

工业化高性能医用 TC4ELI 合金棒材的研制

麻西群, 于振涛, 牛金龙, 张亚峰, 皇甫强, 刘春潮

(西北有色金属研究院 生物材料研究所, 西安 710016)

摘 要: 通过对以往工业化规模生产的 TC4ELI 合金工艺进行改进, 研究退火温度、时间对合金棒材显微组织的影响规律, 确定合金棒材加工过程中的最佳中间加热或退火工艺, 最终获得了组织细小均匀、综合力学性能优良的医用合金常用规格棒材。同时, 合金在保持高塑性的同时, 强度至少提高了 50~100 MPa, 完全满足新型医疗器械对材料性能的市场要求, 并可与进口产品相媲美。

关键词: TC4ELI 钛合金; 退火; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Preparation of high properties TC4ELI alloy bars for medical application on industry

MA Xi-qun, YU Zhen-tao, NIU Jin-long, ZHANG Ya-feng, HUANG Fu-qiang, LIU Chun-chao

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

Abstract: The effect of annealing temperature and time on the microstructures of the bars was studied after improving the processing of TC4ELI alloy bars, and the optimum intermediate heating or annealing technology of alloy bars was also determined during processing. Eventually, the alloy bars with the fine and homogeneous microstructure and excellent mechanical properties were achieved. Meanwhile, the strength of the alloys with very high plasticity were increased by at least 50~100 MPa, which meet fully the need of the new medical devices to material properties, and can be comparable with the imported products.

Key words: TC4ELI titanium alloy; annealing; microstructure; mechanical properties

Ti-6Al-4V ELI (TC4ELI) 由于其优异的生物相容性和良好的综合力学性能及耐腐蚀性成为第一种被引入生物材料领域的钛合金, 而且至今也是生物医疗器械产品中用量最大的钛合金, 一般用来制作人工关节、髓内针、接骨螺钉等创伤类及关节类植入器械^[1-2]。其常用棒材规格一般为 $d5\sim75$ mm, 由于近年国内外市场需求量的不断增加, 工业化生产不断加大, 而国内工业化生产的棒材产品与国外产品相比差距较大, 如加工工艺不稳定, 成分均匀和组织细化控制较差, 显微组织不稳定, 导致强度和塑性没有达到材料应有的匹配性, 致使骨科器械制作所需的高品质钛合金材料绝大多数依赖进口^[3-5]。因此, 为了改善国产化 TC4ELI 钛合金常用规格棒材的力学性能, 首先必须

获得相对细小的晶粒尺寸及较多的细小等轴 α 相。那么如何才能得到这样的组织? 本文作者通过研究退火温度、退火时间对合金显微组织的影响规律, 并根据工业化规模设备的能力来指导制定锻造及轧制等加工前合金棒材的热处理工艺, 并对优化热处理工艺后获得的棒材进行了力学性能及组织级别的分析。

1 实验

1.1 原材料的选择及成分设计

本研究选择合金方式进行配料, 以工业 0 级海绵钛、AlV₅₅ 合金和 Al 豆为原料, 在称料及配料过程中

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2011AA030101); 陕西省 13115 科技创新工程重大科技专项项目(2010ZDKG-96)

收稿日期: 2013-07-28; **修订日期:** 2013-10-10

通信作者: 麻西群, 高级工程师; 电话: 029-86222297; E-mail: maxiqun23@126.com

表 1 TC4ELI 合金 $d710\text{ mm}$ 铸锭的纵向化学成分

Table 1 Composition of TC4ELI alloy ingot in 710 mm diameter (mass fraction, %)

Sample	Al	V	Fe	C	N	H	O
TC4ELI	6.02	4.01	0.046 7	0.007 5	0.004 5	0.001	0.09
GBT/13810—2007	5.5–6.5	3.5–4.5	0.25	0.08	0.03	0.012	0.13

尽量避免杂质的引入，同时采用高真空自耗电弧炉多次熔炼技术以保证铸锭成分和组织的均匀性，通过熔炼工艺参数优化设计，发现熔炼电流太高容易导致晶粒长大，太低容易导致合金熔炼不均。同时，根据 Fe 含量对 Ti6Al4V 合金对力学性能的影响^[6-7]、熔炼过程中 O 含量的控制^[8-9]以及客户对合金植入物性能的临床要求，适当改变合金中的 Fe、O 含量，并保证其他元素满足国家标准 GB/T 13810—2007。最终选择适当的熔炼电流和电压制备出 4 t 级的 TC4ELI 合金铸锭 $d710\text{ mm}$ ，其铸锭纵向的化学成分如表 1 所列。表 1 中显示两种合金铸锭的纵向化学成分均匀稳定，该合金相变点为 $996\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 实验方法

对 $d710\text{ mm}$ 铸锭进行多镦多拔锻造及大变形轧制法相结合并优化工艺参数，最终获得不同规格 $d10\sim95\text{ mm}$ 的 TC4ELI 棒材，取较大规格 $d95\text{ mm}$ 的棒材分别进行 $700、850、950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火，保温 $0.5\sim3\text{ h}$ ，空冷，以此来揭示退火温度对合金显微组织变化的影响规律，并用来指导合金棒材在植入物加工及使用过程中的中间加热及热处理工艺。采用光学显微镜观察合金的显微组织及晶粒尺寸，采用 OLYMPUS PMG3 金相显微镜自带的图像分析软件来定量计算初生 α 相的含量，并对各合金棒材经适当的退火后进行室温力学性能的测试。图 1 所示为优化锻造工艺后制备的 $d95\text{ mm}$

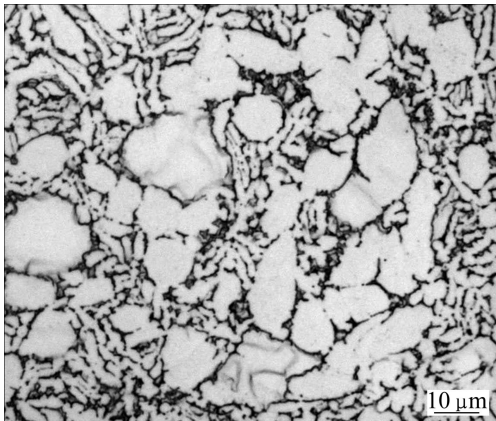


图 1 TC4ELI 钛合金 $d95\text{ mm}$ 棒材的原始等轴组织
Fig.1 Original microstructure of TC4ELI alloy bar in 95 mm diameter

棒材显微组织，组织主要为：等轴 α 相(体积分数为 70%)+条状 α 相+ β 晶间相。平均 α 晶粒尺寸约 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，分布均匀。

2 结果与分析

2.1 退火工艺对合金棒材显微组织的影响

2.1.1 退火温度对合金棒材显微组织的影响

图 2 所示为 TC4ELI 合金棒材经 3 种温度退火 1 h 后的显微组织。由图 2 可见： $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后的组织与原始态组织比较，没有明显变化，仍为等轴及条状初生 α 相。 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后，初生的条状 α 相溶解，变为细小球状 α 相，但初生的等轴 α 相尺寸及体积百分含量均未发生明显变化，这种组织有利于合金的加工塑性。随着退火温度升至 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， β 转变基体上的细小球状的 α 相逐渐变为许多位向不同的次生 α 相集束或 α 片层马氏体，这时初生等轴 α 相体积分数却明显减少至约 20% ，为典型的双态组织。这是由于合金在接近相变点温度退火，只有部分初生等轴 α 相发生了相转变，成为了 β 转变组织，然后经冷却时又在形成的 β 转变基体上形成了不同位向的 α 相集束。综上所述，为了提高合金的加工塑性，等轴 α 相及细小球状 α 相是最有利加工的显微组织，而次生 α 集束相或初生条状 α 相在以往加工中不利于合金的变形。因此，对于 TC4ELI 合金棒材在加工过程中的中间加热，选择低于相变点温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的加热温度最佳。同时考虑到工业化加工设备加热温度不能低于 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，最终确定的合金加热温度为 $850\sim920\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，空冷。对于棒材的去应力退火而不改变显微组织，选择 $710\sim750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温 $0.5\sim1\text{ h}$ 较为合适。

2.1.2 退火时间对合金棒材显微组织的影响规律

图 3 所示为 TC4ELI 合金棒材经 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 $0.5\sim3\text{ h}$ 后的显微组织。由图 3 可看出：合金经 0.5 h 退火后， β 转变基体上的初生条状 α 相已部分溶解转变为细小球状 α 相。退火时间延长至 1 h 后，初生的条状 α 相完全消失。随着退火时间的继续延长，细小的球状 α 相不断长大，数量增多，初生等轴 α 相也开始溶解，体积分数由 70% 逐渐减少至 20% ，见图 3(b)和图 3(c)。

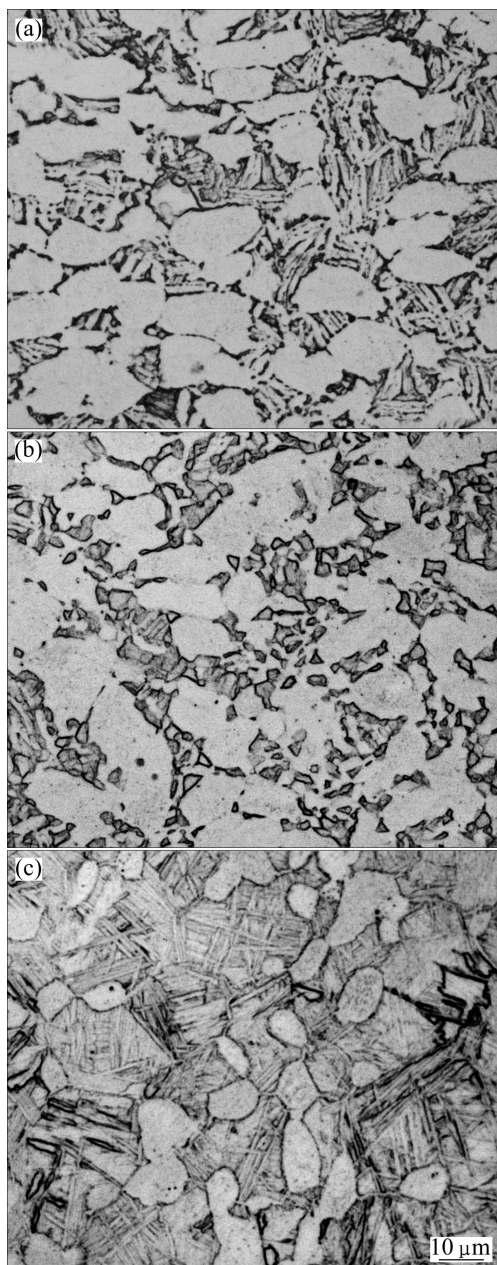


图2 经3种温度退火1 h后的显微组织

Fig.2 Microstructures of alloy after annealing at three temperatures for 1 h: (a) 700 °C; (b) 850 °C; (c) 950 °C

为了节省工业化成本,同时保证合金加工过程中的塑性变形,退火时间选择1.5~2 h最佳。

2.1.3 讨论

众所周知,TC4ELI合金为等轴组织时,可获得高强度、高塑性、优异的疲劳强度等综合力学性能,尤其是加工塑性最好;而合金中生成大量的马氏体片层组织时,其强度降低、塑性下降,性能低于双态组织^[10];组织为 α 相集束时,合金强度较高,塑性较差。在工业规模加工过程中,一般锻造及热轧组织中易形

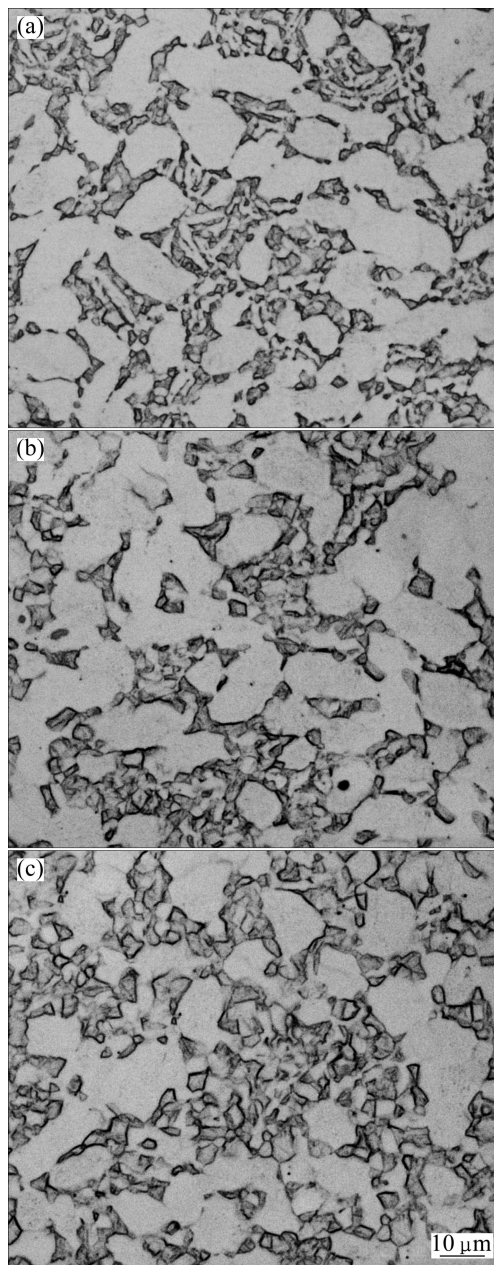


图3 经850 °C退火不同时间后的显微组织

Fig.3 Microstructures of alloy after annealing at 850 °C for different times: (a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 3 h

成条状 α 相组织,其原因主要由于过高温加热过程中形成的大量片层 α 马氏体所致。因此,首先必须从可控的中间加热或退火处理来消除大量片层 α 马氏体组织的形成;其次是增加加工过程中细小等轴晶粒的数量。而要想得到合金的细晶化,需在两相区中适度低的温度范围内进行较大变形量,随后在两相区较低温度下进行简单退火可获得等轴 α 组织,这是因为两相区随着加工温度的增加,等轴初生 α 相的数量会减少,组织为少量的等轴和条状或片层 α 集束。因此,

TC4ELI 合金经相变点附近加热时,不易获得大量的等轴细小 α 相。综上所述,为了获得大量细小等轴 α 相组织,同时满足工业化生产设备的能力,在此选择的中间加热工艺为850~920℃,保温1.5~2h,空冷;退火工艺为:710~750℃,保温0.5~1h空冷。

2.2 TC4ELI 典型规格棒材的显微组织及力学性能

通过以上退火和优化后的工艺最终获得的 $d10\sim95$ mm 医用 TC4ELI 棒材力学性能及组织级别见图4。 $d10\sim20$ mm 的棒材显微组织达到 GB/T 13810—2007 标准的 A.1 级, $d30\sim95$ mm 的棒材组织达到 A.3 级,比原工艺显微组织细化了1~3个等级,并且获得的棒材组织更加稳定,这说明加工工艺对组织的晶粒细化级别有非常重要的影响。

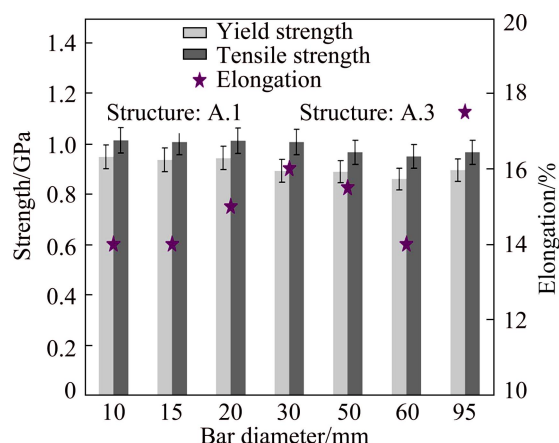


图4 TC4ELI 医用棒材常用规格力学性能

Fig.4 Mechanical properties of common TC4ELI medical bars

目前国内生产的棒材性能不稳定,强度和塑性匹配性较差,不能满足骨科植入器械的要求,而市场最需求的医用 Ti6Al4V 钛合金棒材性能最佳为:在保持伸长率大于10%的同时,屈服强度为900 MPa 以上,抗拉强度为1 000 MPa 以上。国外小规格 $d5\sim20$ mm 的 TC4ELI 棒材平均屈服强度为846.5 MPa,拉伸强度比国内生产的棒材高出60 MPa,屈服强度高出近40 MPa,塑性指标相当^[3]。本文通过工艺优化后,TC4ELI 合金强度达到甚至超过了普通 TC4 的水平,不仅延伸率提高到了14%以上,其常用规格棒材($d10\sim20$ mm)屈服强度全部为900 MPa 以上,抗拉强度也达到1 000 MPa 以上。尤其对于 $d30\sim95$ mm 的较大规格 TC4ELI 棒材,该合金的综合力学性能也已远远超越了普通 TC4 合金的性能水平。优化后的合金总体上在保持高塑性的同时,强度比原工艺棒材至少提高了50~100 MPa。不仅如此,根据退火对合金显微组织的影响,

还可采用适当调节加热及退火工艺,满足客户对组织及性能的不同要求。

3 结论

1) TC4ELI 钛合金棒材随退火温度的提高或退火时间的延长,初生条状 α 相发生溶解变为细小等轴 α 组织,随着 β 转变组织的不断长大,最后在相变点上下50℃转变为次生 α 集束相。

2) TC4ELI 钛合金棒材的工业化最佳中间加热工艺为:850~920℃,保温1.5~2h,空冷;退火工艺为:710~750℃,保温0.5~1h,空冷。

3) TC4ELI 医用钛合金常用规格 $d10\sim95$ mm 棒材在保持高伸长率($\geq 14\%$)的同时,强度至少提高了50~100 MPa,可与国外产品相媲美。

REFERENCES

- [1] 宁聪琴,周玉. 医用钛合金的发展及研究现状[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(1): 100-106.
NING Cong-qin, ZHOU Yu. Development and research status of biomedical titanium alloys[J]. Materials Science and Technology, 2002, 10(1): 100-106.
- [2] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, GOGIA A K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants — A review [J]. Progress in Materials Science, 2009, 54: 397-425.
- [3] 王卫民,林劭华,李雷,曹继敏. 外科植入物用 Ti6Al4V(ELI)合金棒材的成分、组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s555-s559.
WANG Wei-min, LIN Shao-hua, LI Lei, CAO Ji-min. Composition, microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V(ELI) alloy bars for surgical implant[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s555-s559.
- [4] 王卫民,林劭华,曹继敏,张占英,樊亚军. 热加工工艺对医用 TC4 合金棒材显微组织的影响[J]. 钛工业进展, 2012, 29(3): 14-29.
WANG Wei-min, LIN Shao-hua, CAO Ji-min, ZHANG Zhan-ying, FAN Ya-jun. Effect of thermal processing on microstructure of medical TC4 alloy bars[J]. Titanium Industry Progress, 2012, 29(3): 14-29.
- [5] 王蕊宁,杨建朝,吕立强,高文柱,奚正平. 不同热处理工艺对工业 TC4 合金板材组织和性能的影响[J]. 钛工业进展, 2010, 27(6): 27-29.
WANG Rui-ning, YANG Jian-chao, LÜ Li-qiang, GAO Wen-zhu, XI Zheng-ping. Influence of heat-treatment on microstructure and mechanical properties of TC4 plate[J].

- Titanium Industry Progress, 2010, 27(6): 27-29.
- [6] 刘清华. 合金元素含量对 Ti-6Al-4V 合金动态力学性能的影响[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2012: 1-43.
- LIU Qing-hua. Effect of the content of alloying elements on dynamic mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2012: 1-43.
- [7] 樊亚军, 曹继敏, 杨华斌, 陈志宏, 李 雷. Fe 含量对 Ti-6Al-4V 钛合金力学性能的影响[J], 金属热处理, 2013, 38(3): 21-23.
- FAN Ya-jun, CAO Ji-min, YANG Hua-bin, CHEN Zhi-hong, LI Lei. Effect of Fe content on mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy [J]. Heat Treatment of Metals, 2013, 38(3): 21-23.
- [8] 郭景杰, 崔世恭. Ti6Al4V 合金 SIM 熔炼过程中氧元素的溶解与控制[J]. 材料科学与工艺, 1999, 21(3):18-21.
- GUO Jing-jie, CUI Shi-gong. Oxygen solubility and its control in Ti6Al4V melt during ISM process [J]. Material Science and Technology, 1999, 21(3): 18-21.
- [9] 周茂华. TC4 钛合金均匀性研究[J]. 特钢技术, 2009, 15(60): 28-31.
- ZHOU Mao-hua. Study on homogenization of TC4 titanium alloy[J]. Special Steel Technology, 2009, 15(60): 28-31.
- [10] 陈 军, 杨海英, 赵永庆, 王廷询. 热处理对 TC4-DT 钛合金棒材组织和性能的影响[J]. 材料热处理技术, 2010, 39(6): 143-146.
- CHEN Jun, YANG Hai-ying, ZHAO Yong-qing, WANG Ting-xun. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of TC4.DT alloy bar[J]. Material and Heat Treatment, 2010, 39(6): 143-146.
- (编辑 杨幼平)