



高性能医用钴基合金强化机理的研究进展

李伟雄^{1,2,3}, 许 赧^{2,3}, 李 琮^{2,4}, 韦习成¹, 杨丽景^{2,3}, 宋振纶^{2,3}

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072;

2. 中国科学院 宁波工业技术研究院 慈溪生物医学工程研究所, 宁波 315300;

3. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;

4. Medtronic Neuromodulation, Minnesota 55432, USA)

摘 要: MP35N 合金是一种高性能医用钴基合金, 具有优良力学性能、耐腐蚀和良好的生物相容性等优点, 在医疗器械和航天航空具有广阔的应用前景。综述 MP35N 合金的力学性能和两种强化工艺冷变形和时效处理对其性能的影响, 将 MP35N 合金强化机理分为 4 类并加以详细阐述, 描述不同强化机理的发展历程和现状。分析 MP35N 合金不同强化机理的优缺点和未来关于 MP35N 合金的研究思路。

关键词: 医用钴基合金; MP35N; 强化机理; 时效; 冷变形

中图分类号: TG135.1

文献标志码: A

随着当前社会健康产业的迅猛发展, 医用金属材料研究已成为当今全球材料产业的一大热点^[1-3]。目前, 临床应用的医用金属材料主要有不锈钢、钴基合金、钛及钛合金、镍钛形状记忆合金等几大类, 从耐腐蚀性和力学性能综合衡量, 钴基合金是最优良的材料之一, 其生物相容性与其在植入机体的腐蚀行为密切相关, 合金植入机体后一般会保持钝化状态且点蚀倾向非常小, 对应力腐蚀断裂也不敏感^[4]。钴基合金的耐腐蚀性远强于不锈钢的, 生物相容性与不锈钢的相当, 耐磨性是所有医用金属材料中最好的, 因此, 相对于传统的医用不锈钢, 钴基合金更适合用做体内承载条件苛刻的长期植入品^[5-6]。

医用钴基合金包括钴铬钼合金、钴铬钨镍合金、钴镍铬钼钨铁合金和 MP35N 钴镍合金及其烤瓷合金。MP35N 钴镍合金属于医用钴基合金中的高端品种, 1967 年由 SMITH^[7]发明, 是 SPS Technologies, Inc. 的注册商标。MP35N 合金按组织分类, 属于 MP(Multiphase alloys)系列合金之一, 其化学成分为 35%Co、35%Ni、20%Cr、10%Mo。在温度超过 816 ℃ 时, MP35N 合金为单相的面心立方点阵结构, 由于具有低的相变点, 因此, 当冷却到室温或室温以下时, 这种单相组织仍能保留下来, MP35N 合金在经过机械变形后, 能呈现六角形晶格点阵排列而得到强化效果,

既具有较好的力学性能又有优良的抗腐蚀性能^[8]。冷轧退火状态的 MP35N 是均匀的, 显微组织呈无第二相质点的面心晶格排列, 冷加工后其强度会大大提高, 时效处理后强度会进一步升高。因此, MP35N 合金被广泛应用于航空紧固件、深水钻探设备、巡航导弹发射装置、石油工业和造船业等条件苛刻的工作场合^[9]。

图 1 所示为几种常用医用金属材料的力学性能^[6, 10]。由图 1 可以看出, MP35N 合金是 MP 系列合金中强度最佳的, 相比于其他金属其强度更是优势明显。基于这样优异的力学性能, MP35N 合金也逐渐成为了医用领域的备选材料。早在 20 世纪 60 年代, ESCALAS 等^[11]就对 MP35N 合金的医用可靠性进行了生物鉴定, 并通过大量的活体动物实验证明 MP35N 合金不仅具有良好的力学性能(韧性和耐腐蚀性), 同时也不会引起不良生物组织反应, 无毒副作用, 适合于骨骼移植、整形手术等医学应用。在后续的成年马的骨折修复手术等一些列实验中, 都证明了 MP35N 合金能可以用作很好的移植替代材料^[12-14]。20 世纪 90 年代以来, 以 MP35N 合金为代表的医用钴基合金材料由于兼具生物相容性和耐体液腐蚀特性以及良好的抗疲劳性和硬度高、耐磨损等诸多优点, 被广泛应用于膝关节矫形假体、髋关节和骨折固定装置

基金项目: 宁波市产业技术创新及成果产业化重大项目(2013B10046)

收稿日期: 2015-06-01; **修订日期:** 2016-01-12

通信作者: 宋振纶, 研究员, 博士; 电话: 13867853975; E-mail: songzhenlun@nimte.ac.cn

等^[15-18]。随着现代临床的逐渐发展,研究者们发现人体骨骼的弹性模量只有 3~20 GPa 而传统医用金属的模量则远高于这个值,采用高弹性模量金属会造成应力屏蔽现象,不利于人体新骨骼的生长^[19-20]。尽管 MP35N 合金也属于高弹性模量金属,但研究表明 MP35N 模量与其强度密切相关,同时 MP35N 又以导丝器械为主要产品导向,良好的强度指标是后续成品生产不可或缺的,因此,研究 MP35N 合金的强度问题,也将会对其弹性模量优化具有良好的指引意义^[21-22]。

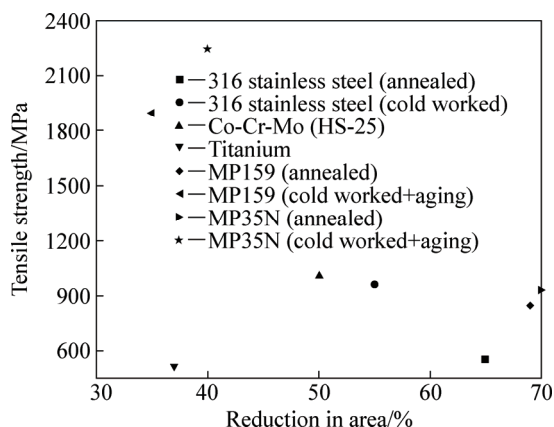


图1 几种常见医用金属材料力学的性能^[6, 10]

Fig. 1 Mechanical properties of some well-known biomaterials for medical device applications^[6, 10]

与大多数镍基和钴基高温合金通过金属间化合物相强化不同, MP35N 合金通过冷变形和时效强化^[23-24]。YOUNKIN^[6]指出未变形的 MP35N 合金屈服强度为 414 MPa, 抗拉强度为 931 MPa, 经过 55%冷加工变形并时效处理后其屈服强度增加到 2137 MPa, 抗拉强度增加到 2241 MPa。SHAJI 等^[25-26]在研究时效处理对 MP35N 合金性能影响的研究中发现, 53%冷拔态的 MP35N 合金屈服强度为 1440 MPa, 时效处理后强度会增加到 1792 MPa, 同时时效处理后合金的断裂韧性会由冷加工时的 126 MPa 下降到 98 MPa。TOPLOSKY 等^[27]也指出室温下 65%冷变形 MP35N 合金屈服强度和抗拉强度分别为 1571 MPa 和 1705 MPa, 时效处理后屈服强度会增大到 2030 MPa, 抗拉强度会增大到 2088 MPa, 在 4K 低温时 65%变形 MP35N 时效后屈服强度和抗拉强度甚至能分别达到 2513 MPa 和 2664 MPa。如此高的力学强度也使得 MP35N 有望成为高温超导替代材料。总而言之, 冷加工变形可以使 MP35N 合金达到一次强化目的, 后续时效处理则可以实现二次强化, 但对于这两种工艺下 MP35N 合金强化的本质原因, 一直存有争议。WANG

等^[28]发现退火态含银芯 MP35N 合金丝, 在冷加工退火后会出现脆性断裂现象, 分析认为可能是冷加工过程中的位错和低于 980 °C 下不完全退火导致 MP35N 合金变硬的综合结果, 同时也有可能是退火工艺过程中生成的 μ 相会使 MP35N 合金硬化, 使脆性增加所引起。时效处理后二次强化, 有研究者认为是时效过程中形成了 Co_3Mo 沉淀和 HCP 相原因^[29], 也有研究者认为是 Suzuki 偏析所致^[30-31]。

由于 MP35N 合金材料不常见等原因, 国内针对 MP35N 合金力学性能方面的研究寥寥无几。近年来, 随着人口老龄化的加剧和人类健康医疗水平的提高, 金属医疗器械的植入寿命出现了新的要求, MP35N 合金的研究也受到了关注。比较有代表性的是美国美敦力公司对提高 MP35N 合金使用寿命方面的研究^[32-33]。鉴于此, 本文作者回顾 MP35N 合金力学行为研究, 概述该合金的强化机理, 并针对 MP35N 最新研究进展对其发展方向进行了展望。

1 MP35N 合金的强化

MP35N 合金强化机理的研究经历了一个漫长的过程, MP35N 合金固溶处理状态下为单一的 FCC 结构组织, 但其室温下的亚稳相以及冷加工相在时效时其组织和缺陷有多种变化。所以对 MP35N 合金冷加工和时效处理强化机理的研究结果也就存在着多样性, 对其强化本质的认识也就存在着差异性, 但总的看来, 可以分为以下几种情况。

1.1 冷加工强化

1.1.1 相变强化

最早关于 MP35N 合金冷加工强化机理的论述是, 相变致强化理论, 1970 年 GRAHAM 等^[23]在对 MP 合金的研究中发现, 冷加工过程中合金的强度的增加, 是由于冷变形过程中马氏体相变引起的, 合金 FCC 基体中形成了非常细小的网状 HCP 板条。但这种 HCP 相又与传统意义上的理想密排六方相不同, 其轴比 c/a 为 1.67, 比理想密排六方晶体轴比 1.633 要高, 但 GRAHAM 等^[23]则认为正是由于这种高的 c/a 比值导致了, 冷加工 MP 合金中薄片状的 HCP 相呈交织网络分布, HCP 相相互作用而引起强化。GRAHAM 等^[23]观察分析了冷加工 MP35N 合金对应的显微结构和衍射花样(见图 2), 证明了基体中 HCP 相的存在。

1986 年, TAWANCY 等^[34]研究与 MP35N 合金结构类似的钴基合金 Haynes alloy No. 25, 发现冷变形过

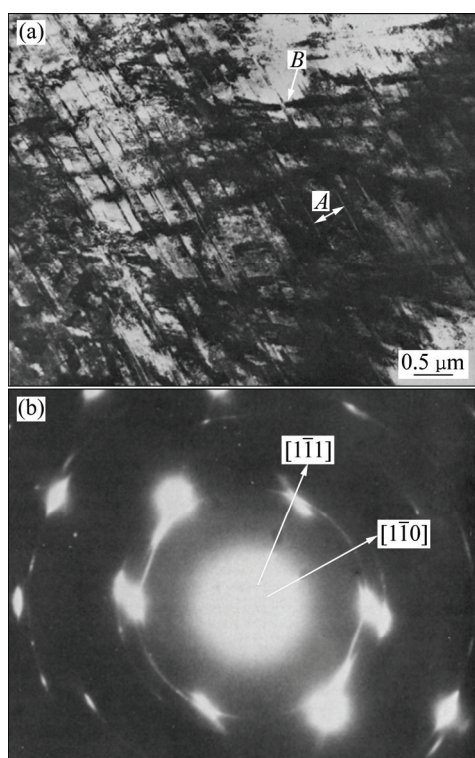


图 2 MP35N 合金电子显微图像和衍射花样^[23]

Fig. 2 Electron micrograph and diffraction pattern of NP35N alloy^[23]: (a) Microstructure; (b) Transmission diffraction pattern

程中同样会有 HCP 相形成, 新形成的 HCP 相恰好能起到细化 FCC 基体晶粒的作用, 从而实现强化。1992 年, SINGH 等^[35]指出, 高应变硬化率冷加工过程中, MP35N 合金 {111} 面上会形成带有缺陷的板条状结构 HCP 相, 蠕变测试表明, MP35N 合金会随着蠕变速率的增加而逐渐形成六方马氏体相, 其中 800 °C 是马氏体相高速形成阶段。

随着探测技术的升级, 2001 年以来, 研究者们在冷变形 MP35N 组织中发现了 HCP 结构的马氏体之外的一种纳米级结构相。ISHMAKU 等^[36-37]发现, MP35N 合金冷变形过程中会在 {111} 面上形成织构和纳米级的细板状物, 细板状物对 FCC 基体有强化作用, 因此推导出冷变形合金拉伸强度、硬度显著增加, 是因为基体中小细板增加了位错运动阻碍。HAN 等^[38]指出冷变形 MP35N 合金不仅会形成纳米级细板结构, 还会形成高密度位错, 从而导致合金的强化。另外, 冷变形过程还会导致织构的产生和退火孪晶界的旋转, 厚度只有几个原子层厚的纳米板会在惯习面 {111} 上形成。冷变形时效后 MP35N 室温下屈服强度会达到 2125 MPa, 而显微结构表明时效过程中纳米细板总长会增加而厚度基本不变。

1.1.2 孪晶强化

从 1980 开始, 就有部分研究者对冷加工 MP35N 合金显微组织为马氏体的结论提出了质疑, RAGHAVAN 等^[39]利用 TEM 手段对 MP35N 合金的相变进行了研究, 并最终发现, 冷加工过程中 MP35N 合金中并没有形成 HCP 结构的 ϵ 相, 而只有变形孪晶存在, 冷加工态 MP35N 强度的增加是由于位错运动受到孪晶阻碍所致。RAGHAVAN 等^[40]还通过不同温度下 MP35N 合金的拉伸实验指出, 室温下变形的 MP35N 合金显微组织结构中没有 HCP 相产生, 只有大量的孪晶结构, 而 77 K 处理的 MP35N 合金显微组织中在某些孤立部位有少量的 HCP 结构 ϵ 相, 总含量小于 5%^[40]。但后来, HAN 等^[41]的实验结果证明, MP35N 合金降温至 77 K 的整个过程中并没有出现马氏体相转变, 即不存在 RAGHAVAN 等^[39]提出的 HCP 结构 ϵ 相。

随后数十年来, 研究者们对冷加工 MP35N 合金的显微组织结构研究变得更为系统, 1997 年, ASGARİ 等^[42]在对低层错能面心立方金属硬化机制和显微组织演变机理的研究中指出, MP35N 合金硬化过程分为 4 个阶段, 分别为应变硬化初始阶段、孪晶形成阶段、孪晶取向无序阶段和二次孪晶形成阶段, MP35N 合金冷加工变形阶段只有孪晶形成, 冷变形强化是由于孪晶界阻碍晶体滑移所致。ASGARİ^[43]还研究了不同晶粒尺寸下的 MP35N 合金强化行为, 研究结果表明, 晶粒尺寸越小, 孪晶变形越困难; 低层错能多晶材料在晶粒很细时加工硬化率会大大低于大晶粒材料的, 而且细晶 MP35N 时效处理后无二次硬化现象。这时由于变形孪晶是不均匀变形导致的晶粒取向差的结果, 细晶难以形成变形孪晶。在另一种 MP 系列合金 MP159 的力学性能研究中, 马淑波通过透射电镜观察到了 MP159 合金变形过程中形成的呈交织网络分布的薄片, 这些薄片多数为形变孪晶, 少数为 HCP 相^[44]。1999 年前后, LU 等^[45-47]通过计算机模拟绘制出了 MP159 合金的基体 FCC 相、孪晶和 HCP 相的电子衍射图样, 确定了这三种结构的最佳特征取向, 通过对比 TEM 衍射花样和计算机模拟电子衍射图样发现, 冷拔加工过程中 MP159 合金 FCC 晶粒中主要显微结构为, 含有交织网状的细板, 细板间为层错、位错缠结, 板条为孪晶。因此, 导致冷加工 MP159 合金强化的根本原因是孪晶和层错的产生。

近年来, 织构对强化的影响颇受关注。LI 等^[48]指出 MP35N 合金 FCC 基体中 {111} 取向织构的体积分数越高, 金属屈服强度越高。PRASAD 等^[32]发现冷拔后出现孪晶的主要是 {111} {112} 取向, 孪晶由表及里

逐渐增多, TEM 结果表明, 冷变形 MP35N 合金显微组织中有纳米孪晶、二次孪晶和位错产生, 因此孪晶界阻碍位错的滑移是 MP35N 合金强度增加的主要原因。

随着显微组织测试手段的逐步提高和研究认识的逐渐深入, 自上世纪 90 年代开始, MP35N 冷加工显微组织是孪晶结构而不是马氏体的观点被众多研究者所公认。冷加工变形 MP35N 合金的显微组织结构中只有大量的孪晶结构和二次纳米孪晶结构, 之前研究者们观察到的纳米级细板结构其本质上是纳米孪晶而已^[32, 49]。因此, MP35N 合金冷加工强化的根本原因是孪晶引起的强化。

针对大变形量的 MP35N 合金进行了一系列研究, 图 3 所示为 60% 变形量的冷拔态和时效处理的 MP35N 合金显微组织。由图 3 可以看出, 大量的孪晶存在于冷变形态合金组织中, 而时效处理后 MP35N 合金中的孪晶密度有所减少, 但是组织中仍存在大量的畸变组织和层错。因此, 孪晶对冷变形态合金的强化作用是非常显著的, 但是时效态孪晶的强化作用在这里还不明朗。

1.2 时效强化

1.2.1 沉淀析出强化

对于 MP 合金时效后的进一步强化, 1970 年开始,

GRAHAM 等^[23]就认为是因为时效处理过程中, 冷加工过程产生的 HCP 相能稳定存在, 时效时合金中的 Mo 原子会向 HCP 相附近集聚、形核长大, 形成密排六方结构的 Co_3Mo 沉淀相所致。这一说法得到 DRAPIE 等^[50]的支持。TAWANCY 等^[34]研究 FCC 基体向 HCP 结构的相变过程, 提出冷加工 Haynes alloy No. 25 合金进行时效时 HCP 相会长大, 最终引起合金的时效强化^[34]。

2000 年前后, 关于 MP 合金的时效强化机理为更多的研究者们所密切关注, 相关强化机理研究也更为系统, 1998 年 ASGARI 等^[29]在 590 °C 对冷变形 MP35N 合金进行时效 4 h 处理后发现, 合金屈服强度会由冷加工前的 1250 MPa 增加到了 1750 MPa, 并称为“二次硬化”, 实验表明, 这种现象只会发生在合金冷变形量超过一定程度的情况下。而且时效处理过程中, 溶质原子会向层错处偏析, 引起 HCP 相形核和粗化, 导致 MP35N 合金发生了“二次硬化”现象。同时, 冷加工过程产生的高密度位错, 是几纳米大小的 HCP 相形核和粗化的必要条件。SHAJI 等^[51]也发现冷拔态 MP35N 合金在 593 °C 时效处理 4 h 后, 其强度和硬度会比冷加工态有进一步提高, 硬度增加量达 14%, 冷加工量小于 50% 时, 合金的断面收缩率会由冷加工态时从 60% 下降到 53%, 塑性略有下降, 但当冷加工量超过这一阈值时合金断面收缩率会显著下降到 10% 左右,

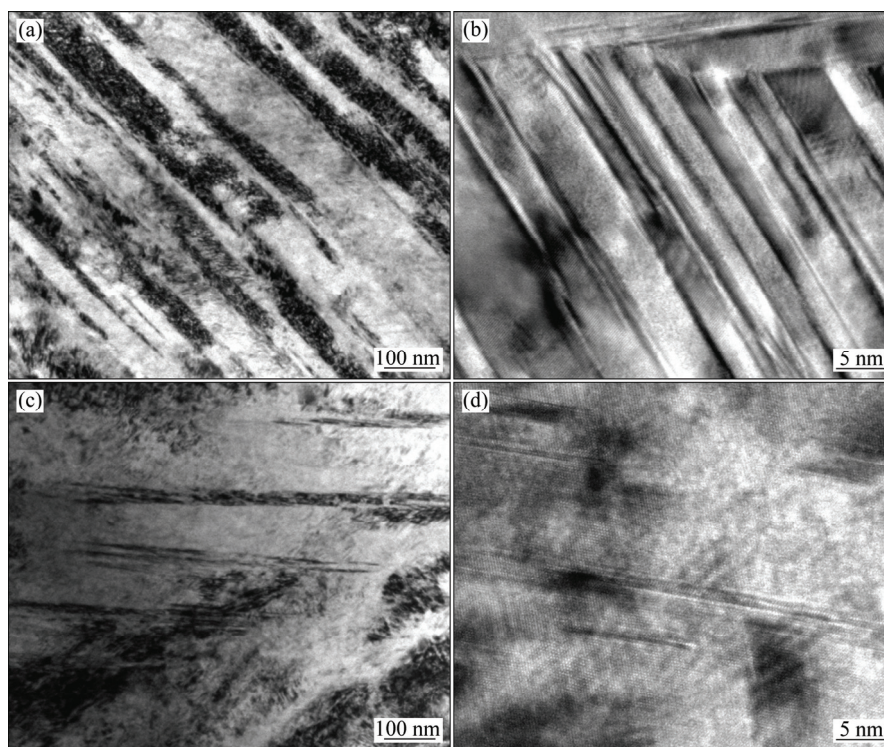


图 3 MP35N 合金的显微组织

Fig. 3 Microstructures of MP35N alloy: (a), (b) 60% cold working; (c), (d) 60% cold working and aging

出现脆性断裂。这主要是由于时效过程中 MP35N 合金内有 HCP 相形成, 冷加工位错在切过 HCP 相时会导致应力不稳定而产生剪切带。LU 等^[52]在研究 MP159 合金时效强化机制中发现纳米级析出了 Ni_3X 型沉淀相 γ' , 并认为该析出相是时效强化的根本原因。ASGARI^[53]研究了超级合金 AEREX350 的应变硬化机理, 将固溶处理后的 AEREX350 合金在压缩变形中的强化分为 4 个阶段, 其中冷变形后 700~900 °C 时效过程中的强化是由于形成了 L_{12} 结构的 γ' 相(如图 4 所示), 超过 900 °C 时效在晶界和晶内形成的是有序 HCP 相 $\eta(\text{Ni}_3\text{Ti})$ ^[53-54]。SAMIEE 等^[55]在对 Ni-Co 合金析出强化研究中发现, 800 °C 时效 25 h 后, 经 1050 °C 固溶处理的试样晶界处仍存在 η 沉淀, 基体上均匀分布着细小的 γ' 相。这些沉淀相在时效过程中 η 沉淀会变长, γ' 相也会粗化, 从而提高应力断裂寿命。

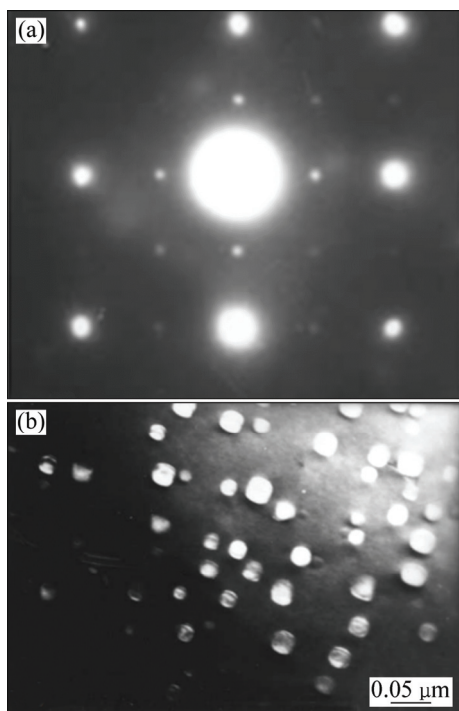


图 4 时效处理 AEREX350 合金[100]衍射花样与中心暗场相^[53]

Fig. 4 [100] diffraction pattern (a) and CDF (centered dark field) image (b) obtained from superlattice spot in aged AEREX350 alloy^[53]

1.2.2 溶质偏析强化

针对 MP35N 合金时效强化机理研究, 部分研究者也提出了与沉淀析出强化不同的观点论, 早在 1992 年, SINGH 等^[56]发现, 当应变超过 0.15 或 0.2 时, MP35N 合金才会产生加工硬化现象, 譬如 48%冷变形后合金强度可以由 390 MPa 增加到 1385 MPa, 相应的

在{111}上会形成有缺陷的 FCC 孪晶和六方马氏体。经 650 °C 退火 4 h 后会, 合金出现二次强化现象, 合金强度由 1385 MPa 增加到 1935 MPa, 但并未观察到明显的显微组织结构改变, 推测强化是由于时效过程中溶质偏析所致, 但作者没有给出直接证据。

后来, LI 等^[57]通过相图计算和 DSC 研究指出, 时效处理后的 MP35N 合金理论上会有拓扑密堆六方相(μ 相)沉淀析出, 但通过 TEM 却未能发现除孪晶之外的析出相存在, 但是却发现了时效后 MP35N 的电阻增大效应。众所周知, 沉淀相会减少溶质原子, 从而导致电阻下降。因此时效处理后 MP35N 合金电阻的增大现象间接表明了时效处理后无沉淀相产生。这与上述提出的析出强化机制矛盾, 也进一步支持了溶质偏析强化的可能性。OTOMO 等^[58]在对 51%冷变形 Co-Ni 基合金(成份与 MP35N 合金类似)时效处理后发现, 时效处理后合金的弹性模量会增加到 230 GPa, 同时内耗降低, 拉伸强度增加, 并把模量和内耗变化归结于时效过程中溶质原子和空位的重新排布, 从而使溶质原子偏析, 并钉扎位错。

近期, SORENSEN 等^[31]指出, 冷加工 MP35N 合金显微组织结构中只有孪晶和层错无 HCP 相。时效处理后, 晶粒尺寸和主要组织构成不会发生改变, 因此 MP35N 合金时效后二次硬化是由于 Mo 原子优先在层错和孪晶处偏聚的缘故, 而且 Mo 原子的偏聚量会与时效前 MP35N 合金的冷加工变形量成比例关系。这与 HAN 等^[59]以前提出的 MP159 合金时效强化机制一致。HAN 等^[59]通过对不同显微组织部位原子含量的测定实验, 定量说明了时效处理过程中 MP159 合金的 Mo 原子偏聚现象(见图 5)。这是当前溶质偏析强化理论的重要支撑。

2 展望

数十年来针对 MP 系列合金强化机制的探索, 研究者们做了大量的研究工作, 但是一直存在着争论。随着现代检测技术的升级, 近十年的研究表明 MP35N 合金冷加工显微结构主要为孪晶。20 世纪 90 年代, 所发现的纳米级细板结构也在近年来的研究中表明其本质是纳米孪晶和细小的二次孪晶。另一方面, 相变在近年的研究中一直无法找到支撑, MP35N 合金冷加工强化机制, 逐渐形成了孪晶强化为主的形势。但是孪晶的作用机理, 目前还没有公认的模式。

MP 合金冷变形后的时效强化越来越得到重视, 特别是最近有关冷拔 MP35N 合金失效后模量的变化

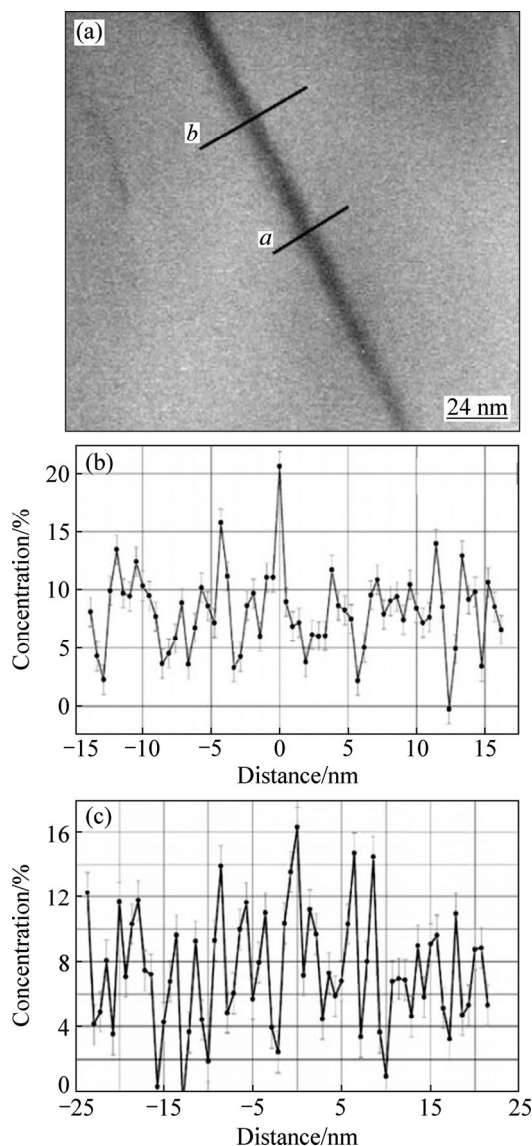


图5 MP159试样层错结构和对应的Mo原子分布^[59]

Fig. 5 Vertical stacking fault of MP159 specimen and corresponding Mo atoms distribution^[59]: (a) Stacking fault; (b) Mo atomic distribution of a in Fig. 5(a); (c) Mo atomic distribution of b in Fig. 5(a)

引起了研究者的争论。一方面, 模量随强度变化, 会对合金的使用寿命产生影响, 从而影响合金的应用; 另一方面, 目前的研究结果还不能支撑任一强化机理。沉淀析出型强化和溶质原子偏析致强化理论是当前最被看好的两类强化机理。但在最新几年的研究中, 没有观察到之前报道的析出相, 只有孪晶结构和Mo原子偏聚现象。而时效过程中MP35N合金中Mo原子和其他元素的局部偏析扩散现象, 给MP35N合金的二次强化解释带来了新的思路, 但是原子偏析一般只发生在很短的距离范围内, 难以确定偏析和强化之间

的直接关系。

随着人类医疗健康水平的逐步提高, MP35N合金作为重要的钴基医用金属材料以及当前综合性能最优的医用材料, 探讨其强化机理, 对改进其服役寿命, 进而提高人体植入器械的使用寿命, 对人类的医疗康复具有相当高的应用价值。围绕材料服役寿命这一主题, 对MP35N合金强化机理的研究主要在于孪晶组织强化机理、析出相的存在、元素偏析机理以及与材料强度和模量的关系。为了解决上述问题, 除了进行显微组织分析以外, 还需其他测试方法的引入。目前已经利用多功能力学谱仪对冷拔态MP35N合金进行了连续的时效分析, 以便从宏观把握整个时效过程中MP35N合金的性能变化。通过连续时效分析, 对MP35N合金模量和内耗变化进行了原位分析, 发现其冷加工后其模量下降约常规金属的4~5倍, 并在时效处理后回复。将进一步就MP35N合金弹性模量的规律性变化, 进行实验研究和动力模型研究, 为显微组织分析提供参考。

3 结语

1) 医用钴基合金在大变形量冷加工、时效后, 表现出独特的模量变化和强度变化。针对医用钴基合金强化机理的研究, 为钴基合金的冷加工与时效工艺提供理论基础, 有助于进一步提高合金性能, 延长合金在医用器械的使用寿命, 满足日益增长的医用器械的性能要求。

2) 回顾MP合金强化机理相关研究成果, 重点讨论近期MP35N合金强化作用方面的最新进展和问题。对于后期MP合金的强化机理研究, 应重点关注冷加工过程孪晶和强化之间的具体模型探索, 时效强化过程中, 溶质偏析对合金强化的直接支撑和相关支撑模型建立以及其他影响时效强化的关键性因素探索。

REFERENCES

- [1] 牛金龙, 田宇兴, 余森, 麻西群, 于振涛. 正畸用新型TB12钛合金的组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 23(S1): s326-s330.
NIU Jin-long, TIAN Yu-xing, YU Sen, MA Xi-qun, YU Zhen-tao. Microstructure and mechanical properties of TB12 alloy developed for dental orthodontics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 23(S1): s326-s330.
- [2] 王松, 廖振华, 刘伟强. 医用钛合金热氧化处理工艺及其耐磨损、耐腐蚀性能和生物活性的研究进展[J]. 中国有色金

- 属学报, 2015, 24(6): 1466–1473.
- WANG Song, LIAO Zhen-hua, LIU Wei-qiang. Research progress on thermal oxidation process and wear, corrosion resistance and bioactivity of biomedical grade titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 24(6): 1466–1473.
- [3] 张兴东, 刘立斌, 王建丽, 熊翔. 高效组合材料设计方法在生物钛合金领域的应用[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2836–2843.
- ZHANG Xing-dong, LIU Li-bin, WANG Jian-li, XIONG Xiang. Application of high-efficiency combinatorial approach in biomedical titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2836–2843.
- [4] HU R, ORNBERG A, PAN J. Investigation of influence of small particles in MP35N on the corrosion resistance in synthetic biological environment[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(10): 341–344.
- [5] 史胜凤, 林军, 周炳, 王小祥. 医用钴基合金的组织结构及耐腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 37–41.
- SHI Sheng-feng, LIN Jun, ZHOU Bing, WANG Xiao-xiang. Microstructure and corrosion resistance of medical cobalt-based alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 37–41.
- [6] YOUNKIN C N. Multiphase MP35N alloy for medical implants[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1974, 8(3): 219–226.
- [7] SMITH G. Cobalt-nickel base alloys containing chromium and molybdenum: U.S., Patent 3356542[P]. 1967–12–05.
- [8] 许金科. 制作弹簧的最好材料-MP35N合金[J]. 机械工程材料, 1980, 6(11): 50–57.
- XU Jin-ke. The best material for spring manufacture-MP35N alloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1980, 6(11): 50–57.
- [9] 任强, 李春福, 荣金仿, 崔世华, 李雅杰. Ni-Co-Cr-Mo合金MP35N的抗CO₂腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(5): 403–406.
- REN Qiang, LI Chun-fu, RONG Jin-fang, CUI Shi-hua, LI Ya-jie. Resistance to CO₂-induced corrosion of Ni-Co-Cr-Mo alloy MP35N[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(5): 403–406.
- [10] 鲁世强. MP159合金的强化机理和热态变形特性[D]. 西安: 西北工业大学, 1999: 1–101.
- LU Shi-qiang. Strengthening mechanisms and hot deformation characteristics of MP159 alloy[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 1999: 1–101.
- [11] ESCALAS F, GALANTE J, ROSTOKER W, PHILIP S. MP35N: A corrosion resistant, high strength alloy for orthopedic surgical implants: Bio-ssay results[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1975, 9(3): 303–313.
- [12] GALUPPO L D, STOVER S M, ALDRIDGE A, HEWES C, TAYLOR K T. An in vitro biomechanical investigation of an MP35N intramedullary interlocking nail system for repair of third metacarpal fractures in adult horses[J]. Veterinary Surgery, 2002, 31(3): 211–225.
- [13] LESSAR J F, COBIAN K E, MCINTYRE P B, MAYER D W. Medical electrical lead conductor formed from modified MP35N alloy: U.S., Patent 7138582[P]. 2006–11–21.
- [14] GARDNER C J, TRISNADI J, KIM T K, BRAMMER K, REISS L, CHEN L H, JIN S. Controlled metallic nanopillars for low impedance biomedical electrode[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(5): 2296–2303.
- [15] 梁芳慧. 关节置换植入物用材料临床应用现状及发展趋势[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(1): 112–117.
- LIANG Fang-hui. Clinical application and development of materials used for joint replacement implants[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2009, 27(1): 112–117.
- [16] 郝亮, 戴闽, 帅浪, 程涛, 范红先, 宗世璋. 人工关节磨损产物金属离子钴、铬对人单核细胞分泌肿瘤坏死因子的影响[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007, 11(1): 67–69.
- HAO Liang, DAI Min, SHUAI Lang, CHENG Tao, FAN Hong-xian, ZONG Shi-zhang. Effect of Co²⁺ and Cr³⁺ as artificial joint wear product on tumor necrosis factor secreted from human mononuclear cells[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2007, 11(1): 67–69.
- [17] MARTI A. Cobalt-base alloys used in bone surgery[J]. Injury, 2000, 31: 18–21.
- [18] SÜRY P, SEMLITSCH M. Corrosion behavior of cast and forged cobalt-based alloys for double-alloy joint endoprotheses[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1978, 12(5): 723–741.
- [19] 黄晶晶, 杨柯. 镁合金的生物医用研究[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 67–69.
- HUANG Jing-jing, YANG Ke. Research on magnesium alloys for bio-medical applications[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 67–69.
- [20] 袁广银, 章晓波, 牛佳林, 陶海荣, 陈道运, 何耀华, 蒋垚, 丁文江. 新型可降解生物医用镁合金JDBM的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2476–2488.
- YUAN Guang-yin, ZHANG Xiao-bo, NIU Jia-lin, TAO Hai-rong, CHEN Dao-yun, HE Yao-hua, JIANG Yao, DING Wen-jiang. Research progress of new type of degradable biomedical magnesium alloys JDBM[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2476–2488.
- [21] WANG X, KAMENEV K V. Review of modern instrumentation for magnetic measurements at high pressure and low temperature[J]. Low Temperature Physics, 2014, 40(8): 735–746.
- [22] HUANG Y, KONG J F, VENKATRAMAN S S. Biomaterials and design in occlusion devices for cardiac defects: A review[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(3): 1088–1101.

- [23] GRAHAM A H, YOUNGBLOOD J L. Work strengthening by a deformation-induced phase transformation in "MP alloys"[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1970, 1(2): 423–430.
- [24] GRAHAM A H. Strengthening of "MP alloy" during ageing at elevated temperatures[J]. *Transaction of the ASM*, 1969, 62: 930–935.
- [25] SHAJI E M, KALIDINDI S R, DOHERTY R D, SEDMAK A S. Plane strain fracture toughness of MP35N in aged and unaged conditions measured using modified CT specimens[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 340(1): 163–169.
- [26] SHAJI E M, KALIDINDI S R, DOHERTY R D, SEDMAK A S. Fracture properties of multiphase alloy MP35N[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 349(1): 313–317.
- [27] TOPLOSKY V J, HAN K. Mechanical properties of cold-rolled and aged MP35N alloys for cryogenic magnet applications[C]//*Transactions of the International Cryogenic Materials Conference-ICMC*. USA: AIP Publishing, 2012: 125–132.
- [28] WANG L, LI B, ZHANG H. Embrittlement phenomenon of Ag core MP35N cable as lead conductor in medical device[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013, 18: 213–218.
- [29] ASGARI S, EL-DANAF E, SHAJI E, KALIDINDI S R, DOHERTY R D. The secondary hardening phenomenon in strain-hardened MP35N alloy[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(16): 5795–5806.
- [30] SORENSEN D, LI B Q, GERBERICH W W, MKHOYAN K A. Investigation of secondary hardening in MP35N wires[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2013, 19(S2): 1778–1779.
- [31] SORENSEN D, LI B Q, GERBERICH W W, MKHOYAN K A. Investigation of secondary hardening in Co-35Ni-20Cr-10Mo alloy using analytical scanning transmission electron microscopy[J]. *Acta Materialia*, 2014, 63: 63–72.
- [32] PRASAD M, REITERER M W, KUMAR K S. Microstructure and mechanical behavior of an as-drawn MP35N alloy wire[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 610: 326–337.
- [33] PRASAD M, REITERER M W, KUMAR K S. Microstructure and mechanical behavior of annealed MP35N alloy wire[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 636: 340–351.
- [34] TAWANCY H M, ISHWAR V R, LEWIS B E. On the FCC→HCP transformation in a cobalt-base superalloy (Haynes alloy No. 25)[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1986, 5(3): 337–341.
- [35] SINGH R P, DOHERTY R D. Strengthening in MULTIPHASE (MP35N) alloy: Part II. elevated temperature tensile and creep deformation[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1992, 23(1): 321–334.
- [36] ISHMAKU A, HAN K. Characterization of cold-rolled and aged MP35N alloys[J]. *Materials Characterization*, 2001, 47(2): 139–148.
- [37] ISHMAKU A, HAN K. Deformation induced nanostructure and texture in MP35N alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(16): 5417–5420.
- [38] HAN K, XIN Y, ISHMAKU A. Strain hardening by formation of nanoplatelets[J]. *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation*, 2004, 28: 95–100.
- [39] RAGHAVAN M, BERKOWITZ B J, KANE R D. A transmission electron microscopic investigation of phase transformations in MP35N[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1980, 11(1): 203–207.
- [40] RAGHAVAN M, BERKOWITZ B J. Strain induced transformation in MP alloys[J]. *Scripta Metallurgica*, 1980, 14(9): 1009–1012.
- [41] HAN K, ISHMAKU A, XIN Y, GARMESTANI H, TOPLOSKY V J. Mechanical properties of MP35N as a reinforcement material for pulsed magnets[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2002, 12(1): 1244–1247.
- [42] ASGARI S, EL-DANAF E, KALIDINDI S R, DOHERTY R D. Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy FCC alloys that form deformation twins[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, 28(9): 1781–1795.
- [43] ASGARI S. Anomalous plastic behavior of fine-grained MP35N alloy during room temperature tensile testing[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 155: 1905–1911.
- [44] 马淑波, 张 匀, 常 昕, 周 敬. MP-159 合金强化机制的透射电子显微镜研究[J]. *材料工程*, 1990, 4: 35–37.
- MA Shu-bo, ZHANG Yun, CHANG Xin, ZHOU Jing. An Investigation of strengthening mechanism of MP-159 alloy by TEM[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1990, 4: 35–37.
- [45] LU Shi-qiang, SHANG Bao-zhong, LUO Zi-jian, WANG Ren-hui, ZENG Fan-chang. Investigation on the cold deformation strengthening mechanism in MP159 alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31(1): 5–13.
- [46] 鲁世强, 尚保忠, 罗子健, 曾凡昌, 刘 昱. 钴基高温合金 MP159 的性能、组织及应用[J]. *材料科学与工程*, 1998, 16(3): 42–45.
- LU Shi-qiang, SHANG Bao-zhong, LUO Zi-jian, ZENG Fan-chang, LIU Yu. Properties, microstructure and application of cobalt-base superalloy MP159[J]. *Materials Science & Engineering*, 1998, 16(3): 42–45.
- [47] LU Shi-qiang, SHANG Bao-zhong, LUO Zi-jian, WANG Ren-hui, ZENG Fan-chang. The effect of the thermal exposure on microstructure of MP159 alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(22): 5449–5456.
- [48] LI B, STEIGAUF T. Crystallography texture and mechanical properties of MP35N wire[C]//*Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference 2007*. California, USA: ASM International, 2008: 120–123.

- [49] LI B Q, STEIGAUF T, MCINTYRE P, SORENSEN D. Texture and microstructure of Ag core MP35N wire with NDR Process[C]//Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference 2009. Minneapolis, USA: ASM International, 2010: 111–114.
- [50] DRAPIER J M, VIATOUR P, COUTSOURADIS D, HABRAKEN L. Hardening mechanisms in multiphase alloy MP35N[J]. *Cobalt*, 1970, 49:171–186.
- [51] SHAJI E M, KALIDINDI S R, DOHERTY R D. Influence of cold-work and aging heat treatment on strength and ductility of MP35N[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 272(2): 371–379.
- [52] LU Shi-qiang, HUANG Bo-yun, HE Yue-hui, TANG Jian-cheng. Hardening mechanism of MP159 alloy induced by aging[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2004, 12(2): 256–259.
- [53] ASGARI S. Structure and strain hardening of superalloy AEREX350[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 118(1): 246–250.
- [54] NAJAFI H, ASGARI S. Strain hardening mechanisms in aged AEREX350 superalloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 398(1): 204–208.
- [55] SAMIEE M, ASGARI S. Influence of solution treatment on precipitation behavior of a Ni-Co alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(2): 93–96.
- [56] SINGH R P, DOHERTY R D. Strengthening in multiphase (MP35N) alloy: Part I. Ambient temperature deformation and recrystallization[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1992, 23(1): 307–319.
- [57] LI B Q, SORENSEN D, STEIGAUF T. Phase transformation study on MP35N wire for lead conductor[C]//Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference 2011. USA: ASM International, 2013: 131–138.
- [58] OTOMO T, MATSUMOTO H, NOMURA N, CHIBA A. Influence of cold-working and subsequent heat-treatment on Young's modulus and strength of Co-Ni-Cr-Mo alloy[J]. *Materials Transactions*, 2010, 51(3): 434–441.
- [59] HAN G W, JONES I P, SMALLMAN R E. Direct evidence for Suzuki segregation and Cottrell pinning in MP159 superalloy obtained by FEG (S) TEM/EDX[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(10): 2731–2742.

Progress on strengthening mechanisms of high performance medical cobalt based alloy

LI Wei-xiong^{1,2,3}, XU Cheng^{2,3}, LI Qiong^{2,4}, WEI Xi-cheng¹, YANG Li-jing^{2,3}, SONG Zhen-lun^{2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Cixi Institute of Biomedical Engineering, Ningbo Institute of Industrial Technology,
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315300, China;

3. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

4. Medtronic Neuromodulation, Minnesota 55432, USA)

Abstract: MP35N alloy is a kind of high performance medical cobalt based alloy, which has good mechanical properties, corrosion resistance and good biocompatibility. It has wide application prospect in medical devices and aerospace. The mechanical properties of MP35N alloy and two kinds of strengthening processes on properties of the alloy were summarized. The strengthening mechanism of MP35N alloy was divided into four categories, and the development and current situation of different strengthening mechanisms were described. The advantages and disadvantages of different strengthening mechanisms of MP35N alloy as well as the ideas about MP35N alloy in the future research were analyzed.

Key words: medical cobalt based alloy; MP35N; strengthening mechanism; ageing; cold deformation

Foundation item: Project (2013B10046) supported by Industry Technology Innovation and Industrialization of Ningbo, China

Received date: 2015-06-01; **Accepted date:** 2016-01-12

Corresponding author: SONG Zhen-lun; Tel: +86-13867853975; E-mail: songzhenlun@nimte.ac.cn

(编辑 王超)