

# 热处理对 TLM 钛合金管材组织及力学性能的影响

刘汉源, 于振涛, 麻西群, 余森, 张永涛, 王昌, 张亚峰, 程军

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 采用规格为  $\Phi 4.0 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$  冷轧 TLM (Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn, TLM) 合金细径薄壁管材, 分别在 660, 720 °C 进行固溶处理以及对 720 °C 固溶态管材在 510 °C 进行时效处理, 利用金相显微镜、XRD、室温拉伸及断口观察分析了固溶、时效对管材组织、力学性能的影响。不同固溶态管材均为等轴组织, 随着固溶温度升高, 平均晶粒尺寸增大。相变点以上的固溶组织由  $\beta$  相和  $\alpha''$  相组成, 相变点以下固溶组织还有少量  $\alpha$  相。时效过程中, 针状的  $\alpha$  相在晶界析出更快, 合金相变化过程为  $\beta + \alpha'' \rightarrow \beta + \alpha'' + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$ , 时效时间大于 3 h 时,  $\alpha$  相的析出使应力-应变曲线的“双屈服”特征减弱; 随着时效时间的延长, 抗拉强度、屈服强度及弹性模量升高, 而延伸率降低。综合分析表明: 720 °C+510 °C, 3 h 时效态具有较好的综合力学性能。

**关键词:**  $\beta$  型钛合金; TLM; 细径薄壁; 组织; 力学性能

**中图分类号:** TG146.2\*3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)09-2651-04

自血管支架植入术问世以来, 研究开发各类新型优质的支架材料及其加工技术成为科研工作者的奋斗方向。目前国际上用于制作支架的成熟材料主要为不锈钢、钴铬合金及镍钛形状记忆合金等。作为血管支架, 除了应该满足优异的生物相容性外, 还应具有较强的径向支撑力、较好的轴向柔顺性等特点。临床上普遍使用为 316L 不锈钢, 但是其弹性模量很高 (约 200 GPa), 导致支架不易通过复杂弯曲的血管。同时研究发现, 在长期使用过程中不锈钢血管支架中析出的毒性离子如  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等在体内会引起局部炎症, 进而会导致再狭窄<sup>[1]</sup>。镍钛合金支架尽管生物相容性、生物力学相容性、耐腐蚀性及形状记忆效应较好, 特别是随着镍钛合金毛细管及激光高精度切割技术的成功开发使其应用潜力进一步提高, 但其含有毒性元素 Ni、较低的支撑力等限制了其临床的长期实用性<sup>[2,3]</sup>。因此, 新型支架材料的开发已成为近年来国内外学者研究的热点, 同时, 通过对已有新型  $\beta$  钛合金的热处理来提高其作为生物材料的综合性能也是一个重要方向。

Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn (TLM) 是基于 Mo 当量及  $d$  电子参数设计的一种不含毒性元素的新型医用近  $\beta$  型钛合金<sup>[4,5]</sup>。前期研究表明<sup>[6-8]</sup>: 该合金具有良好的生物相容性、高强度、优异的塑性及较低的弹性模量, 管材力学性能可调控潜力大, 通过适当的固溶、时效工艺对组织性能调控, 使其综合力学性能优于现有

316L 不锈钢管材 ( $R_m > 670 \text{ MPa}$ 、 $E < 193 \text{ GPa}$ ), 可满足血管类产品力学性能要求, 有望成为新一代冠脉支架材料。

通过对 TLM 合金进行固溶、时效处理, 研究固溶、时效工艺对组织、弹性模量及力学性能的影响, 以期获取最合理的热处理工艺, 进而获得具有优异的生物力学性能匹配的管材。

## 1 实验

采用规格为  $\Phi 4.0 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$  冷轧 TLM 钛合金管材。根据 TLM 钛合金的相变点 (690 °C), 分别在 660、720 °C 进行 30 min 固溶处理 (ST), 封管真空保护, 空冷 (AC); 并对 720 °C 固溶态管材在 510 °C 分别进行 1、3 及 6 h 的时效处理 (AT)。采用 1 mL HF+2 mL  $\text{HNO}_3$ +97 mL  $\text{H}_2\text{O}$  腐蚀溶液蚀刻试样, 在 PMG-3 型金相显微镜 (OM) 观察其微观组织; 利用 D8 Advance X 射线衍射仪分析相组成 (主要技术参数: Cu 靶, 扫描范围: 30°~90°; 管电压 40 kV, 管电流 40 mA); 管材试样室温拉伸性能按照 GB/T228.1-2010《金属材料室温拉伸试验方法》在 INSTRON-5985 型万能试验机上测定 (试样两头的夹持部位需加同种材料堵头, 两边各取 50 mm, 且在夹持部位用水砂纸包覆, 防止打滑, 如图 1 所示)。在扫描电镜 (SEM) 上观察拉伸断口。

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 陕西省重大科技成果转化项目 (2016KTCG01-04); 西安市科技局西部材料创新基金 (XBCL03-18)

作者简介: 刘汉源, 男, 1988 年生, 硕士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86222297, E-mail: hylu\_5220@163.com

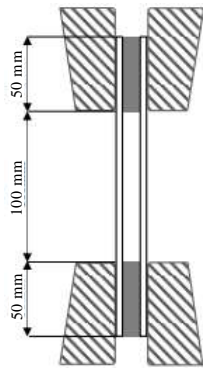


图 1 管材拉伸

Fig.1 Sample of the tube tensile test

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观组织与相转变

TLM 管材经冷轧、固溶及时效处理后其横截面金相组织如图 2 所示, X 射线衍射图谱如图 3 所示。

冷轧态管材 ( $\epsilon \approx 25\%$ ) 组织由  $\beta$  等轴晶组成 (如图 2a), XRD 表明同时含有冷变形中产生的应力诱发  $\alpha'$  马氏体 (SIM  $\alpha'$ ) (图 3), 说明具有单一  $\beta$  相的 TLM 合金应力诱发相变的临界应力低于合金屈服点。

由图 2b、2c 可以看出, 固溶后组织均呈等轴晶态, 随固溶温度升高, 晶粒尺寸长大。相变点以下 ( $660\text{ }^\circ\text{C}$ ) 组织晶界处有析出物, 晶粒尺寸约  $15\text{ }\mu\text{m}$ 。而相变点以上 ( $720\text{ }^\circ\text{C}$ ) 固溶组织为单一等轴晶, 晶粒尺寸约

$20\text{ }\mu\text{m}$ 。XRD 表明相变点以下 ( $660\text{ }^\circ\text{C}$ ) 固溶后, 其组织部分发生再结晶 (图 2b), 其组织为  $\beta + \alpha''_{\text{淬火}} + \alpha$ ; 相变点以上 ( $720\text{ }^\circ\text{C}$ ) 固溶后, 组织再结晶完全 (图 2c) 由  $\beta + \alpha''_{\text{淬火}}$  相组成<sup>[9]</sup>。而 Wang 等人<sup>[10]</sup>对医用钛合金 Ti-16Nb 进行固溶处理后, 其组织为  $\beta + \alpha'' + \omega$  相; Moffat 等人<sup>[11]</sup>对 Nb 含量不同的钛合金分析后认为,  $\omega$  与  $\alpha''$  相析出过程是相互排斥的, 即相互竞争; 因此, 本研究认为在固溶处理 (空冷) 中更容易析出  $\alpha''$  相, 而无  $\omega$  相生成。

$510\text{ }^\circ\text{C}$  时效后, 在图 2d、2e、2f 可以看出, 随着时效时间的延长, 析出物的形貌由星点状缓慢变成交织状, 体积分数不断增加。其中时效 1 h 后, 析出物在晶界和晶内开始形成, 但数量较少。随着时效时间延长至 3 h, 针状析出物始于晶界, 终于晶内, 且析出物明显长大, 然而部分晶内析出相体积分数仍不高; 当时效时间达到 6 h 时, 大量的析出物长大成相互交叉的板条状, 基体上析出物体积分数很高 (图 2f 所示), 几乎布满整个基体, 因此, 可以推断出析出相在晶界析出更快, 直至覆盖整个基体。

随着时效时间的延长, 时效 1 h 内部组织主要由  $\beta + \alpha''$  相组成; 当时效时间达到 3 h 时, 内部有少量的  $\alpha$  相产生, 此时内部为  $\beta + \alpha''_{\text{淬火}} + \alpha$  混合相, 但是  $\alpha''_{\text{淬火}}$  相的含量有所降低, 这可能是因为  $\alpha''_{\text{淬火}} \rightarrow \beta$  相的逆转变; 随着时间的继续延长至 6 h 时,  $\alpha$  相含量明显增多, 因此, 可以得出合金在  $510\text{ }^\circ\text{C}$  时效时随时间延长相变过程为:  $\beta + \alpha''_{\text{淬火}} \rightarrow \beta + \alpha''_{\text{淬火}} + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$ 。

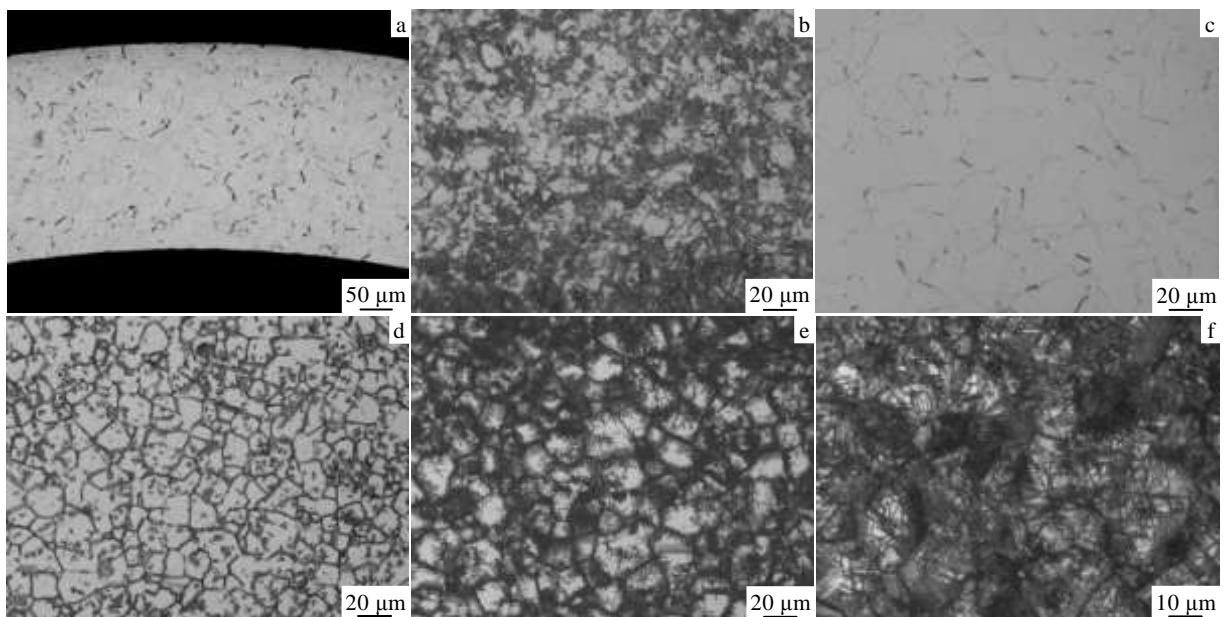


图 2 冷轧态、固溶态及时效态 TLM 钛合金细径管材的金相组织

Fig.2 OM microstructure of TLM alloy thin-tubes: (a) cold rolled,  $\epsilon \approx 25\%$ ; (b) ST-660  $^\circ\text{C}$ ; (c) ST-720  $^\circ\text{C}$ ; (d) ST-720  $^\circ\text{C}$  + AT-510  $^\circ\text{C}$ , 1 h; (e) ST-720  $^\circ\text{C}$  + AT-510  $^\circ\text{C}$ , 3 h; (f) ST-720  $^\circ\text{C}$  + AT-510  $^\circ\text{C}$ , 6 h

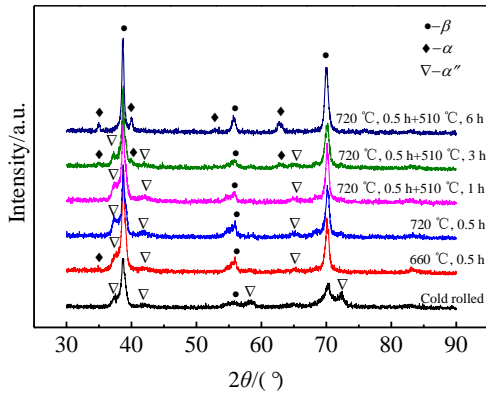


图 3 不同状态 TLM 管材的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the TLM tubes in different states

## 2.2 力学性能

TLM 冷轧态、固溶态及时效态管材的拉伸应力-应变曲线及力学性能如图 4、表 1 所示。

### 2.2.1 冷轧、固溶态力学性能

从图 4a 看出，冷轧态管材的抗拉强度最高，达到了 833 MPa，延伸率为 10%。不同温度固溶态管材均有“双屈服”特征，且随着固溶温度的升高，管材的强度降低，延伸率升高。从图 4b 看出，固溶态的延伸率变化较为明显，从 14% 增大到 29%，弹性模量变化不明显。

固溶态管材中  $\beta$  相在加载时发生应力诱发马氏体相变，表现为“双屈服”特征。在相变点温度之下（660 °C）固溶，再结晶不完全，组织内部存在大量的缺陷及未消除完全的残余应力，且晶粒尚未长大。而在相变点之上（720 °C）固溶，发生了再结晶，晶粒发生长大，且内部缺陷消除的较为完全，因此，在 720 °C 固溶时强度较低，而延伸率更高。由于弹性模量对晶粒尺寸不敏感，保持在 69~72.5 GPa。

### 2.2.2 时效态力学性能

从图 4a 可以看出，随着时效时间的延长，管材的强度提高，延伸率降低，“双屈服”特征减弱。从图 4b 力学性能图看出，弹性模量随时效时间延长略有增加。

由于合金中相的相对强度贡献： $\alpha$  相  $>$   $\beta$  相，塑性贡献的大小相反<sup>[12,13]</sup>。因此，在时效过程中， $\alpha$  析出相的不断增多且弥散分布，引起管材强度随时间延长逐渐增加，延伸率降低。大量  $\alpha$  析出相阻碍  $\beta$  相在加载时发生应力诱发马氏体相变，表现出“双屈服”特征减弱；由于  $\alpha''$  相有助于降低基体的弹性模量<sup>[6]</sup>， $\alpha$  相含量的增加而  $\alpha''$  相含量减少导致了弹性模量的升

高。综上，在 720 °C 固溶后，510 °C 时效 3 h 可以获得较好的综合力学性能。

### 2.2.3 断口特征

冷轧态和 720 °C 固溶态管材的拉伸断口形貌均表现为韧性断裂（图 5）。但是固溶态管材韧窝比冷轧

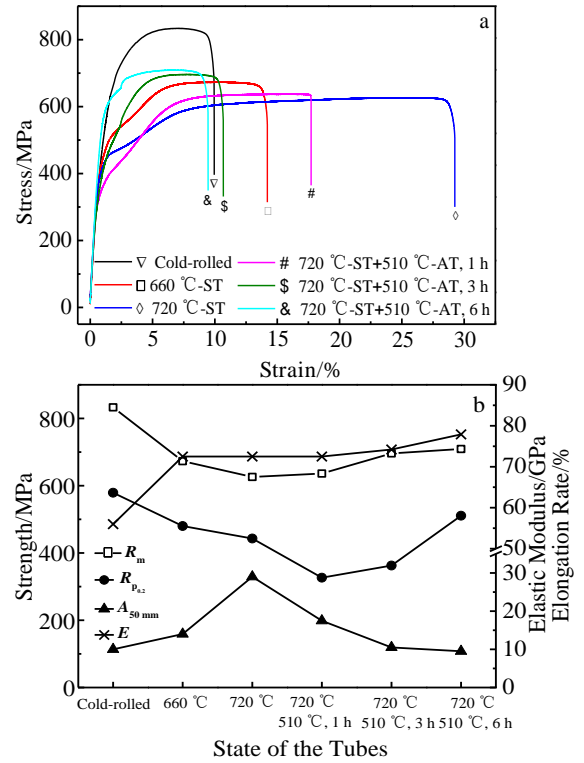


图 4 冷轧态、固溶态及时效态管材应力应变曲线及力学性能

Fig.4 Stress-strain curves (a) and mechanical properties (b) of TLM tubes

表 1 冷轧态、固溶及时效管材的力学性能

Table 1 Mechanical properties of TLM tubes with cold-rolling, solution treatment and aging treatment

State	$R_m$ /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	$A_{50\text{ mm}}$ /%	$E$ /GPa
Cold-rolled	833	579	10	56
660 °C	673	480.5	14.0	68.9
720 °C	626	443.0	29	72.5
720 °C+510 °C, 1 h	636	326.6	17.5	72.5
720 °C+510 °C, 3 h	696	362.6	11	74.2
720 °C+510 °C, 6 h	709	510.8	9.5	77.9

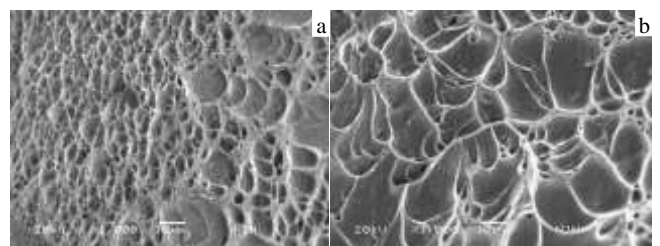


图 5 管材拉伸断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of TLM tube subjected to cold-rolling (a) and solution treatment at 720 °C (b)

态更加均匀且更深。尽管仅通过断口分析很难判断合金塑性性能，但是可以为合金的断裂模式提供证据。

### 3 结 论

1) 冷轧态管材在 660, 720 °C 固溶后均为等轴组织，随着固溶温度升高，平均晶粒尺寸增大；相变点以上固溶后的组织均由  $\beta$  相和  $\alpha''$  相组成，相变点以下固溶后组织还含有少量  $\alpha$  相。

2) 固溶态管材均产生“双屈服”特征，表明拉伸加载时有  $\text{SIM}\alpha''$  相的生成；随固溶温度升高，管材强度降低，延伸率增高，弹性模量变化不明显。

3) 时效过程中，针状的  $\alpha$  相在晶界析出更快，合金相变化过程为  $\beta+\alpha''\rightarrow\beta+\alpha''+\alpha\rightarrow\beta+\alpha$ ；随着时效时间的增加，管材强度增加，延伸率降低。管材在 720 °C 固溶，并在 510 °C 时效 3 h 可以获得较好的综合力学性能。

#### 参考文献 References

- [1] Niinomi M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33: 477  
 [2] Cwikiel W, Willen R, Stridbeck H *et al. Radiology*[J], 1993, 187: 667  
 [3] Köster R, Vieluf D, Kiehn M *et al. The Lancet*[J], 2000,

356(9245): 1895

- [4] Yu Z T, Zhou L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438: 391  
 [5] Yu Zhentao(于振涛), Zhou Lian(周 廉), Wang Keguang(王克光) *et al. China Patent*(中国专利), CN1490422[P]. 2004  
 [6] Ma Xiqun(麻西群), Han Yong(憨 勇), Yu Zhentao(于振涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料工程)[J], 2012, 41(9): 1535  
 [7] Kent D, Wang G, Yu Z T *et al. Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2011, 4: 405  
 [8] Kent D, Wang G, Zheng L H *et al. Material Science Forum*[J], 2010, 654: 871  
 [9] Kent D, Wang G, Yu Z T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 2246  
 [10] Wang Y B, Zheng Y F. *Materials Letters*[J], 2008, 62(2): 269  
 [11] Moffat D L, Larbalestier D C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1988, 19(7): 1677  
 [12] Ma Xiqun, Yu Zhentao, Niu Jinlong *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(S1): 410  
 [13] Yu Zhentao(于振涛), Zhang Yafeng(张亚锋), Yuan Sibao(袁思波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料工程)[J], 2008, 37(S4): 542

## Influence of Heat Treatment Process on Microstructure and Mechanical Properties of TLM Titanium Tube

Liu Hanyuan, Yu Zhentao, Ma Xiqun, Yu Sen, Zhang Yongtao, Wang Chang, Zhang Yafeng, Cheng Jun  
 (Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** An alloy with the normal composition of Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn (TLM) has been prepared using cold-rolling technology for application as a thin tube material with  $\Phi 4.0 \times 0.3$  mm. The heat treatment process has been carried out for TLM at 660 and 720 °C; in addition, the TLM alloy with 720 °C solution treatment was subsequently aged at 510 °C. The effects of heat treatment and aging process for TLM on the microstructure and mechanical properties have been investigated by metallurgical microscopy, X-ray diffraction and mechanical measurement at room temperature. Results show that the column-like crystals can be observed at any heat-treatment temperature. The average grain sizes increase with increasing temperature. The phase transition from  $\beta+\alpha''$  to  $\alpha$  occurs in TLM. The mechanical properties depend on heat treatment temperature, due to the phase transition induced by temperature. The phase transition are dynamic, which can be described as  $\beta+\alpha''\rightarrow\beta+\alpha''+\alpha\rightarrow\beta+\alpha$ . The presence of  $\alpha$  phase is beneficial for improving the tensile strength and elastic modulus and declining the elongation ratio. The preferable comprehensive property can be obtained by 720 °C, 0.5 h (ST) +510 °C, 3 h (AT).

**Key words:**  $\beta$ -type titanium alloy; TLM; small diameter thin-tube; microstructure; mechanical properties

---

Corresponding author: Liu Hanyuan, Master, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86222297, E-mail: hylu\_5220@163.com