

生物医用钛合金的微纳化加工技术及最新进展

于振涛¹, 麻西群¹, 余森¹, 张明华², 韩建业¹, 刘春潮¹

(1. 西北有色金属研究院, 西安 710016; 2. 第四军医大学 附属唐都医院, 西安 710038)

摘要: 介绍生物医用钛合金超细晶材料微纳化加工技术的主要方法、特点, 其显微组织与力学性能的相互影响以及其应用的国内外研究现状, 重点介绍自主开发的新型近 β 型医用钛合金 TLM(TiZrSnMoNb)在材料微纳化加工研究的最新进展, 提出生物医用钛合金材料未来的研究发展方向。

关键词: 钛合金; 生物材料; 微纳化加工; 超细晶; 生物力学相容性

中图分类号: TG 146.2

文献标志码: A

Micro-nano technology and latest progress of biomedical titanium alloy

YU Zhen-tao¹, MA Xi-qun¹, YU Sen¹, ZHANG Ming-hua², HAN Jian-ye¹, LIU Chun-chao¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;

2. Tang Du Hospital, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710016, China)

Abstract: The research status of the main methods, characteristic, interaction of microstructure and mechanical properties and their application of micro-nanometer processing technology for biomedical ultrafine grain titanium materials were described. The latest progress in micro-nanometer processing for independent development of a new near β TLM (TiZrSnMoNb) biomedical titanium alloy was focused on. And the future trend on research and development of biomedical titanium alloy was proposed.

Key words: titanium alloy; biomaterials; micro-nanometer processing; ultrafine grain; biomechanical compability

生物医用钛合金如纯钛、Ti6Al4V 和 Ti6Al7Nb 等已成为目前较理想的外科植入物与矫形器械产品生产的主要材料, 大量应用于骨科、齿科等外科植入物及矫形器械。但纳入我国外科植入物钛合金材料国家标准 GB/T13810—2007 的钛合金材料对人体生物安全性、力学相容性、耐蚀和耐磨性等方面仍不尽人意。因此, 除了研制开发生物与力学相容性更好的新型医用钛合金材料外, 对现有医用钛合金材料进行改良和优化更为重要。

与粗晶材料相比, 具有微纳米结构的超细晶材料往往具有优良的力学、物理及化学等特性, 通常具有较高强度、硬度、疲劳寿命和耐磨性等, 一些材料还表现出良好的抗腐蚀能力, 它为传统医用金属材料力学性能的优化升级指明了一条新方向^[1]。目前, 国内

对医用钛合金超细晶块材的基础理论及应用开发刚刚起步, 还有大量科学问题有待研究, 例如材料的制备工艺、组织演化机制及其对力学性能的影响变化等。本文作者介绍了国内外医用钛合金材料的微纳化加工技术的主要方法、特点及其对显微组织和力学性能的影响规律, 并介绍了自主开发的新型近 β 型医用钛合金 TLM(TiZrSnMoNb)在材料微纳化加工研究的最新进展。

1 钛合金微纳化加工技术的主要方法及特点

近年来, 由于超细晶材料所具有的高强度、长寿命和耐磨性等优良特性, 探索钛合金等金属材料微纳

化制备技术研究格外引人瞩目, 目前, 已研究的主要方法和特点如表 1 所示, 最有代表性的研究工作主要集中在俄罗斯、日本和美国等^[2-3]。其中, 强烈塑性变形法(Severe plastic deformation processing, SPD)能够制备无残余孔隙、界面清洁的各种大块超细晶材料, 被认为是最有希望实现大批量工业化生产的有效途径之一。另外, 针对钛合金表面改性的微纳化处理也是近年来研究的一个新方向。表面纳米化技术或表面纳米化材料的特点: 1) 操作简单, 工业推广应用无明显技术障碍; 2) 表面纳米晶与基体组织之间无明显界面, 不发生剥层和分离; 3) 表面纳米化主要适用于材料表面改性(也可材料整体), 是提高传统金属结构材料性能和寿命的有效途径。有关钛合金表面微纳化技术的主要方法及特点如表 2 所列。

1.1 等径弯曲通道变形法

等径弯曲通道变形法(Equal channel angular pressing, ECAP)由前苏联学者 Segal 于 20 世纪 80 年代提出, 20 世纪 90 年代初 VALIEV 等^[4-6]进一步发展和完善。它由两个相交等径通道组成的模具使金属获得大的塑性剪性变形, 试样变形前后的形状和尺寸不发生改变, 如图 1 所示。试样要求具有圆形或方形横截面, 长度 60~150 mm, 直径或对角线长度小于 20~35 mm。ECAP 显著细化多晶材料并提高材料综合性能, 如高强度、高疲劳寿命等, 为发展新材料和改善传统材料性能创造了条件。另外, 与其他制备超细晶材料方法相比, ECAP 技术消除了超细晶样品中存在的大量微孔隙, 并避免研磨中可能带入的杂质, 而且能制备出三维大尺寸、致密而又无污染的超细晶金属材料。因此, ECAP 技术及超细晶材料已成为目前材料科学

研究领域中的一个研究热点, 并已引起世界各国的广泛关注。

目前, 俄罗斯采用 ECAP 技术已成功制备出纳米高强纯钛板、棒材, 并加工出接骨板、螺钉和脊柱内固定等器械(见图 2), 经过 ECAP 加工 4 个道次(变形量为 80%)得到的 70 nm 尺寸后纯钛材料强度达到 1 150 MPa (初始粗晶为 440 MPa)超过了工业用 Ti6Al4V 合金, 且塑性仍维持较高水平(伸长率为 11%), 这与其内部大量形成的大角晶界和高密度位错有关^[7]。西安建筑科技大学赵西成等^[8]在国内率先开展了相关研究, 并研制出了纳米化纯钛材料样品。

1.2 等径弯曲通道变形法

1998 年 Saito 首次提出累计轧制复合技术(Accumulative roll-bonding process, ARB)。经 ARB 变形的 AlMg 合金, 晶粒尺寸约 280 nm, 伸长率高达 220%。该法经过多次裁剪、堆叠、轧制后可获得大的塑性变形(见图 3), 不仅存在轧制变形, 还存在界面复合, 因此, 加工前试样表面处理非常重要, 同时, 单道次大变形量使其设备吨位要求足够大, 只适合于薄板材料加工^[9-11]。

1.3 表面机械研磨处理

表面机械研磨处理技术(SMAT)是近年来新兴的一种表面纳米化方法, 其机理是通过钢球高频撞击试样表面, 使其产生剧烈的塑性变形, 最终使晶粒细化直到纳米尺寸。经 SMAT 制备后, 材料具有高强度、高表面硬度、良好的抗摩擦性能等优点。SMAT 技术开发应用潜力巨大: 一是表面纳米晶组织与基体组织之间不存在明显界面, 材料在使用过程中不会因外界

表 1 钛合金材料微纳化加工技术的主要方法及特点

Table 1 Process method and characteristic of micron-nanominiaturization of Ti alloy materials

制备方法	特点
物理沉积法 (气相法)	制备超微粉时, 粉末很容易受到污染, 在随后固化烧结过程中, 固化密度偏低, 往往导致大量残余孔隙, 从而影响材料的性能
快速凝固法	快速凝固对冷却速度和散热条件要求高, 导致工艺过程复杂、成本较高
非晶晶化法	非晶晶化法受到合金非晶形成能力大小的影响, 只局限于部分合金
强塑性 变形法	能够制备无残余孔隙、界面清洁的各种大块超细晶材料, 被认为是最有希望实现大批量工业化生产的有效途径之一。主要包括: 高压扭曲变形法(High pressure and torsion, HPT)、多次锻压法(Multiple forging, MF)、循环挤压-墩粗法(Cylic extrusion-compression, CEC)、等径弯曲通道变形法(Equal channel angular pressing, ECAP)、累积轧制-复合法(Accumulative roll bonding, ARB)、反复折皱-压直法(Repetitive corrugation and straightening, RCS)等
机械合金法	粉末易污染, 固化密度偏低, 易存在大量残余孔隙, 影响材料性能
其他方法	薄壁管扭转, 三向压扭法等

表 2 钛合金材料表面微纳化加工技术的主要方法特点

Table 2 Process method and characteristic of surface micron-nanominiaturization of Ti alloy materials

制备方法	特点
表面涂层或沉积	将纳米粉体颗粒固结(PVD、CVD、溅射、电镀和电解沉积等)在材料表面，形成一个与基体化学成分相同(或不同)的纳米结构表层。主要特征：纳米结构表层内晶粒大小比较均匀、晶粒尺寸和厚度可以控制；表层与基体之间存在着明显的界面；材料的外形尺寸较处理前有所增加。技术关键是如何实现表层与基体之间以及表层纳米颗粒之间的牢固结合
表面自身纳米化	表面机械处理法：在外加载荷(球形弹丸等)的重复作用下，材料表面的粗晶组织经过不同方向产生的强烈塑性变形而逐渐碎化至纳米量级。设计工艺时应尽可能地增加载荷能量和碰撞频率，并使其以不同的方向作用在材料的表面。非平衡热力学法：将材料快速加热，使材料表面达到熔化或相变温度再进行急剧冷却，通过动力学控制来提高形核速率并抑制晶粒长大速度，可以在材料表面获得纳米晶组织。主要有激光加热和电子辐射等。上述方法属非平衡处理，所制材料主要特征：晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大；纳米结构表层与基体之间没有明显界面；处理前后材料的外形尺寸基本不变
混合方式	将表面纳米化技术与化学处理相结合，在纳米结构表层对材料进行化学处理，可在材料的表层获得与基体化学成分不同的固溶体或化合物。由于纳米晶组织的形成，材料表面晶界的体积分数明显增大，这为原子的扩散提供了理想的通道，可显著地降低化学处理的温度和时间，提高元素渗入的浓度和深度，从而使得材料的化学处理更容易进行

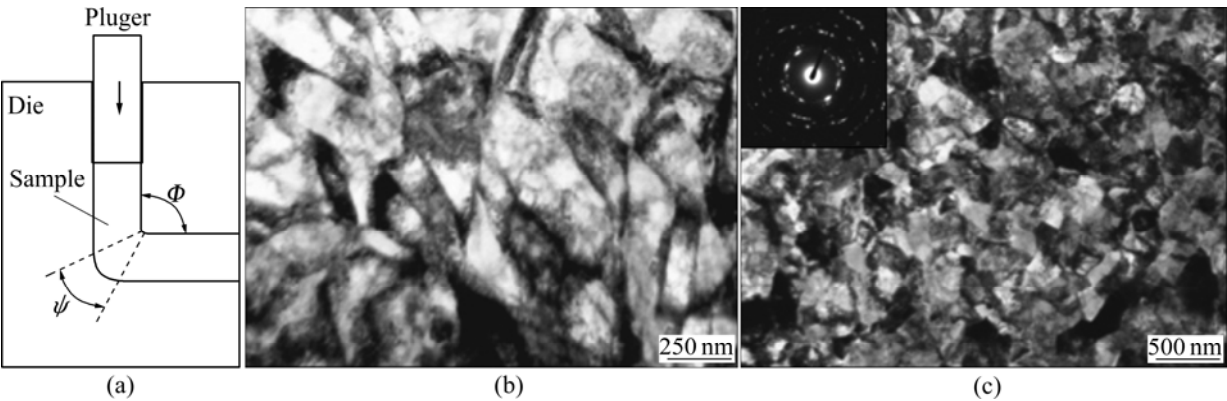


图 1 ECAP 工艺示意图及试样变形前后的 TEM 像^[5]

Fig. 1 Process chart of ECAP and TEM microstructure analysis: (a) Process chart of ECAP; (b) TEM image before deformation; (c) TEM image after deformation



图 2 采用 ECAP 法制备的纯钛纳米化材料及典型骨钉样品

Fig.2 Some typical samples and devices of CP Ti after ECAP

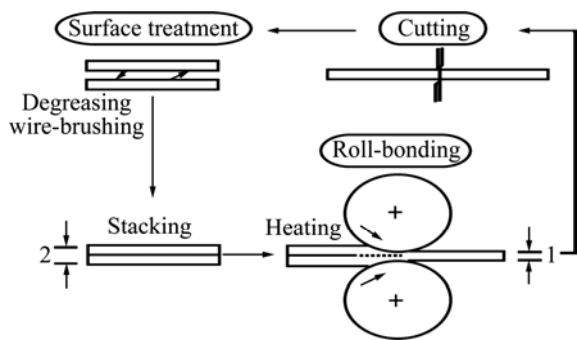


图 3 ARB 工艺示意图

Fig.3 Process chart of ARB

条件 (如温度和应力状态等) 的变化而发生剥层和分离;二是表面纳米晶组织与基体组织之间呈梯度变化,这种沿深度方向不同的组织反映出材料在外力作用下的演变历程,可望为研究强烈塑性变形导致的晶粒细化机理提供理想条件^[12]。

2 新型 TLM 钛合金超细晶箔材及微纳化加工及典型性能

TiZrSnMoNb(TLM)是西北有色金属研究院近年来自主开发的一种低模量化、生物相容性好、综合力

学性能优良、易冷热加工成形的新型近 β 型医用钛合金^[13]。为进一步研究该合金的模量调控和力学相容性相互关系,采用 ARB(Acummulative rolling bonding)方法,顺利研制出纳米化的 TLM 钛合金箔材,其晶粒尺寸约 100 nm,使材料在具有较高强度的同时进一步降低了弹性模量。有关材料样品及力学性能如图 4 和表 3 所示。

3 结语

随着科技的不断发展和进步,纳米材料和超细晶材料正在医学工程领域获得越来越广泛的应用。金属材料整体及表面的微纳化加工技术可以有效提高和改善材料自身的力学性能和使用寿命,为传统医用金属材料力学性能的优化升级指明了一条新方向。尽管目前加工、制备超细晶金属材料的方法较多,但 SPD 以其强烈的细化晶粒能力、不易引入微孔及杂质,且可以制备较大尺寸块状样品等优点已引起世界各国越来越多的关注。最近研究发现,低模量是样品加工中残留的缺陷造成的。按照常规力学性能与晶粒尺寸关系 (Hall-Petch 公式)推算,纳米材料应该既具有高强度,又有较高韧性,但很多纳米金属材料的韧性却远低于

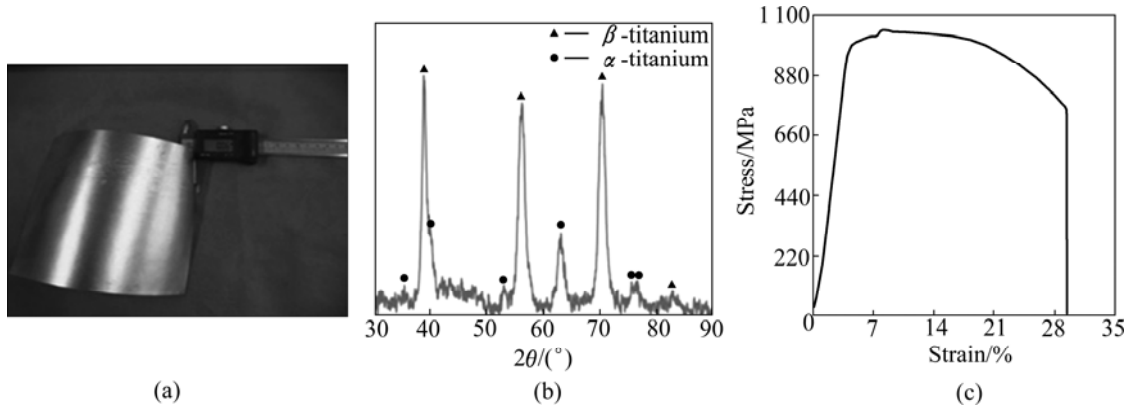


图 4 采用改进的 ARB 工艺加工的钛合金箔材样品照片及典型性能

Fig.4 Photo and mechanical properties of TLM alloy foils made by improved ARB method: (a) Photo; (b) XRD pattern; (c) Curve of stress vs strain

表 3 TLM 钛合金材料经不同加工热处理后力学性能对比

Table 3 Comparison of mechanical properties of TLM alloy after different heat treatment							
合金	试样	厚度/mm	R_m /MPa	A_5 %	E /GPa	热处理	强化机理
TLM	Plate	1	585	42	49	Solution treated	—
	Plate	1	1 020	14	77	Solution treated and aging	弥散和细晶
	Foil	0.06	1 050	33	35	ARB 法冷轧	纳米晶

相应粗晶材料, 研究发现这与其内部存在各类缺陷、微观应力及界面状态等有关。另外, 纳米晶粒尺寸、形貌的变化以及晶界等缺陷的性质、应力弛豫等多尺度效应使得超细晶纯金属材料力学性能的奇特变化和微观塑性变形机理也不能用经典理论逐一进行合理解释。目前, 国内外对多元医用钛合金超细晶块材的基础理论及应用开发刚刚起步, 尚有大量科学问题有待探讨, 例如: 材料的制备工艺、过程温升及形变模拟分析、组织演化机制和结构、织构分析表征, 以及物理、力学性能研究等。

医用钛合金材料要满足不同临床治疗要求, 必须具有优良的生物与力学相容性。自瑞典 Branemark 提出骨整合理论^[14]以来, 有效解决医用金属假体与骨组织之间牢固结合、生物及力学长期相容等科学难题成为世界各国研究的重点, 而生物医用钛合金的未来发展趋势可概括如下: 1) 深化合金成分、组织和性能的预先设计和过程控制相关的基础研究, 开展整体材料及表面状态多尺度设计、优化自身组织结构、调控力学性能、实现表面功能化, 满足人体硬组织修复替代产品的需求; 2) 针对不同高端医疗器械产品应用, 大力发展材料先进的加工制造技术(如超细晶、多孔化、非晶化等)的应用技术研究及方法原理的创新, 促进医用钛合金材料的优化升级; 3) 开展医疗器械产品的优化设计, 指导新型钛合金材料的设计、加工及组织与性能控制, 提高医用钛合金材料的综合性价比。

REFERENCES

- [1] LATYSH V, KRALLICS G Y, ALEXANDROV I, FODER A. Application of bulk nanostructured materials in medicine [J]. *Current Applied Physics*, 2006, 6: 262–266
- [2] SEGAL V M. Deformation mode and plastic flow in ultra fine grained metals [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 406: 295–216
- [3] ORLOV D, TODAKA Y, UMEMOTO M, TSUJI N. Role of strain reversal in grain refinement by severe plastic deformation [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 499: 427–433
- [4] VALIEV R Z, ISLAMGALIEV R K, ALEXANDROV I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [J]. *Progress in Material Science*, 2000, 45(2): 103–189.
- [5] Ruslan Z. Valiev, Yuri Estrin, Zenji Horita. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation [J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2006, 58(4): 33–39.
- [6] VALIEV R Z. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties [J]. *Nature Mater*, 2004, 3: 511–516.
- [7] LATYSH V, KRALLICS G Y, ALEXANDROV I. Application of bulk nanostructured materials in medicine [J]. *Current Applied Physics*, 2006(6): 262–266.
- [8] 赵西成, 杨西荣. 高强度工业纯钛板材 ECAP 制备方法: 中国. CN200810017288.8[P]. 2008–07–16.
ZHAO Xi-cheng, YANG Xi-rong. A method of ECAP on commercially pure titanium with high strength: CB200810017288.8 [P]. 2008–07–16.
- [9] SAITO Y, UTSUNOMIYA H, TSUJI N, SAKAI T. Novel ultra-high straining process for bulk materials-development of the accumulative roll-bonding (ARB) process [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(2): 579–583.
- [10] SAITO Y, TSUJI N, UTSUNOMIYA H, SAKAI T, HONG R G. Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39(9): 1221–1227
- [11] Daisuke Terada, Seiya Inoue, et al. Microstructure and mechanical properties of commercial purity titanium severely deformed by ARB process [J]. *J Mater. Sci*, 2007, 42: 1673–1681.
- [12] YONG Han Yong, ZHANG Hua-ye. Deformation-induced ambient temperature α to β phase transition and nanocrystallization in $(\alpha+\beta)$ titanium alloy [J]. *J Mater Res*, 2009, 11(24): 30–36
- [13] 于振涛, 周 廉, 罗丽娟. 新型近 β 型医用钛合金 TLM 的加工、组织与性能[J]. *稀有金属*, 2006(2): 226–230.
YU Zhen-tao, ZHOU Lian, LUO Li-juan. Process, microstructure, properties of newly developed β -type biomedical titanium TLM alloy [J]. *Rare Metals*, 2006(2): 226–230.
- [14] BRANEMARK P I, BREINE U, ADELL R. Intro-osseous anchorage of dental prostheses, I: Experimental studies [J]. *Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery*, 1969(3): 81–100.

(编辑 刘华森)