

生物医用 Ti-Nb 基合金的显微组织与耐磨性

王本力¹, 李 莉¹, 郑玉峰²

(1. 哈尔滨工程大学 生物医学材料与工程研究中心, 哈尔滨 150001;

2. 北京大学 工学院, 北京 100871)

摘 要: 采用金相显微镜和 X 射线衍射仪分析生物医用 Ti-22Nb, Ti-25Nb 及 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金的显微组织和相组成, 采用圆盘式摩擦实验机和维氏硬度计研究合金的耐磨性, 利用扫描电子显微镜观察摩擦后合金的表面形貌, 主要考察合金元素(Zr, Hf)和热处理工艺对 Ti-Nb 基合金耐磨性的影响, 分析其摩擦机制。结果表明: 钛合金中添加 Nb, Zr, Hf 元素均能够稳定 β 相; Zr 和 Hf 元素的固溶强化使合金的耐磨性提高; 时效处理析出 α 相同样使 Ti-22Nb 和 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金的耐磨性得到提高。

关键词: Ti-Nb 基合金; 医用钛合金; 显微组织; 耐磨性

中图分类号: TG146.2+3

文献标志码: A

Microstructure and wear behavior of biomedical Ti-Nb based alloys

WANG Ben-li¹, LI Li¹, ZHENG Yu-feng²

(1. Center for Biomedical Materials and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The microstructure and phase constitution of biomedical Ti-22Nb, Ti-25Nb and Ti-22Nb-2Zr/Hf alloys were investigated by optical microscopy and X-ray diffractometry (XRD). The influence of the alloying elements (Zr and Hf) and heat treatment on the wear behavior of the alloys was revealed by ping-on-disc wear test and Vickers hardness tester. The wear morphology was observed by scanning electron microscopy. The wear mechanism was analyzed according to the experimental results. The results show that the addition of Nb, Zr and Hf elements can stabilize the β phase. The wear results indicate that the wear resistance of solution-treated titanium alloys can be improved because of the solid solution strengthening of Zr and Hf elements. In addition, aging process can also improve the wear resistance of the Ti-22Nb and Ti-22Nb-2Zr/Hf alloys with the precipitation of α phase.

Key words: Ti-Nb based alloys; biomedical Ti alloy; microstructure; wear behavior

钛和钛合金具有良好的力学性能、优异的抗腐蚀性和生物相容性, 已成为人工关节、人工齿根等硬组织替代和修复的首选材料, 特别是 β 钛合金以其低模量和更优异的力学相容性和生物安全性吸引了世界各国材料工作者和医学工作者的关注^[1], 已有各种各样的 β 型钛合金被开发出来, 例如 Ti-35Nb-5Ta-7Zr^[2], Ti-12Mo-6Zr-2Fe^[3], Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn^[4], Ti-13Nb-

13Zr^[5], Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr^[6]、形状记忆 β 钛合金^[7]、Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn^[8]和 TLM^[9]合金等。然而, 作为硬组织替代材料, 合金的耐磨性是一项重要的指标, 耐磨性较差的合金在长期服役过程中会导致恶性细胞反应、组织发炎、破坏性酶的释放、骨质溶解、感染、植入物的松动和疼痛等^[10]。 β 钛合金的耐磨性较差, 人们采用各种工艺来提高合金的耐磨性, 例如物理气

相沉积^[11]、离子注入^[12]、等离子电解氧化^[13]、热氧化^[14]、表面氮化^[15]、激光表面改性等^[15]。

本文作者采用金相组织观察、X射线衍射分析、摩擦实验、扫描电镜观察和硬度实验研究了生物医用 Ti-Nb 基合金(Ti-Nb, Ti-Nb-Zr 及 Ti-Nb-Hf)的显微组织结构和耐磨性,主要考察了合金元素(Zr、Hf)和热处理工艺对耐磨性的影响,分析了其摩擦机制。

1 实验

实验原料为 0 级海绵钛、纯度为 99.99%(质量分数)的铌丝、钽丝和钨丝。采用高真空电弧熔铸炉熔炼设计成分的合金(合金成分均为摩尔分数),随后被冷轧成约 1 mm 厚的板材,变形量约 95%。冷轧后的板材在 900 °C 固溶 0.5 h 后水冷;固溶处理的合金在 500 °C 时效 1 h。金相组织观察使用 Aiovert 200 MAT 金相显微镜,浸蚀剂为 40% $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=10:5:85$ 。合金的相组成采用 Philip X'Pert Pro X 射线衍射仪分析,试验条件为:Cu-K α ($\lambda=1.5406\text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 2 ($^\circ$)/min。耐磨性测试采用圆盘式摩擦实验机,试样固定在中间,Si₃N₄球形压头绕试样转动,转速为 120 r/min,压下载荷为 0.5 N。采用扫描电镜观察摩擦后的表面形貌。采用维氏硬度计进行显微硬度测试。

2 结果与讨论

2.1 Ti-Nb 基合金的显微组织结构

图 1 所示为固溶态 Ti-22Nb 和 Ti-25Nb 合金的光学显微组织。从图 1 可以看出,Ti-22Nb 合金固溶后晶粒呈多边形,晶界平直,晶粒内部观察到取向不同的马氏体板条,合金由 α'' 马氏体相和 β 相组成。Ti-25Nb 合金固溶后晶粒大小不一,晶界明显,没有观察到板条状马氏体。固溶态合金在 500 °C 时效 1 h 后,Ti-22Nb 合金由 α 相和 β 相组成,Ti-25Nb 合金没有观察到明显的 α 相衍射峰(如图 2 所示)。金相显微组织和 XRD 结果表明:添加 Nb 元素能够增强钛合金 β 相的稳定性,阻碍淬火过程中 α'' 相的形成和时效过程中 α 相的析出。

Ti-22Nb-2Zr 合金固溶处理后的光学显微组织如图 3(a)所示,合金从高温淬火后, β 相被保留下来,其光学显微组织为单相 β 相, β 晶粒明显,晶界清晰可见。图 3(b)所示为固溶处理后的 Ti-22Nb-2Zr 合金在 500 °C 时效 1 h 后的光学显微组织形貌,亚稳 β 相分解为初

生 α 相和转变 β 相。Zr 和 Hf 与 Ti 属于同一族元素,向 Ti-22Nb 合金中添加 2% 的 Hf,其固溶态和时效态合金的光学显微组织与 Ti-22Nb-2Zr 合金类似。与图 1(a)对比可以看出,添加 Zr 或 Hf 元素能够稳定 β 相,阻碍淬火过程中 α'' 马氏体的析出。

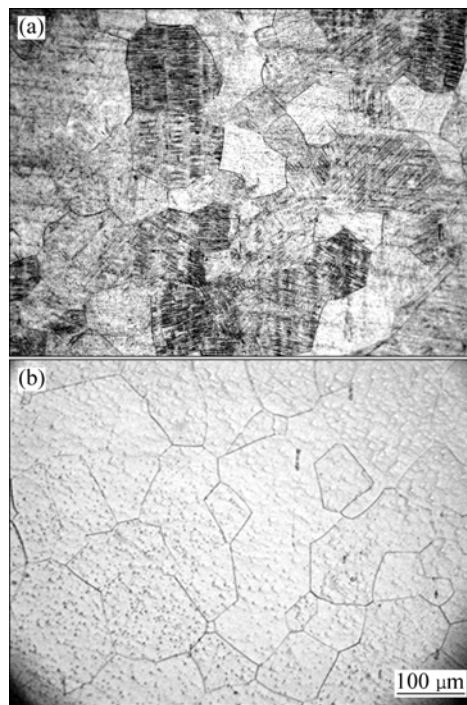


图 1 固溶态 Ti-Nb 合金的光学显微组织照片

Fig.1 Optical micrographs of solution-treated Ti-Nb alloys: (a) Ti-22Nb; (b) Ti-25Nb

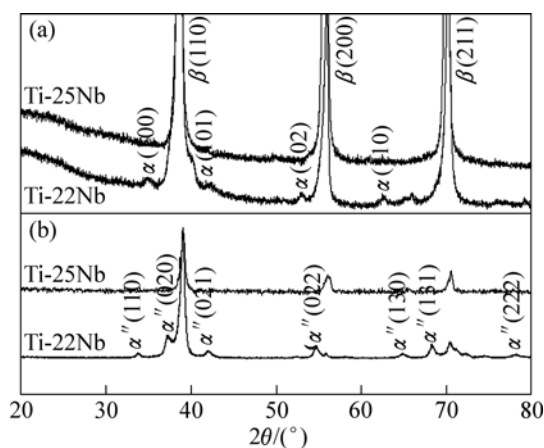


图 2 Ti-Nb 合金的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of Ti-Nb alloys: (a) As-aged; (b) Solution-treated

2.2 Ti-Nb 基合金的摩擦行为和摩擦机制

图 4 所示为 Ti-22Nb 和 Ti-25Nb 合金固溶和时效

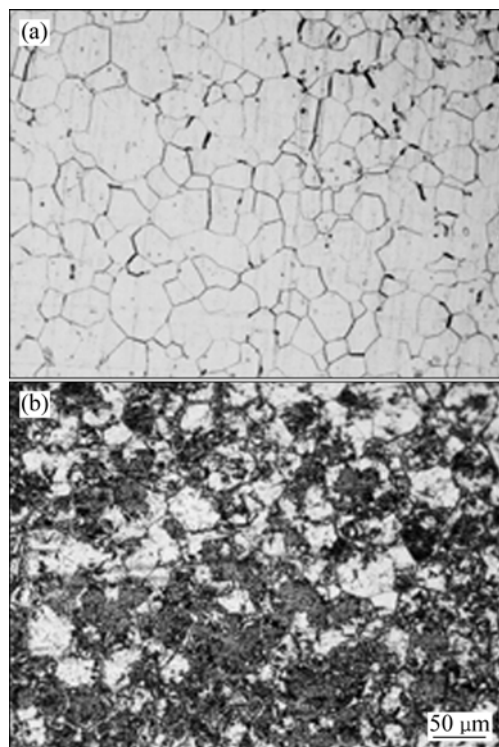


图 3 Ti-22Nb-2Zr 合金光学显微组织照片

Fig.3 Optical micrographs of Ti-22Nb-2Zr alloy: (a) Solution-treated; (b) As-aged

处理后与 Si_3N_4 球对磨时摩擦因数随磨损时间的变化规律。从图 4 可以看出,在实验开始阶段,所有试样的摩擦因数随实验时间的延长而急剧上升;摩擦因数达到最大值后,固溶态 Ti-Nb 合金的摩擦因数在随后的整个实验时间范围内不稳定,摩擦因数波动明显且数值较大;而时效态 Ti-22Nb 和 Ti-25Nb 合金在摩擦因数达到最大值后很稳定,与固溶态合金相比,摩擦因数很小,约为 0.1。

然而,固溶态 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金与固溶态 Ti-22Nb 合金相比,其摩擦因数的变化规律明显不同(如图 5 所示)。固溶态 Ti-22Nb-2Zr/Hf 与 Si_3N_4 球对磨时,当摩擦因数达到最大值后,摩擦因数在整个实验时间范围内比较稳定,且数值较小。与固溶态合金相比时效处理的 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金的摩擦因数变化不大。

图 6~8 所示为合金磨损表面的 SEM 像。从图 6 和图 7 可以看出:固溶态 Ti-22Nb 和 Ti-25Nb 合金磨损表面的犁沟较深;Ti-Nb 合金时效后表面犁沟较浅且磨屑较多,磨损表面发生了磨屑的粘连现象。从图 8 可以看出:与固溶态 Ti-22Nb 合金摩擦后的表面不同,固溶态 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金磨损表面的犁沟较浅,合金表面分布着粘连的磨屑;时效态合金磨损表面没有发现犁沟且磨屑很少,这里只给出了 Ti-22Nb-2Hf

合金磨损后的表面形貌。

表 1 给出了实验材料在不同热处理后的维氏硬度测试结果。对于固溶态和时效态 Ti-Nb 合金及固溶态 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金,在与 Si_3N_4 陶瓷球对摩擦过程中磨屑首先形成,部分磨屑被黏附到陶瓷球上,使试样表面磨损,形成大量的凹坑,黏附在陶瓷球上的合金经过反复转移和挤压等发生了加工硬化、疲劳及氧化等,脱落形成游离的磨屑,磨屑在后续的摩擦过程中对磨损表面进行犁削而产生犁沟,其摩擦机制为黏着磨损。固溶态 Ti-22Nb 合金由 α'' 马氏体相和 β 相组成, Ti-25Nb 合金为单相 β 相,时效处理后析出 α 相合金的硬度增大,时效态 Ti-Nb 合金磨损表面犁沟较浅。添加 Zr 或 Hf 元素后,合金元素起到固溶强化的作用, Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金的硬度比二元合金的硬度高,磨损表面产生了较小的塑性变形,犁沟较浅。时效后的 Ti-22Nb-2Zr 和 Ti-22Nb-2Hf 合金硬度很高,其摩擦机制主要以磨粒磨损为主,磨损表面犁沟不明显。

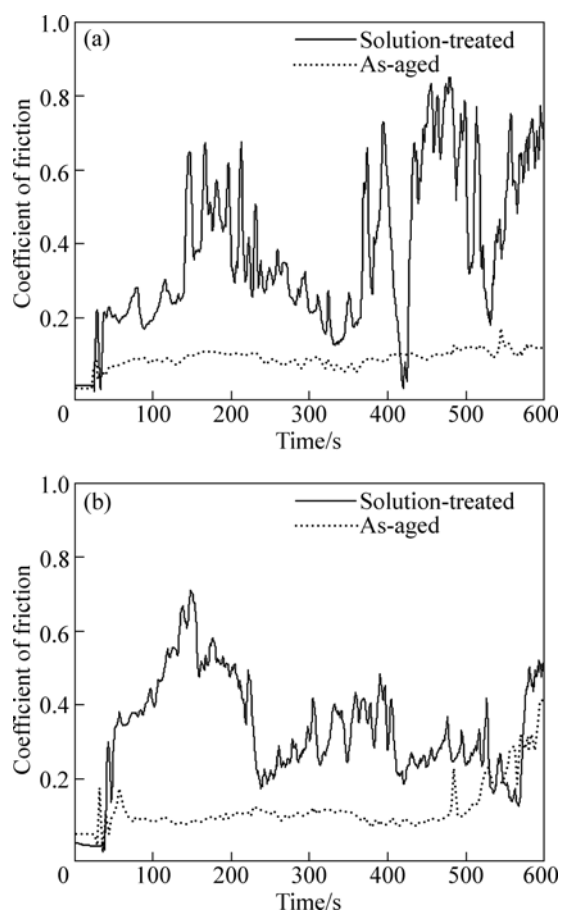


图 4 Ti-Nb 合金摩擦因数随时间的变化曲线

Fig.4 Coefficient of friction vs time for Ti-Nb alloys using Si_3N_4 counter face ball: (a) Ti-22Nb; (b) Ti-25Nb

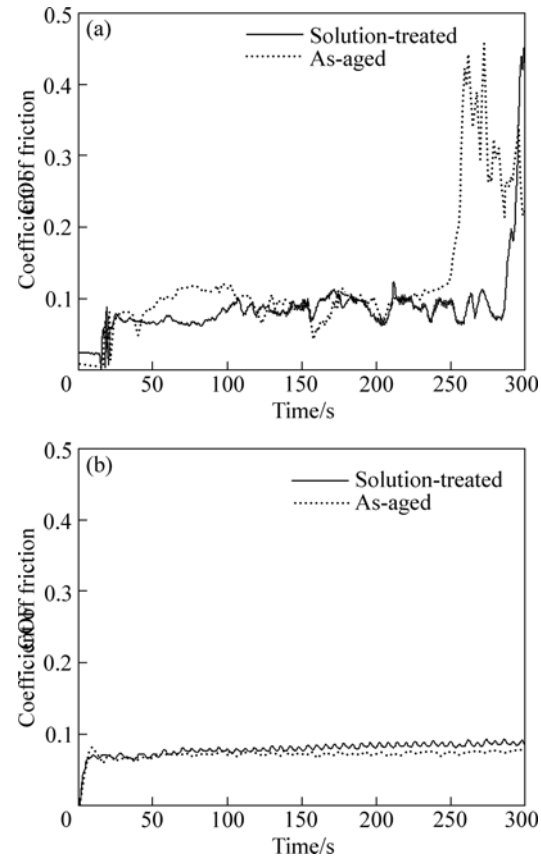


图 5 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金摩擦因数随时间的变化曲线
Fig.5 Coefficient of friction vs time for Ti-22Nb-2Zr/Hf alloys using Si_3N_4 counter face ball: (a) Ti-22Nb-2Zr; (b) Ti-22Nb-2Hf

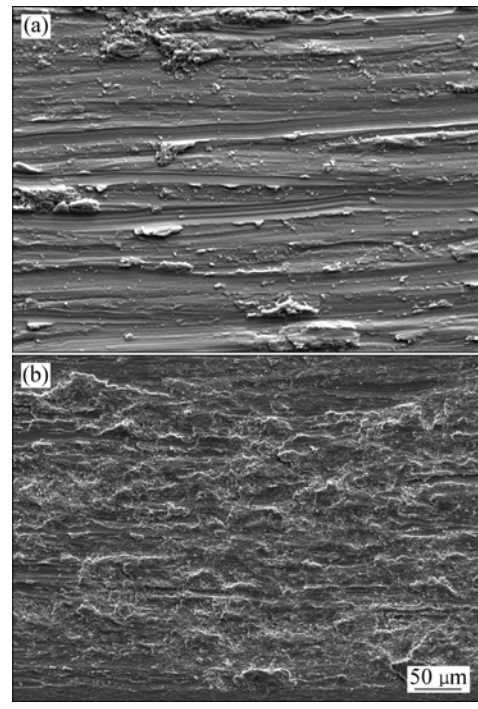


图 6 Ti-22Nb 合金的磨痕形貌
Fig.6 Morphologies of wear surfaces of Ti-22Nb alloys: (a) Solution-treated; (b) As-aged

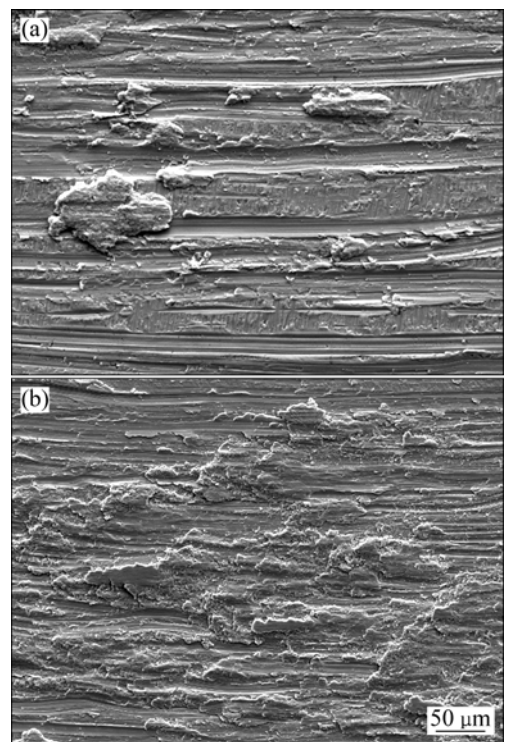


图 7 Ti-25Nb 合金的磨痕形貌
Fig.7 Morphologies of wear surfaces of Ti-25Nb alloys: (a) Solution-treated; (b) As-aged

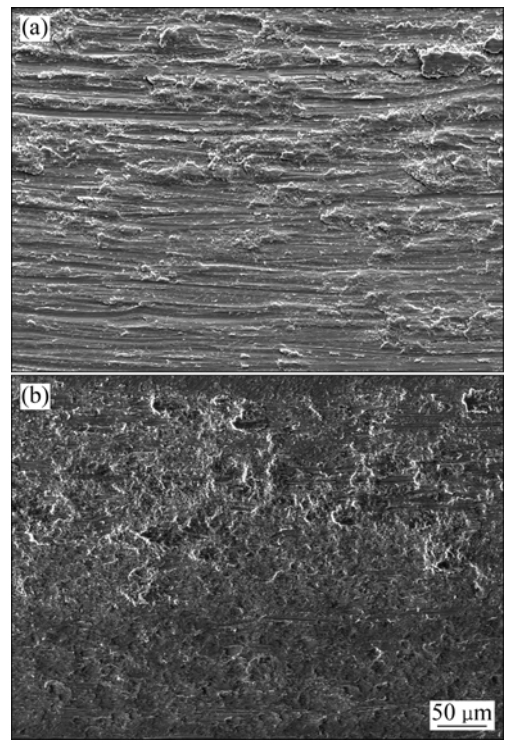


图 8 Ti-22Nb-2Hf 合金的磨痕形貌
Fig.8 Morphologies of wear surfaces of Ti-22Nb-2hf alloys: (a) Solution-treated; (b) As-aged

表 1 实验材料的维氏硬度

Table 1 Vickers hardness of test materials

Material	HV	
	Solution-treated	As-aged
Ti-22Nb	248±17	265±14
Ti-25Nb	255±5	244±5
Ti-22Nb-2Zr	304±4	345±10
Ti-22Nb-2Hf	310±7	366±12

3 结论

- 1) Nb，Zr 和 Hf 元素均能够增强钛合金β相的稳定性，阻碍淬火过程中α'' 相的形成。
- 2) 与固溶态 Ti-Nb 合金相比，添加微量 Zr 或 Hf 的 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金经固溶处理后耐磨性有很大提高；且所有合金时效处理后耐磨性均得到提高。
- 3) 固溶态和时效态 Ti-Nb 合金及固溶态 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金的摩擦机制为黏着磨损，摩擦表面存在犁沟；时效态 Ti-22Nb-2Zr/Hf 合金摩擦表面犁沟不明显，摩擦机制以磨粒磨损为主。
- 4) 与 Ti-Nb 合金相比，Ti-22Nb-2Zr/Hf 固溶或时效后具有较高的硬度，使其耐磨性提高。

REFERENCES

[1] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, GOGIA A K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants —A review[J]. Prog Mater Sci, 2009, 54(3): 397–425.

[2] LONG M, RACK H J. Surface deformation and microcrack formation in Ti-35Nb-8Zr-5Ta-O(x) alloys during reciprocating sliding wear[J]. Mat Sci Eng C, 2005, 25(3): 382–388.

[3] MURRAY N G D, JABLOKOV V R, FREESE H L. Mechanical and physical properties of Ti-12Mo-6Zr-2Fe β titanium alloy[J]. ASTM Special Technical Publication, 2006, 1471: 3–15.

[4] LAHEURTE P, EBERHARDT A, PHILIPPE M J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable β titanium alloy[J]. Mat Sci Eng A, 2005, 396(1/2): 223–230.

[5] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement —A materials science perspective[J]. Biomaterials, 1998, 19(18): 1621–1639.

[6] NIINOMI M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2008, 1(1): 30–42.

[7] YONEYAMA T, MIYAZAKI S. Shape memory alloys for biomedical applications[M]. Cambridge: Woodhead, 2009: 69–85.

[8] HAO Y L, LI S J, SUN B B, SUI M L, YANG R. Ductile titanium alloy with low Poisson’s ratio[J]. Phys Rev Lett, 2007, 98(21): 210465.

[9] YU Z, ZHOU L, FANG M, YUAN S. Investigation on near-β titanium alloy Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15Nb for surgical implant materials[J]. Materials Science Forum, 2010, 475/479(III): 2353–2358.

[10] TORGERSON S, GJERDET N R. Retrieval study of stainless steel and titanium miniplates and screws used in maxillofacial surgery[J]. J Mater Sci Mater Med, 1994, 5(5): 256–262.

[11] PROBST J, GBURECK U, THULL R. Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications[J]. Surf Coat Tech, 2001, 148(2/3): 226–233.

[12] RAUTRAY T R, NARAYANAN R, KWON T Y, KIM K H. Surface modification of titanium and titanium alloys by ion implantation[J]. J Biomed Mater Res B, 2010, 93(2): 581–591.

[13] CESCHINI L, LANZONI E, MARTINI C, PRANDSTRALLER D, SAMBOGNA G. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating[J]. Wear, 2008, 264(1/2): 86–95.

[14] DONG H, BELL T. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment[J]. Wear, 2000, 238(2): 131–137.

[15] TIAN Y S, CHEN C Z, WANG D Y, LEI T G. Laser surface modification of titanium alloys — A review[J]. Surf Rev Lett, 2005, 12(1): 123–130.

(编辑 赵俊)