo alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 1480–1488.

(编辑 何运斌)