

## Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>Nb 医用钛合金相变与力学性能

麻西群, 于振涛, 牛金龙, 余 森

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

**摘 要:** 研究 Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>Nb 医用钛合金中相变演化过程和亚稳相对合金强度和弹性模量的影响规律。结果表明: Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>Nb 合金中相的演化过程为 $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha$ , 其中亚稳 $\omega$ 相及 $\alpha''$ 相的尺寸、数量及分布对合金强度、弹性模量及塑性的影响显著。 $\omega$ 相的尺寸越小, 数量越多, 分布越均匀, 这有利于提高合金强度, 降低塑性和弹性模量; 通过控制亚稳 $\omega$ 相及 $\alpha''$ 相的尺寸、数量和分布, 可以在一定范围里调整 Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>Nb 合金的力学性能变化, 从而得到更好的生物力学性能匹配。

**关键词:** 钛合金; 相变; 强度; 弹性模量

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

## Phase transformation and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>Nb alloy for biomedical application

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

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

**Abstract:** The phase transformation and the effect of metastable phase on the strength and elastic modulus of the Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>Nb alloy were investigated. The results indicate that, the evolution of phase transformation is  $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha$  in order. The grain size, amount and distribution of metastable  $\omega$  phase and  $\alpha''$  phase have significant effect on the strength, elastic modulus and plasticity of the alloy. The smaller the size, the more the quantity and the more equally the distribution of the  $\omega$  phase, which are of benefit to increasing the strength and decreasing the plasticity and modulus. The mechanical properties of Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>Nb alloy can be adjusted by controlling the grain size, the amount and the distribution of the  $\omega$  phase and  $\alpha''$  phase for better biomechanical compatibility.

**Key words:** Ti alloy; phase transformation; strength; elastic modulus

近年来, 骨科临床研究发现钛合金植入材料的力学相容性非常重要, 良好的生物力学相容性可以有效缓解甚至消除“应力屏蔽”现象, 从而改善外科手术治疗效果和器械的服役年限。Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>25</sub>Nb(简称 TLM)是新一代介稳 $\beta$ 型生物医用外科植入钛合金材料, 该合金具有良好的生物力学相容性, 这归功于其较为复杂的相变过程。介稳 $\beta$ 型钛合金具有低模量的主要因素归根结底还是跟合金亚稳相的生成有关, 亚稳相的结构类型、形貌尺寸、分布等对合金的低模量性能有极其重要的影响<sup>[1-3]</sup>。YU 等<sup>[4]</sup>研究发现 Sn、Nb

元素的添加可有效降低 TLM 钛合金的弹性模量, 并且其组织状态为亚稳 $\alpha''$ 、 $\omega$ 和亚稳 $\beta$ 相共存。HAO 等<sup>[5]</sup>的研究发现, 在 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金中,  $\beta$ 相区固溶和 400 以下低温时效可导致高的拉伸强度和疲劳寿命, 这归功于时效形成的细小 $\alpha'$ 和 $\omega$ 相; 合金在这个温度时效后, 其弹性模量可从 100 GPa 减少到 60 GPa。ZHOU<sup>[6]</sup>等研究 Ti-Ta 时发现, 提高 $\alpha'$ 相含量可降低弹性模量, 提高抗拉强度; 提高 $\alpha''$ 相含量可提高弹性模量, 降低抗拉强度。因此, 可推断在 Ti-Ta 合金中, 含有最高 Ta 含量的 $\alpha'$ 组织, 或含有最低 Ta

含量的 $\alpha''$ 可降低弹性模量, 提高抗拉强度。总之, 当 Ta 含量在一个临界中间位置(具有 $\alpha'$ 和 $\alpha''$ 组织)时, 得到的性能最适合。本文作者以 Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>2.5</sub>Nb 钛合金为研究对象, 通过时效处理来控制合金相变过程, 研究合金亚稳相的生长规律和分解机制, 揭示出不同亚稳相对合金力学性能的影响规律, 为获得具有良好生物力学相容性的钛合金设计提供新思路。

## 1 实验

实验用 TLM 钛合金棒材通过真空熔炼、锻造、热轧获得。采用变温时效和等温时效两种方法研究合金的相变过程, 具体对 TLM 钛合金棒材进行 6 种不同工艺的热处理(见表 1), 然后将试样机械研磨、抛光和侵蚀处理后进行金相显微观察和 X 射线衍射分析。透射电镜(JEM-3010)试样分别从金相试样上切取, 研磨后进行双喷电解减薄。采用标准拉伸试样进行力学性能(MTS810 型)测试。

表 1 TLM 合金的不同热处理工艺

Table 1 Heat treatment process of TLM alloy

No.	Heat treatment
1	Solution treatment
2	Aging at 300 for 4 h
3	Aging from 300 to 400 at 5 /min
4	Aging from 400 to 450 at 5 /min
5	Aging at 480 for 4 h
6	Aging at 510 for 4 h

## 2 讨论与分析

### 2.1 亚稳相的生长规律

图 1 所示为 TLM 钛合金在 $\beta$ 相区以上固溶处理后的金相组织和 XRD 谱。从图 1(a)可以看出, 金相组织中只有等轴状的 $\beta$ 晶, 其平均晶粒尺寸为 20  $\mu\text{m}$ 。图 1(b)进一步证实了 TLM 合金经 $\beta$ 相区以上固溶处理后的组织为全 $\beta$ 相。

为了观察 TLM 合金中亚稳相的形成规律, 利用低温时效产生的溶质扩散率较低的原理来获得 $\beta \rightarrow \alpha$ 的中间相变过程。在 300 时效 4 h 后, 首先 $\beta$ 基体整个区域只形成了大量椭球状 $\omega$ 相, 并呈高度弥散状分布, 尺寸在十几个纳米左右, 如图 2(a)所示。将试样以 5 /min 的速率从 300 升温至 400 时效后,

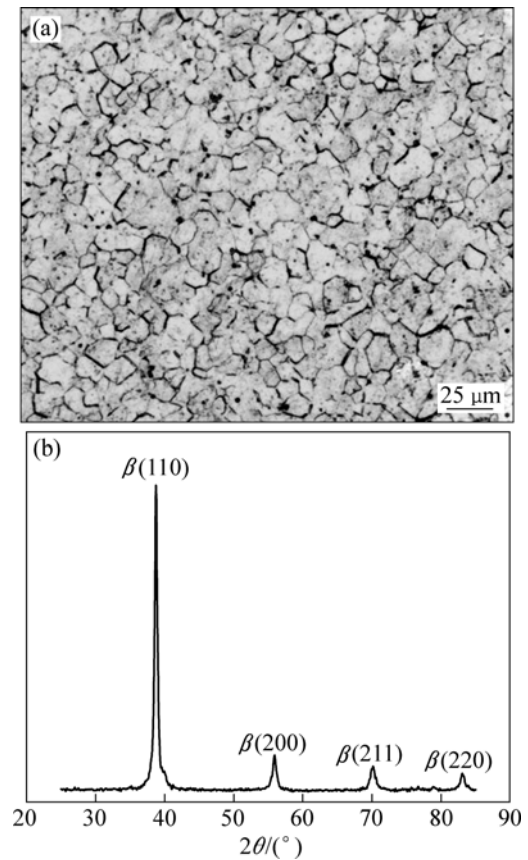


图 1 TLM 合金固溶处理后的显微组织与 XRD 谱

Fig.1 Microstructure (a) and XRD pattern (a) of TLM alloy after aging

亚稳 $\omega$ 相长大至 50~60 nm, 如图 2(b)所示, 这时 $\omega/\beta$ 相界面处形成了大量的位错和畸变, 给 $\alpha''$ 相成核提供了条件, 同时 $\omega$ 相开始发生分解, 这是 $\omega$ 相 $\rightarrow \alpha''$ 相的临界形成条件。对试样继续以 5 /min 的速率升温至 450 , 结果如图 2(c)所示,  $\omega$ 相基本完全分解, 只有极其少量的残余, 同时少量针状 $\alpha''$ 相开始形核并长大, 其宽度几乎与 $\omega$ 相的短轴尺寸相同。

TLM 合金等温 480 时效 4 h 后, 少量板条 $\alpha$ 相形成(见图 3(a)), 大量粗而短的 $\alpha''$ 相形核并长大于 $\alpha$ 相内部(如图 3(b))。当合金时效温度升高至 510 时,  $\beta$ 相基本上全部转变成相互交叉的 $\alpha$ 马氏体, 如图 3(c)所示。TLM 钛合金不同热处理状态下的相结构转变如表 2 所列。

### 2.2 亚稳相对力学性能的影响

TLM 合金不同相结构时在室温下的拉伸力学性能如表 3 所列。结果显示, TLM 钛合金 No.1~6 在室温下的屈服强度在 340~748 MPa 之间, 抗拉强度为 645~1270 MPa, 断面收缩率为 6%~39%, 弹性模量最

低达到了 38 GPa。其中,  $\beta$ 相区以上固溶处理后的 TLM 合金的屈服强度和抗拉强度最低,但是伸长率和弹性模量最高,这与组织中较小的 $\beta$ 相晶粒有关。然而,对于 No.2,  $\omega$ 相以十几纳米的尺寸均匀分布在合金的整个晶粒内,这时合金表现出很大的脆性,但获得的弹性模量最低。随着 $\omega$ 相的部分分解和针状 $\alpha''$ 相的形成,合金弹性模量明显较固溶处理后增高,而弹性模量为 55 GPa,见 No.3。表明 $\omega$ 相的尺寸效应对合金强度、塑性和弹性模量有着明显影响。由于 $\omega$

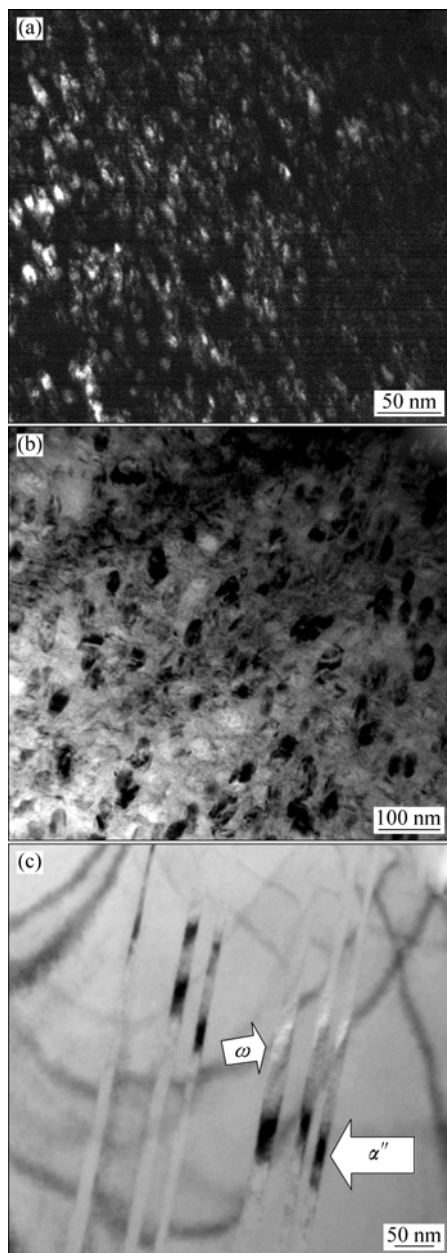


图 2 TLM 合金中亚稳态 $\omega \rightarrow \alpha''$ 的相变演化过程

**Fig.2** Metastable phase transformation from  $\omega$  to  $\alpha''$  in TLM alloy: (a) Massive  $\omega$  phase formation initially; (b)  $\omega$  phase growing by about 60 nm; (c) Most of  $\omega$  disappearing and little  $\alpha''$  phase formation

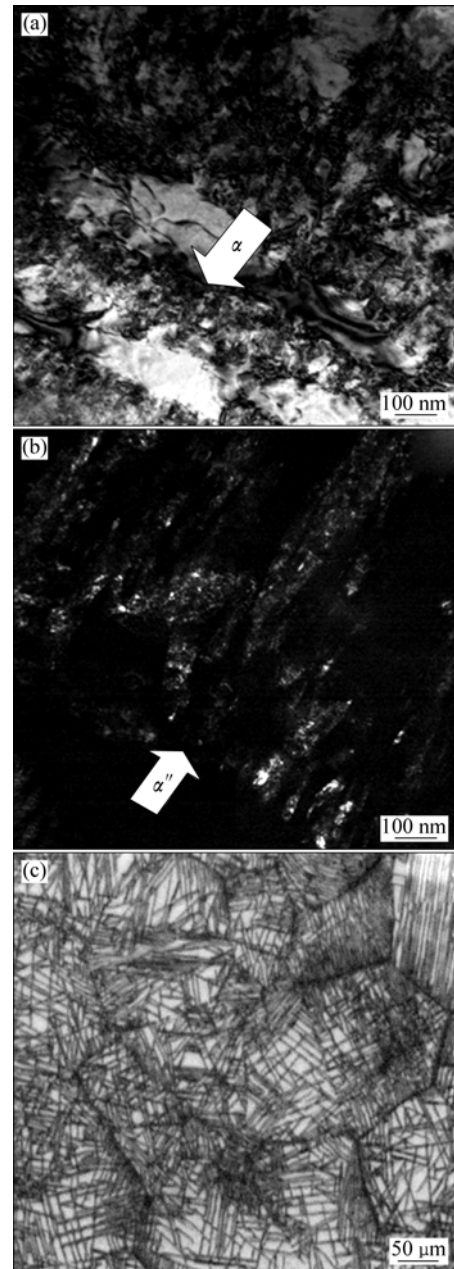


图 3 TLM 合金中马氏体 $\alpha'' \rightarrow \alpha$ 的相转变过程

**Fig.2** Martensitic transformation from  $\alpha''$  to  $\alpha$  in TLM alloy: (a)  $\alpha$  lath martensites formation; (b) Dark-field-TEM of  $\alpha''$  in  $\alpha$  lath martensites; (c) All of  $\alpha$  martensites phase formation

表 2 TLM 钛合金的相转变过程

**Table 2** Phase transformation in TLM alloy

No.	Phase structure	Phase feature
1	$\beta$	20 $\mu\text{m}$
2	$\beta, \omega$	$\sim 15$ nm
3	$\beta, \omega$	$\sim 60$ nm
4	$\beta$ , little $\omega$ and $\alpha''$	Lath $\alpha''$ phase
5	$\beta, \alpha'', \alpha$	Short and wide $\alpha''$
6	$\beta, \alpha$	Intersection of $\alpha$

相的尺寸为纳米级, 当 $\omega$ 相为十几纳米时, 其强度最大, 弹性模量最低; 当 $\omega$ 相长大至 60 nm 左右时, 合金的强度、塑性和弹性模量与人体骨的生物力学匹配性较好。这也表明 $\omega$ 相对合金强度的提高和弹性模量的降低有极其重要的贡献。在 No.4 中,  $\omega$ 相基本分解完成, 而晶内少量针状 $\alpha''$ 相开始缓慢形核时, 合金的强度明显降低, 但仍稍高于固溶处理后的强度, 同时弹性模量大大降低。当粗而短的 $\alpha''$ 相存在于 $\alpha$ 板条马氏体内时, 即 No.5 的强度上升到了 700 MPa 以上。当 TLM 合金的 $\beta$ 基体上只有大量相互交叉的 $\alpha$ 板条马氏体时(No.6), 材料的强度和弹性模量均较高。由此可见, TLM 合金在中间亚稳相形核的临界条件处可获得较为良好的生物力学性能, 尤其是在 $\omega \rightarrow \alpha''$ 转变阶段, 合金的弹性模量和强度匹配度最佳。因此, 通过控制亚稳 $\omega$ 相及 $\alpha''$ 相的尺寸、数量和分布, 可以在一定范围内调整 TLM 合金的力学性能变化, 从而得到更好的生物力学性能匹配。

表 3 不同热处理后 TLM 合金的力学性能

Table 3 Mechanical properties of TLM alloy at different heat treatments

No.	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	$R_m/\text{MPa}$	$A_5/\%$	$E/\text{GPa}$
1	340	645	39	54
2	1265	1270	6	38
3	580	780	33	55
4	370	665	31	51
5	700	765	23	75
6	748	868	22	78

### 3 结论

1) Ti3Zr2Sn3Mo25Nb 钛合金在 $\beta$ 相区 750 保温

30 min 后可获得晶粒尺寸为 20  $\mu\text{m}$  的全 $\beta$ 相等轴晶, 其相变演化过程为 $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha$ 。

2) 纳米 $\omega$ 相对合金的生物力学性具有明显的尺寸效应。十几纳米的 $\omega$ 相高度弥散分布在基体时, 合金虽弹性模量较低但表现为脆性; 当 $\omega$ 相此消彼长至 60 nm 左右时, 合金具有优良的生物力学相容性。

### REFERENCES

- [1] MAJUMDAR P, SINGH S B, CHAKRABORTY M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques — A comparative study[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 489: 419–425.
- [2] RAABE D, SANDER B, MA D. Theory-guided bottom-up design of b-titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments neugebauer[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 4475–4487.
- [3] PACHLAA W, KULCZYKA M. Nanocrystalline titanium produced by hydrostatic extrusion[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 205: 173–182.
- [4] YU Zhen-tao, ZHENG Yu-feng, NIU Jin-long, HUANG Fu-qiang, ZHANG Ya-feng, YU Sen. Microstructure and wear resistance of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-15Nb (TLM) alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(S1): 495–499.
- [5] HAO Y L, LI S J, SUN S Y, YANG R. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications[J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3(2): 277–286.
- [6] ZHOU Ying-long, NIINOMI M, AKAHORI T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 371(25): 283–290.

(编辑 李向群)