

新型医用 TiNbZrFe 合金的组织 and 力学性能

郭爱红^{1,2}, 崔文芳¹, 刘向宏², 张丰收², 周廉²

(1. 东北大学 材料各向异性 and 织构教育部重点实验室, 沈阳 110004

2. 西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 为研究开发高强度、低弹性模量、低成本医用 β 型钛合金, 根据 d - 电子合金设计理论设计了 Ti - 28Nb - 13Zr - 0.5Fe (质量分数%)、Ti - 28Nb - 13Zr - 2Fe (质量分数%) 和 Ti - 35Nb - 13Zr - 2Fe (质量分数%) 3 种 β 型钛合金. 利用光学显微镜、TEM 和 XRD 观察 and 分析了 β 相区固溶处理后合金微观组织形貌 and 物相组成, 利用拉伸试验测试了其室温力学性能. 结果表明: 3 种合金固溶处理后, 分别获得 $\beta + \alpha'$ + 溶质原子不均匀区、 β + 溶质原子不均匀区 and 稳定、单 β 相组织. 具有 $\beta + \alpha'$ + 溶质原子不均匀区混合结构的 Ti - 28Nb - 13Zr - 0.5Fe (质量分数%) 合金具有高强度 and 低弹性模量的最佳匹配. Nb 在合金中具有细化晶粒的作用.

关键词: 医用 β 钛合金; 组织; 拉伸强度; 弹性模量

中图分类号: TC 146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-6620(2008)04-0288-05

Microstructures and mechanical properties of metastable β type TiNbZrFe alloys for biomedical application

GUO Ai-hong^{1,2}, CUI Wen-fang¹, LIU Xiang-hong², ZHANG Feng-shou², ZHOU Lian²

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Northwestern Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Three kinds of β type titanium alloys Ti - 28Nb - 13Zr - 0.5Fe (mass fraction%), Ti - 28Nb - 13Zr - 2Fe (mass fraction%) and Ti - 35Nb - 13Zr - 2Fe (mass fraction%) were designed by d - electron alloy design theory in order to develop titanium alloys with high strength, low elastic modulus and low cost for biomedical application. The microstructures and phase constitutes of alloys after solution treatment were observed and analyzed by optical microscope, TEM and XRD. Mechanical properties were tested by tensile test. The results indicate that the microstructures of $\beta + \alpha'$ + solute atom inhomogeneous zones, β + solute atom inhomogeneous zones, single β phase is obtained in three alloys, respectively. The Ti - 28Nb - 13Zr - 0.5Fe (mass fraction%) alloy with microstructure of $\beta + \alpha'$ + solute atom inhomogeneous zones gets the best match of high strength and low modulus. Nb obviously decreases β grain size in the studied alloy.

Key words: biomedical β titanium alloy; microstructure; tensile strength; elastic modulus

纯钛和 Ti - 6Al - 4V ELI 合金具有比强度高、耐腐蚀性优异 and 良好的生物相容性, 广泛应用于生物医疗领域, 如人工关节、牙根等硬组织植入 and 修复材料等. 然而, Ti - 6Al - 4V 合金含对人体有害的元素 V 和 Al, 而且纯钛和 $\alpha + \beta$ 型钛合金的弹性模量达 100 ~ 110 GPa, 是人体骨骼弹性模量的 (10 ~ 40 GPa) 2 ~ 5 倍, 这易于产生应力屏蔽效应, 造成骨质吸收 and 植入体的松动^[1]. 而添加无

毒元素 Nb, Mo, Zr, Ta, Sn 等 β 型钛合金则更接近于人体骨骼弹性模量^[2]. 因此, 开发由无毒、无过敏元素组成的且具有良好的机械性能 and 加工性能的低刚度 β 型钛合金已成为当今发展生物钛合金的趋势^[3-5]. 目前国内外所开发的多种医用 β 钛合金主要含有熔点高、相对密度大的金属 Mo, Nb, Zr, Ta, 合金熔炼温度高, 铸锭易产生偏析, 原材料 and 生产成本较高. 为此, 在满足应用性能基

收稿日期: 2008-05-16.

基金项目: 国家重点自然科学基金资助项目 (30470486).

作者简介: 郭爱红 (1980—), 女, 山东单县人, 东北大学博士研究生, E-mail: aihonggg@sina.com.cn; 周廉 (1940—), 男, 吉林舒兰人, 中国工程院院士.

基础上,降低合金成本、提高性价比成为发展新型医用钛合金亟待解决的问题。在钛合金的 β 稳定元素中,Fe具有低毒性、价格低廉、可降低合金熔化温度、 β 相稳定能力和固溶强化能力强等特点,添加少量Fe可替代部分昂贵的Nb和Mo。本研究尝试在Ti-Nb-Zr系合金中添加Fe,探索开发低成本、高性能、具有潜在应用价值的新型 β 钛合金的途径。本文主要报导了有不同Nb,Fe含量的Ti-Nb-Zr-Fe系钛合金在固溶状态下的微观组织和力学性能,为今后进一步开发其潜能奠定实验基础。

1 实验方法

实验采用d-电子合金设计理论设计了Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe(质量分数%),Ti-28Nb-13Zr-2Fe(质量分数%)和Ti-35Nb-13Zr-2Fe(质量分数%)三种 β 型钛合金,其钼当量[Mo]eq分别为9.9,13.7,15。为方便起见,此3种合金分别简称为TNZF1、TNZF2和TNZF3。以高纯度的海绵钛、海绵锆、纯铁和NbTi中间合金为原料,按以上3种成分比例配料。采用5kg真空电磁感应炉水冷铜模重熔3次,获得成分均匀、杂质含量低的 $D=120$ mm圆柱铸锭。铸锭经 1100 ℃开坯, $800\sim 900$ ℃自由旋锻获得 $D=25$ mm棒材。用膨胀法测定TNZF1,TNZF2和TNZF3的 α 向 β 相转变温度分别为 $690,730$ 和 800 ℃,由此将3种合金均在 850 ℃温度下进行固溶处理。

将线切割加工成的 $D=8$ mm, $L=3$ mm柱状试样用于合金硬度和密度测量。用精度为 0.1 mg的电子天平称量试样在水和空气中的质量,计算出密度值。在450SVD™硬度计上测量维氏硬度,5kg载荷,保压时间15s。

拉伸试样是按国标GB/T 228—2000加工的标准圆棒试样,标距25mm,直径5mm,拉伸速率为 0.8 mm/min。在拉伸应力-应变曲线弹性变形阶段任取两点计算弹性模量 E 。用光学显微镜和透射电镜观察微观组织,用X-射线衍射仪进行物相分析,采用Cu-K α 靶辐射。

2 结果与讨论

2.1 合金在固溶处理条件下的微观组织

3种合金在 850 ℃固溶处理后,在光学显微镜下观察到的组织均由等轴 β 晶粒组成,随Nb含量增加,晶粒尺寸减小。TNZF2合金Nb含量最低,平均晶粒尺寸达 $100\mu\text{m}$;TNZF3合金Nb含

量最高,平均晶粒尺寸仅为 $50\mu\text{m}$;TNZF1合金的Nb含量处于两者之间,平均晶粒尺寸在 $80\mu\text{m}$ 左右;这说明在相同固溶处理温度下Nb能明显细化 β 晶粒。XRD物相分析结果表明3种合金在室温下由单一的 β 相组成。但在透射电镜下观察3种合金的相组成发现TNZF1和TNZF2合金在中心明场下均存在长条状白亮区域,选区衍射分析表明这些区域除表现 β 基体的矩形衍射谱外,还出现另外一套 β 基体弱衍射谱(见图2a和图2b),而且在暗场下这些白亮区域是不可见的,说明明场下白亮区域与周围的暗区应当为同一种结构相,它是在淬火过程中由 β 相分解产生的。Gunawarman^[6]在对Ti-4.3Fe-7.1Cr合金淬火态组织进行TEM观察时也发现了类似形貌,但他所得到的这些白亮区在暗场下是可见的,经衍射分析认定是 ω 相。Kim^[7]也在Ti-Nb-Si合金系中得到了与Gunawarman相近的结果。分析比较本实验合金与Ti-4.3Fe-7.1Cr合金元素的性质和含量,不难发现,Ti-4.3Fe-7.1Cr合金Mo当量更靠近淬火时形成非等温 ω 相的Mo当量临界值^[8],淬火过程中非等温 ω 相更易于形成。据此推断,本文TNZF1合金和TNZF2合金在透射电镜明场下所看到的白亮区域应为淬火过程中 β 相向非等温 ω 相转变的过渡形态,是尚未达到 ω 相形核程度的溶质原子不均匀区,其晶体结构仍然保持基体 β 相的BCC结构。如继续对合金进行低温时效,等温 ω 相将优先在这些溶质原子贫化区域形核并长大成椭球状或棒状^[9,10]。比较图2(a)TNZF1合金溶质原子不均匀区和图2(b)TNZF2合金溶质原子不均匀区可以发现,TNZF1合金溶质原子不均匀区尺寸更大,衬度更好,衍射斑更强,这是因为TNZF1合金的Mo当量比TNZF2合金更接近于淬火时形成非等温 ω 相的Mo当量临界值,过冷 β 相在淬火过程中更易于分解为溶质原子不均匀区。

研究还发现,TNZF1合金除了 β 相和溶质原子不均匀区外,还存在少量板条状斜方马氏体 α' 相,图2(d),(e)和(f)分别为其TEM明场像、衍射谱和衍射谱分析结果。这是因为TNZF1合金 β 稳定元素含量小于使马氏体转变开始温度 M_s 达到室温的临界浓度, M_s 点在室温以上, β 相快速冷却到室温时将有一部分转变为 α' 斜方马氏体。由于 α' 斜方马氏体的体积分数较小,在图3所示的XRD衍射谱上未能反映出来。而TNZF2合金 β 稳定元素含量大于使马氏体转变开始温度 M_s 达到室温的临界浓度, M_s 点远低于室温,故自 β 相

区淬火至室温过程中只发生溶质原子偏聚形成溶质原子不均匀区,而不发生 β 基体向 α'' 斜方马氏体晶体结构上的转变. TNZF3 合金 β 稳定元素含量在 3 种合金中最高,远大于 β 相发生分解的临

界浓度,基体 β 相从 β 相区至室温淬火过程中不发生任何变化,淬火后室温下只得到稳定的过冷 β 相组织.

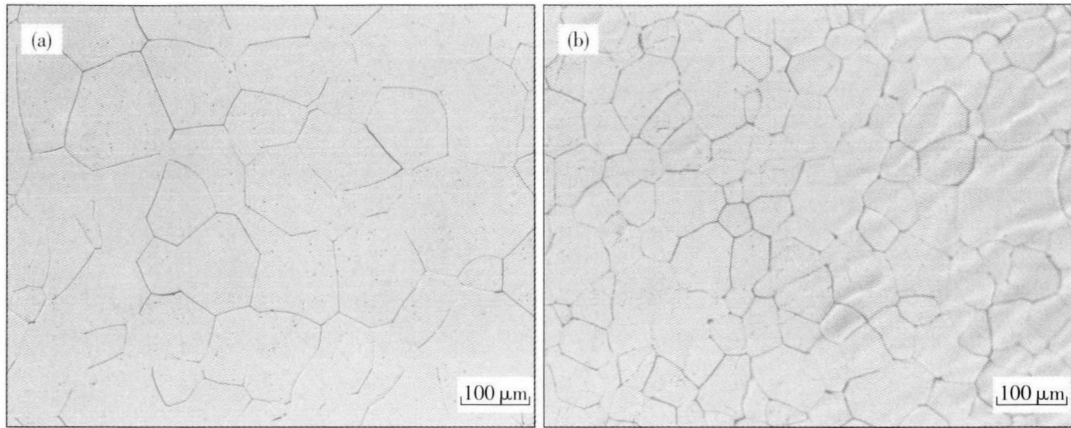


图 1 固溶处理后光学显微组织
Fig. 1 Optical micrographs after solution treatment
(a)—TNZF2; (b)—TNZF3

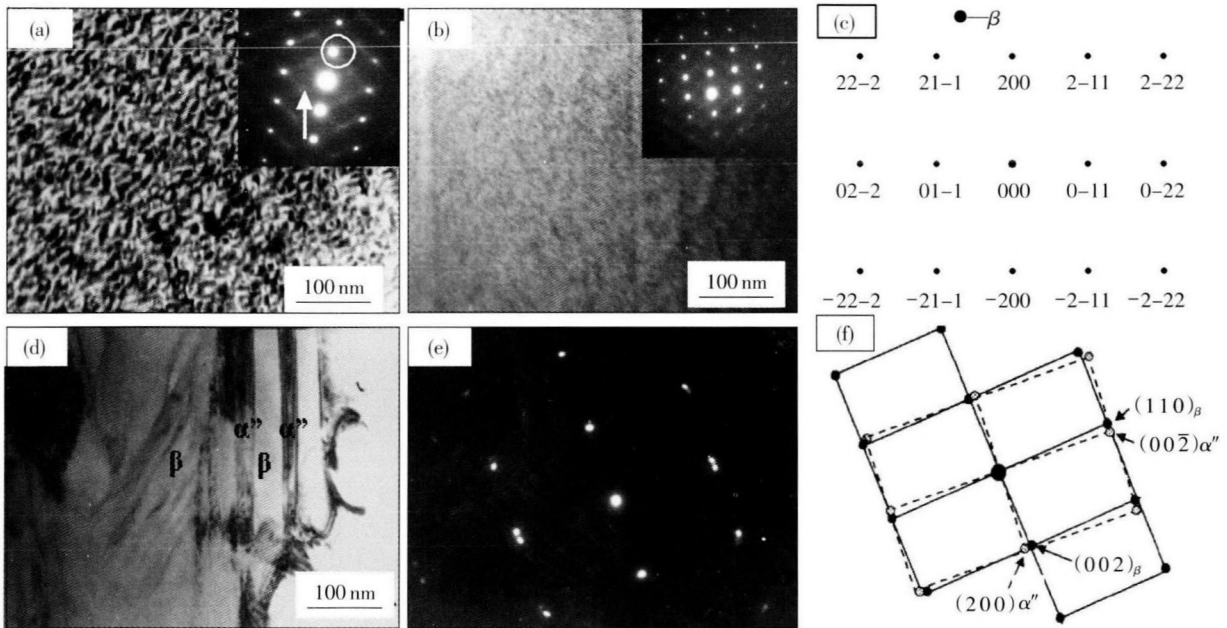


图 2 Ti-Nb-Zr-Fe 合金透射电镜组织
Fig. 2 TEM micrographs of Ti-Nb-Zr-Fe

(a)—TNZF1 溶质原子不均匀区(白)和 β 基体(黑)及对应的衍射花样,衍射花样上圆圈所示为 β 基体,箭头所示为溶质原子不均匀区;(b)—TNZF2 溶质原子不均匀区及对应衍射花样;(c)—(a), (b) β 相衍射花样分析;(d)—TNZF1 α'' 相;(e)—和(d)对应的衍射花样;(f)—(e)衍射花样分析

2.2 合金的密度和力学性能

人体植入材料,要具有低密度和高硬度以满足应用于人体后具有一定的舒适度和使用寿命要求.图 4 给出了 3 种合金的密度和硬度,其中 TNZF3 合金内高密度合金元素 Nb, Fe 含量最高,

密度最大,但硬度最低;而 TNZF1 合金的密度最小,硬度最高.这说明合金的密度取决于其高密度合金元素 Nb 的含量;而合金中 β 相分解的程度,亦即溶质原子不均匀区的数量和尺寸决定了合金的硬度,细化 β 晶粒对硬度影响不大.

表 1 为 3 种合金固溶处理后在室温下测得的

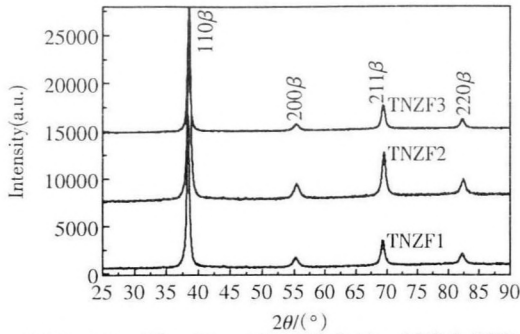


图 3 Ti-Nb-Zr-Fe 系合金 X-射线衍射谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ti-Nb-Zr-Fe alloys

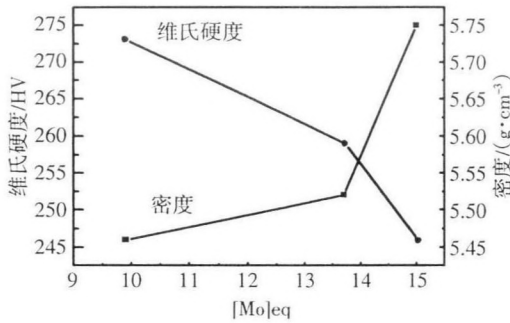


图 4 Ti-Nb-Zr-Fe 系合金密度和维氏硬度
Fig. 4 Density and hardness of solution treated Ti-Nb-Zr-Fe system alloys

弹性模量和机械性能.可以看出, TNZF1 合金抗拉强度和屈服强度在 3 种合金中最高,分别为 790 MPa 和 740 MPa,但塑性也最差,延伸率只有 13%,而弹性模量却最低,仅为 64 GPa. TNZF3 合金强度和塑性均较好,但弹性模量也最大,达到 85 GPa. TNZF2 合金的强度、延伸率和弹性模量均处于中等水平.从测试结果来看,3 种成分的合金力学性能均可满足医用人体植入材料应用需求^[11-12].

TiNbZrFe 系合金力学性能随成分的变化源于成分不同所引起的微观组织结构差异. TNZF1 合金和 TNZF2 合金均含有尺寸约几十 nm 的溶质原子不均匀区,其中 TNZF1 合金中溶质原子偏聚程度更高一些.这些溶质原子不均匀区虽然没有形成独立的相,但对于位错滑移同样起到强烈的阻碍作用,引起基体强度升高,塑性下降. TNZF1 合金中 α'' 相体积分数不高,对合金强度和塑性影响不大.因此与 TNZF2 合金相比, TNZF1 合金表现出更高的强度和更低的塑性.具有单一 β 相的 TNZF3 合金虽然不存在溶质原子不均匀区,但 TNZF3 合金晶粒尺寸比 TNZF2 合金小得多,根据 Hall-Petch 关系式, TNZF3 合金应比 TNZF2 合金表现出更好的强度和塑性.

表 1 Ti-Nb-Zr-Fe 合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of Ti-Nb-Zr-Fe system alloys at room temperature

合金	弹性模量 E	拉伸强度 R_m	屈服强度 $R_{p0.2}$	延伸率 δ	断面收缩率 ψ
	GPa	MPa		%	%
TNZF1	64	790	740	13	63
TNZF2	75	680	670	23	70
TNZF3	85	705	690	25	76

3 种合金弹性模量与合金元素性质、含量和合金微观组织结构有关.金属的弹性模量取决于材料本身的晶体结构特性,其大小是晶体中原子间结合力的反映. TNZF1 合金组织中含有低弹性模量的斜方马氏体 α'' ,对于降低合金的弹性模量有一定作用.此外,合金元素 Fe 的原子半径小于基体原子半径,Fe 在 β -Ti 中形成替代式固溶体后晶格常数变小,原子间结合力增强,这有利于增大合金的弹性模量,因此 Fe 含量对亚稳定 β 合金的弹性模量会产生一定影响.而 Nb 和 Zr 原子半径和 Ti 原子半径相当,它们在 β -Ti 中固溶后不会引起合金晶格常数和弹性模量的明显变化.3 种合金中 TNZF1 合金的 Fe 含量最低,且含有低弹性模量的斜方马氏体 α'' 相,两者共同作用的结果使 TNZF1 合金具有最低的弹性模量.但作者认

为:实验合金所添加的 Fe 含量较低,对降低 TNZF1 合金弹性模量起主要作用的还是斜方马氏体 α'' 相.综合上述实验结果,具有 $\beta + \alpha'' +$ 溶质原子不均匀区组织结构的 TNZF1 合金实现高强度和低弹性模量的最佳匹配.

3 结论

本实验设计了以 Nb, Zr, Fe 为合金元素的 3 种亚稳定 β 钛合金成分,在固溶处理条件下合金的组织结构和力学性能结果如下:

(1) Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe(质量分数%)、Ti-28Nb-13Zr-2Fe(质量分数%)和 Ti-35Nb-13Zr-2Fe(质量分数%) 3 种 β 型钛合金,其淬火后微观组织分别由 $\beta + \alpha'' +$ 溶质原子不均匀区, $\beta +$ 溶质原子不均匀区,稳定的单 β 相组织组

成. 其中具有 $\beta + \alpha'' +$ 溶质原子贫化区组织的合金具有高强度和低弹性模量的最佳匹配.

(2) Nb 在 TNZF 系亚稳定 β 钛合金中具有细化晶粒和提高塑性的作用.

(3) 所设计的 3 种合金均具有良好的综合力学性能, 其中 $E = 64 \sim 85$ GPa, $R_{p0.2} = 670 \sim 740$ MPa, $\delta = 13\% \sim 25\%$, 能够满足生物医用材料力学生物相容性的需求.

参考文献:

- [1] Niinomi M. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr[J]. *Biomaterials*, 2003, 24:2673-2683.
- [2] Eisenbarth E, Velten D. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys [J]. *Biomaterials*, 2004, 25:5705-5713.
- [3] Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications [J]. *Metal Mater Trans A*, 2002, 33A: 477-486.
- [4] Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 243: 231-236.
- [5] 周宇, 杨贤金, 崔振铎. 新型医用 β -钛合金的研究现状及发展趋势[J]. *金属热处理*, 2005, 30(1): 47-50. (ZHOU Yu, YANG Xian-jin, CUI Zhen-duo. Present status and developmental trend of novel β titanium alloys for biomedical application[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, 30(1):47-50.)
- [6] Gunawarman B, Niinomi Mitsuo, Akahor. Toshikazu, *et al.* Mechanical properties and microstructures of low cost titanium alloys for healthcare applications [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2005, 25:304-311.
- [7] Kim Han-Sol, Kim Won-Yong, Lim Sung-Hwan. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54:887-891.
- [8] 邓安华. 钛合金的马氏体相变[J]. *上海有色金属*, 1999, 4(20):193-199. (DENG An-hua. Martensitic transformation of titanium Alloys [J]. *Shang Hai Nonferrous Metals*, 1999, 4(20): 193-199.)
- [9] Qazi J I, Marquardt B, Allard L F, *et al.* Phase transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68)O alloys [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2005, 25:389-397.
- [10] Yasuya Ohmori, Toshitaka Ogo, Kiyomichi Nakai, *et al.* Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 312: 182-188.
- [11] 李佐臣, 周廉, 李军, 等. 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, 4-5(20):46-48. (Li Zuo Chen, Zhou Lian, Li Jun, *et al.* Research on new medical titanium alloys for implant [J]. *Titanium Industry Progress*, 2003, 4-5(20):46-48.)
- [12] 查树银, 崔振铎, 刘彦军, 等. 新型医用 β -Ti28Nb24.5Zr 合金组织和力学性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 1(36):20-22. (Zha Shuyin, Cui Zhenduo, Liu Yanjun, *et al.* Study on microstructure and mechanical property of Novel β -Ti28Nb24.5Zr alloy for biomedical applications [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 1(36):20-22.)

(上接 282 页)

- [2] Yu Chenun, Hu Chichang, Bai Allen, *et al.* Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial des [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 7259-7265.
- [3] 方景礼. 金属材料抛光技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 127. (Fang Jing-li. *Metal material polishing technology* [M]. Beijing: National Defence industry press, 2005:127).
- [4] Min Tang, Jianping He, Jianhua Zhou, *et al.* Pore-widening with the assistance of ultrasonic: A novel process for preparing porous anodic aluminum oxide membrane [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 2098-2100.