

外科植入物用 Ti6Al4V(ELI)合金棒材的成分、组织和力学性能

王卫民, 林劭华, 李雷, 曹继敏

(西安赛特金属材料开发有限公司, 西安 710016)

摘要: 对国内外外科植入物用 Ti6Al4V(ELI)合金棒材的成分、组织和力学性能进行分析、比较, 发现国内产品在一定程度上与国外产品相当, 但存在成分、组织和性能等方面稳定性的差异。西安赛特金属材料开发有限公司通过近几年的生产实践, 探索出有效控制该合金棒材成分、组织和性能的方法, 为国内医疗器械行业提供一种高品质的棒材。

关键词: Ti6Al4V; 外科植入物; 棒材; 组织; 力学性能

中图分类号: TF 804.3 文献标志码: A

Composition, microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V(ELI) alloy bars for surgical implants

WANG Wei-min, LIN Shao-hua, LI Lei, CAO Ji-min

(Xi'an Saite Metal Material Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: Through investigation on composition, microstructure and mechanical properties of foreign surgical implant and domestic product, it is found that domestic product has the same nature with the foreign surgical implant, but there are variations of stability in quality, composition, microstructure and properties. Through the development in recent years, effective control measures for composition, microstructure and properties of surgical implants were obtained by Xi'an Saite Metal Material Co., Ltd., to provide high-quality products for surgical implants.

Key words: Ti6Al4V; surgical implant; bar; microstructure; mechanical properties

Ti6Al4V 合金具有优良的力学性能、耐腐蚀性及生物相容性, 是一种理想的外科植入材料。有关新型医用材料的研究很多, 但 Ti6Al4V 合金仍是国内外技术最成熟、应用最广泛的外科植入物用钛合金, 其加工材规格多为直径 5~75 mm, 广泛应用于齿根植入、内固定螺钉、膝盖骨、髋关节和髋臼等方面, 近年来市场需求量不断增加^[1-3]。

在国外, Ti6Al4V 合金早在 20 世纪 50~60 年代已在医学领域得到应用, 美国外科植入物使用低间隙 Ti6Al4V(ELI)合金, 其加工材执行 ASTM F136-2a 标准; Ti6Al4V 合金也列入了 ISO-5832-3 国际标准。Ti6Al4V 合金在我国医学临床试验研究始于 20 世纪 70 年代末, 但直至近几年才开始真正的工业化生产。国内最新国家标准是 GB/T13810—2007 “外科植入物

用钛及钛合金加工材”, 增列了低间隙 Ti6Al4V(ELI)合金, 表明我国外科植入物用 Ti6Al4V 合金更靠近国际标准, 生产应用更加成熟。

本研究分析了国外医用 Ti6Al4V(ELI)合金材料的化学成分、力学性能和显微组织, 并与国内生产材料相比较, 为我国医用材料生产研究提供参考。本研究还简介了近年来西安赛特金属材料有限责任公司医用 Ti6Al4V(ELI)合金棒材生产工艺进展情况。

1 实验

从国内用户采购的不同批号的美国 Ti6Al4V(ELI)合金棒材 d5~20 mm 上截取样品。国内力学性能数据

取自用户实际使用不同厂家的Ti6Al4V(ELI)合金棒材的性能数据。我公司的医用Ti6Al4V(ELI)合金采用配料、混料、压制电极、真空自耗熔炼制取直径为460~720 mm铸锭,经开坯锻造、中间锻造制成d220 mm锻坯,再根据用户不同要求制定相应加工工艺,以保证产品满足ASTM F136-2a, ISO-5832-3和GB/T13810—2007相应标准的要求。

实验用按V(HF):V(HNO₃):V(H₂O)=1:3:10配比的试剂腐蚀Ti6Al4V合金,用NIKON金相显微镜进行显微组织分析,在MTS810拉伸机上进行材料室温拉伸试验。

2 结果与分析

2.1 化学成分

国外和国内产Ti6Al4V(ELI)合金的化学成分分别

如表1和表2所列。从表1和2可以看出:国内外医用材料在实测的化学成分中,主要元素Al和V含量的平均值均控制在标准中线位置,国产合金的V含量略高。从降低成本考虑,V含量控制低一些或在中线位置更合理。比较国内外材料主要成分和间隙元素的均匀性可以看出:国外材料比国内的要好,主要成分Al和V的偏差范围低两个数量级;在间隙元素方面,国外材料的Fe、C和O含量较国内Ti6Al4V(ELI)的实测值高,H的含量相当,而N的含量低一个数量级。进一步分析国外材料,各样品化学成分的波动性很小,成分控制均匀,表明国外外科植入物用Ti6Al4V(ELI)合金有着非常稳定原料配制和材料制备工艺。

2.2 力学性能

表3列举了在表1和2中对应的不同炉号国外材料的室温拉伸性能。可以看出,样品的各项指标均远高于提供的标准数据,且分散度小,数据较为集中,

表1 国外Ti6Al4V(ELI)合金的化学成分

Table 1 Composition of foreign Ti6Al4V(ELI) alloy

Sample	Mass fraction/%						
	Al	V	Fe	C	N	H	O
1	5.90	3.95	0.12	0.008	0.009	0.002	0.11
2	6.01	3.97	0.14	0.009	0.004	0.002	0.10
3	5.97	4.00	0.12	0.009	0.006	0.001	0.10
4	6.04	3.96	0.14	0.008	0.005	0.002	0.11
5	6.02	3.98	0.11	0.011	0.008	0.002	0.09
6	5.98	3.96	0.16	0.017	0.002	0.003	0.10
Average	5.987	3.97	0.132	0.0103	0.0056	0.002	0.102
Deviation range	0.07	0.05	0.05	0.009	0.007	0.002	0.02
ELI ASTM F 136	5.5~6.5	3.5~4.5	0.3	0.08	0.05	0.012	0.13
ISO 5832-3	5.5~6.75	3.5~4.5	0.3	0.08	0.05	0.012	0.20
ELI GB 13810	5.5~6.5	3.5~4.5	0.25	0.08	0.03	0.012	0.13

表2 国内Ti6Al4V(ELI)合金的化学成分

Table 2 Composition of domestic Ti6Al4V(ELI) alloy

Sample	Mass fraction/%						
	Al	V	Fe	C	N	H	O
1	6.08	4.10	0.09	0.02	0.008	0.001	0.06
2	6.03	3.80	0.06	0.02	0.019	0.001	0.08
3	6.10	4.05	0.05	0.01	0.006	0.001	0.09
4	5.87	4.30	0.06	0.02	0.012	0.002	0.06
5	5.88	3.90	0.10	0.02	0.016	0.002	0.12
6	6.13	3.80	0.04	0.02	0.013	0.001	0.08
Average	6.00	3.99	0.067	0.018	0.0123	0.0013	0.081
Deviation range	0.26	0.30	0.070	0.010	0.010	0.001	0.06

表3 国外 Ti6Al4V(ELI)合金的室温拉伸性能

Table 3 Mechanical properties of foreign Ti6Al4V(ELI) alloy bars (d 5–20 mm) at room temperature

No.	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%	Z/%
1	1 030	816	15	45
2	1 047	885	16	47
3	1 034	846	17	47
4	1 020	814	16	44
5	970	861	15	49
6	998	857	17	51
Average	1 016.5	846.5	16	47.2

拉伸强度比国内棒材的平均高出 60 MPa, 屈服强度高出近 40 MPa, 塑性指标相当, 表明国外 Ti6Al4V(ELI)合金加工材的组织和性能更优良, 生产加工工艺更稳定、合理。

国内产 Ti6Al4V(ELI)合金的室温拉伸性能如表 4 所示。可以看出: 国内不同批号材料的力学性能指标分散度大, 有些性能与成分对应性不高, 在主要成分 Al 和 V 含量略高于国外材料的情况下, 材料的强度却普遍偏低, 由此判定国内 Ti6Al4V(ELI)合金铸造化学成分的控制范围、成分的均匀性、后续热加工工艺不稳定。

表4 国内 Ti6Al4V(ELI)合金室温拉伸性能

Table 4 Mechanical properties of domestic Ti6Al4V(ELI) alloy bars (d 9–16 mm) at room temperature

No.	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%	Z/%
1	930	880	15.5	52
2	965	905	16	48
3	935	865	15	49
4	915	860	17	53
5	985	910	17	51
6	975	885	15	49
Average	950.8	884.2	15.92	50.3

2.3 显微组织

有关国外医用 Ti6Al4V(ELI)合金加工材详细的生产工艺不清楚, 但从直径为 14 mm 棒材样品的组织面貌(图 1(a))可以看出: 其显微组织为典型的细条状两相区加工组织, 组织均匀, 其加工棒材纵向显微组织(图 1(b))有明显的加工变形流线, 分析认为国外医用 Ti6Al4V(ELI)合金加工材采用了最终热加工变形量较大的轧制生产工艺, 其断面组织均匀细小, 具有显著的加工变形流线, 与加工棒材高的纵向抗拉强度和适

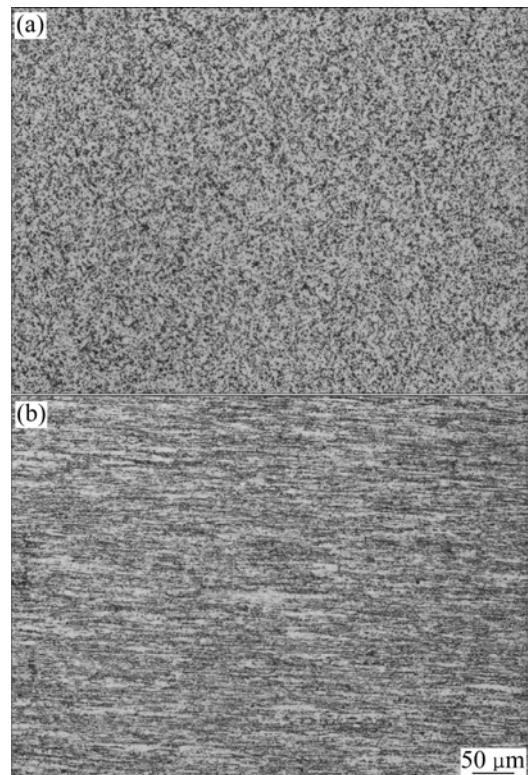


图1 国外 Ti6Al4V(ELI)材料的显微组织

Fig.1 Microstructures of foreign Ti6Al4V(ELI) alloy: (a) Horizontal; (b) Vertical

中的塑性指标高度对应。

国内 Ti6Al4V(ELI)合金加工材抽检显微组织如图 2 所示。可以看出: 除图 2(b)显微组织不均匀外, 其他样品的显微组织都符合标准要求, 但由于材料锻造、成品热加工和热处理工艺不同, 显微组织的形态存在很大差异: $d9$ mm 棒材的晶粒度为 $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$, $d12$ mm 棒材的晶粒度约为 $15\text{ }\mu\text{m}$, 而 $d14$ mm 棒材的晶粒度约为 $30\text{ }\mu\text{m}$, 平均晶粒度较国外的粗大。一般来讲, 材料组织受热加工和热处理工艺的影响, 材料变形量越大, 晶粒破碎程度越好, 晶粒也越细小; 而热加工温度越高, 变形量越小, 则晶粒度越大。TC4 合金组织与性能保持高度的一致性, 均匀、细小的显微组织对应良好的综合力学性能^[4], 因此, 借鉴国外医用 Ti6Al4V(ELI)合金加工材工艺, 改进国内医用材料成分、性能和显微组织的均匀性和稳定性, 进而改善合金综合性能, 可通过控制合金的化学成分、制定合理的热加工及热处理工艺来实现。

2.4 国内植入物材料的进展

在分析国外材料的基础上, 我公司已找到控制植入物用 Ti6Al4V(ELI)组织、性能及产品质量的关键技

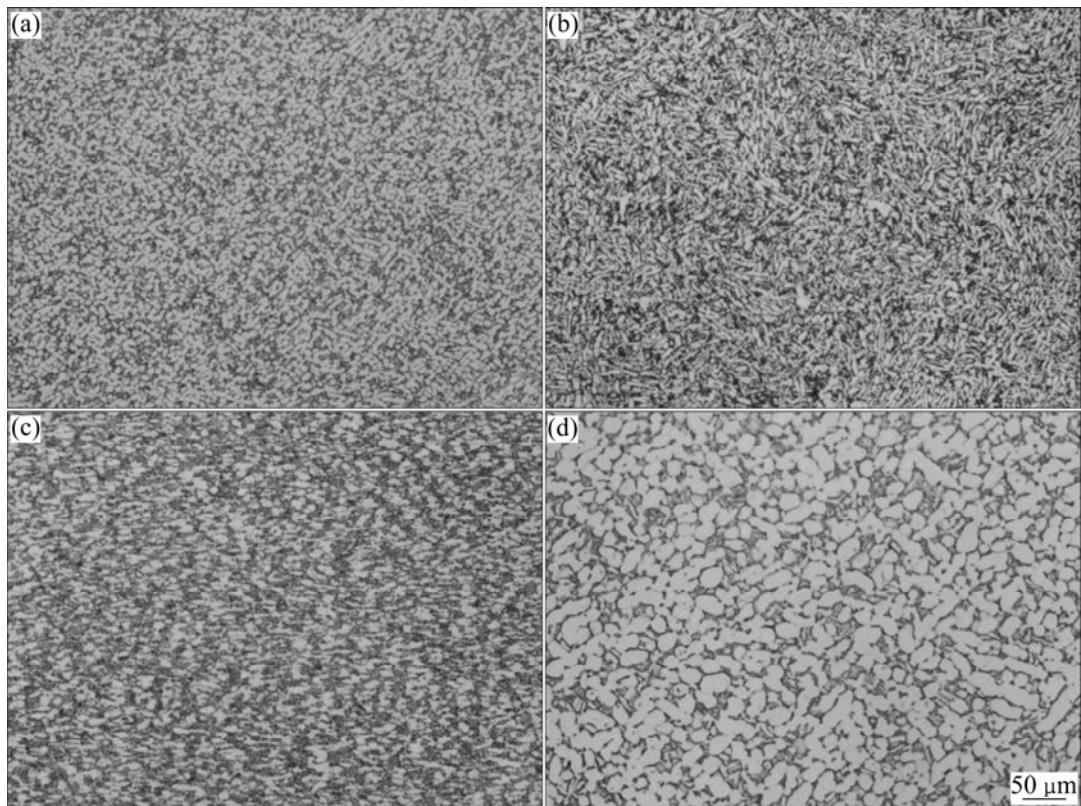


图 2 国内 Ti6Al4V(ELI)材料组织

Fig.2 Microstructure of domestic Ti6Al4V(ELI) alloy: (a) 9 mm; (b) 15 mm; (c) 12 mm; (d) 14 mm

术。小规格棒材(直径为 5~30 mm)的生产在控制合金成分的同时,着重控制轧制前的锻造工艺、轧制工艺和热处理工艺;大规格棒材(直径为 30~75 mm)重点控制开坯锻造后的多次镦拔工艺、精锻工艺和热处理工艺,得到组织均匀、细小,综合性能优良的外科植入物医用 Ti6Al4V(ELI)加工材。本公司近年来生产的不同规格 Ti6Al4V(ELI)加工棒材的力学性能和显微组织见表 5 和图 3。小规格棒材组织评级为 1~4 级,大规格的为 2~6 级。

表 5 赛特公司产 Ti6Al4V(ELI)合金的室温拉伸性能

Table 5 Mechanical properties of Ti6Al4V(ELI) alloy bars (d 10~60 mm) produced by Saite company

No.	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%	Z /%
1	1 015	820	15.2	42.6
2	1 026	880	16.1	47.1
3	1 008	838	15.6	47.2
4	1 020	832	17.2	44.8
5	1 017	829	16.1	48.7
6	998	837	15.9	47.5

大规格棒材(直径为 30~75 mm),无论是锻造还是轧制,在热加工过程中都会存在棒材内外热变形不均匀,外部变形程度较内部的要大,因此,晶粒度的均匀性存在差异,而外科植入物钛材采用的后续退火不能消除这种组织均匀性的差异。我公司通过控制锻造及轧制的变形速率,降低道次变形量并增加变形道次,有效减少晶粒度的差异。图 4 所示为直径为 75 mm 大规格棒材横截面不同位置的组织形貌。可以看出:晶粒度均匀性较为理想,内外差异不明显。

3 结论

1) 国外外科植入物用 Ti6Al4V(ELI)合金主成分控制在中线成分,同国内产品相比,O、Fe 和 H 的含量较高,C 和 N 含量略低,但成分均匀性较好;同时,国外材料的加工工艺较稳定,组织均匀性好,强度高、综合性能优良。

2) 通过控制化学成分、改进生产工艺,国内完全能够生产出同国外媲美的高品质外科植入物用 Ti6Al4V(ELI)合金棒材。

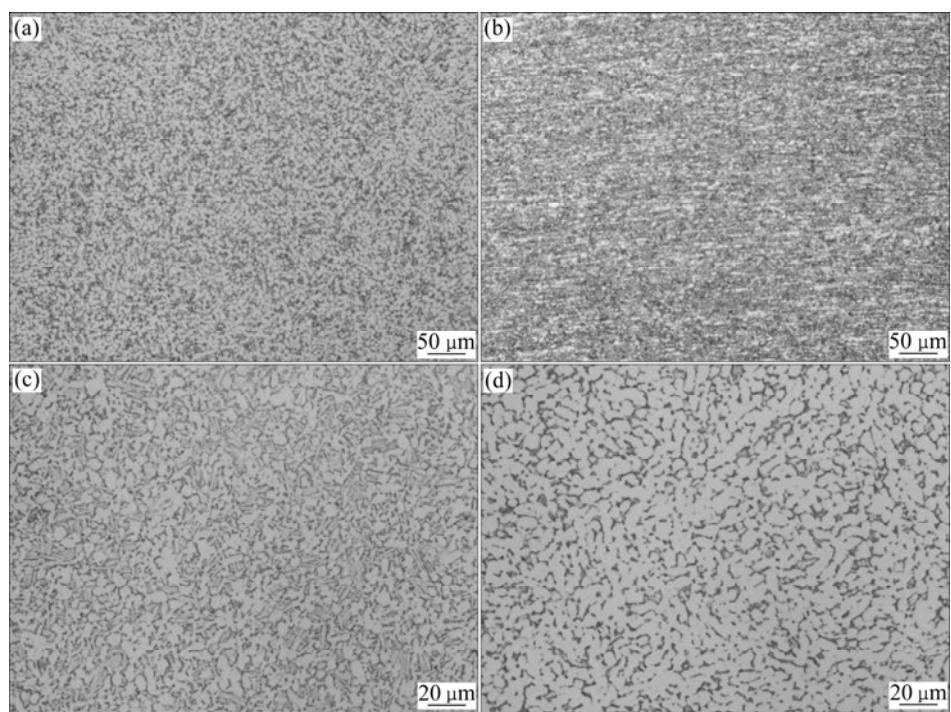


图3 赛特公司产 Ti6Al4V(ELI)合金的显微组织

Fig.3 Microstructures of Ti6Al4V(ELI) alloy produced by Saite company: (a) d 10 mm bar, horizontal; (b) d 10 mm bar, vertical; (c) d 40 mm bar, horizontal; (d) d 60 mm bar, horizontal

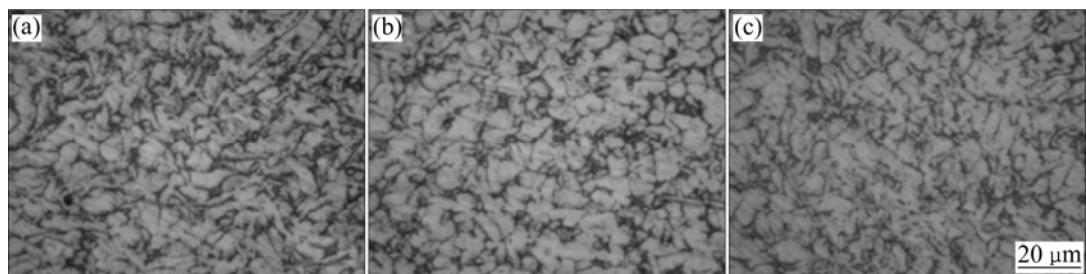


图4 d 75 mm TC4 合金棒材横截面不同位置的组织形貌

Fig.4 Transverse microstructures of TC4 alloy bars with diameter of 75 mm at different locations: (a) Rim; (b) $R/2$; (c) Center

REFERENCES

- [1] 尹东芳, 黄一飞. 医用钛合金的生物相容性研究[J]. 医学研究, 2008, 37(10): 96–97.
YIN Dong-fang, HUANG Yi-fei. The biocompatibility of titanium alloy [J]. Medical Research, 2008, 37 (10): 96–97.
- [2] 李佐臣, 周廉, 李军. 外科植入物用第三代新型医用钛合金研究[J]. 钛工业进展, 2003, 20(4/5): 46–47.
LI Zuo-chen, ZHOU Lian, LI Jun. Research on new medical titanium alloys for implant[J]. Titanium Industry Progresses,

2003, 20(4/5): 46–47.

- [3] RACK H J, QAZI J I. Titanium alloys for biomedical applications [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 26: 1269–1277.
- [4] 黄永光. 外科植入物用钛合金材料及其标准化[J]. 金属学报, 2002, 38(增刊): s530–s532.
HUANG Yong-guang. Titanium alloy materials for surgical implant application and standardization [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(s): s530–s125.

(编辑 方京华)