

医用 Ti-15Mo 合金的再结晶动力学及时效响应研究

徐铁伟^{1,2}, 李金山¹, 张丰收², 韩飞孝², 刘向宏²

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要: 研究了新型医用 Ti-15Mo 合金固溶态和时效态的显微组织及力学性能响应, 分析了合金的相组成及其转变关系。通过对固溶处理的温度、时间与 β 相晶粒尺寸关系的系统研究, 分析 Ti-15Mo 合金晶粒长大的动力学影响因素。采用显微组织观察和硬度测试的方法对不同时效条件下的相变化进行分析, 阐述了不同相变及组织状态对性能的影响, 揭示了 Ti-15Mo 合金组织的相变过程及其对于性能的影响机制。从而为该合金在材料应用方面的研究提供良好的基础。

关键词: 医用钛合金; 热处理响应; 显微组织; 硬度性能; 析出相变

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-150-06

钛合金具有高的比强度、良好的耐腐蚀性以及较为优良的加工性能, 近年来在国防、医疗、石油化工等行业得到广泛应用^[1,2]。在生物医用金属材料中, 钛及钛合金凭借其高强、无磁、生物兼容等优良性能, 成为人工关节(髌、膝、肩、踝、肘、腕、指关节等)、骨创伤产品(髓内钉、钢板、螺钉等)、脊柱矫形内固定系统、牙种植体、牙托、牙矫形丝、人工心脏瓣膜、介入性心血管支架等医用体内植入物的首选原材料。钛合金在医疗领域的应用经历了 3 个阶段: 第 1 阶段主要牌号为 TA1、TA3 和 Ti-6Al-4VELI, 第 2 阶段主要代表合金为无毒性的 Ti-6Al-7Nb, 第 3 阶段则是具有更好生物相容和低弹性模量的 β 型钛合金^[3-5]。

Ti-15Mo 合金是一种 β 型合金, 美国材料编号为 UNS R58150。最初设计用途为航空材料, 但由于在实际应用中受到一定的阻力, 主要是由于该合金在中温条件下加工过程控制较为困难从而导致合金组织均匀性不稳定。同时为了解决该合金在加工过程中存在的困难, 曾经设计过 Ti-15Mo-5Zr 以及 Ti-15Mo-5Zr-3Al 2 种合金, 但是测试结果都不是很理想。经过多年的应用开发, 发现该合金在医疗领域应用的优势非常明显。1998 年 2 月合金开始正式在医疗领域临床应用。目前许多发达国家对该合金的研究尤其是对其性能已经有了一定程度的了解和掌握(如: 低的弹性模量, 高强度, 优越的抗疲劳性能, 良好的塑性和成形性, 优越的抗腐蚀性以及生物相容性)。因此 Ti-15Mo 合金常会被制成棒、丝、线材, 用于整形手术、创伤、脊柱、

齿科和心血管等方面。

针对 Ti-15Mo 合金前期的研究主要集中在加工和热处理方面, 而对于该合金固溶热处理过程中的再结晶动力学以及时效过程中的强化效应和机理方面研究较少, 本工作旨在通过对该合金组织状态及强化效应和机理的深入研究, 为其在应用领域的研究提供更多的基础和依据。

1 实验

实验选用材料为 Ti-15Mo 钛合金, 成分见表 1。合金名义钼当量为 15, 是一种典型的亚稳 β 钛合金。合金经 3 次真空自耗熔炼为工业级铸锭, 采用金相法和差热法测出相变温度为 755 °C。铸锭经高温均匀化后开坯锻造和热轧制, 最终规格为 $\Phi 19.5$ mm, 其加工态显微组织如图 1。实验过程中取经机械磨光后的 $\Phi 18$ mm 试样按照预定方案热处理并进行组织观察和室温拉伸性能测试。并车光截取 $\Phi 16$ mm \times 10 mm 试样进行硬度测试。

实验设备包括: 显微组织使用 Olympus PMG3 光学显微镜(OM)观察, 金相腐蚀剂选用 Kroll 试剂,

表 1 试验选取的合金化学成分及相变温度

Table 1 Chemical composition and phase transformation temperature of Ti-15Mo alloy

Element	Mo	O
Mass fraction/%	14.7	0.08
Temperature, A_f /°C	755	

收稿日期: 2016-12-14

作者简介: 徐铁伟, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018, 电话: 029-86527358, E-mail: twxu@163.com

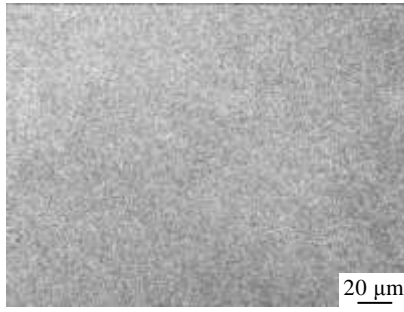


图 1 Ti-15Mo 合金棒材的初始组织

Fig. 1 Initial microstructure of the Ti-15Mo alloy

酸液比例为 HF:HNO₃:H₂O=1:5:14。硬度测试在 HVS-50Z 维氏硬度仪上进行, 加载为 10 kg, 持续时间 30 s。室温拉伸性能测试在 Instron 万能材料试验机上进行, 测试要求和试样条件均执行 ASTM E8 标准, 拉伸应变速率为 0.005 s⁻¹ (屈服前)+2 s⁻¹ (屈服后)。

2 结果及讨论

2.1 固溶温度与晶粒尺寸的关系

图 2 为 Ti-15Mo 合金经过 755、765、780 和 805 °C 固溶处理 60 min 的显微组织。图 2a 中 β 晶粒的晶界清晰, 晶界及其三岔交界处未发现明显的残留 α 相, 说明合金经过 755 °C (相变温度) 保温 60 min 固溶, 再结晶过程完成, 合金由单一的 β 相组成。当温度升高至 765 °C (相变温度+10 °C) 固溶处理, 合金的晶粒尺寸有一定程度的增加。而固溶处理温度选择为 780 °C 时, 合金晶粒尺寸继续增加。当固溶温度升高至 805 °C, 合金晶粒尺寸增加幅度明显, 这主要是由

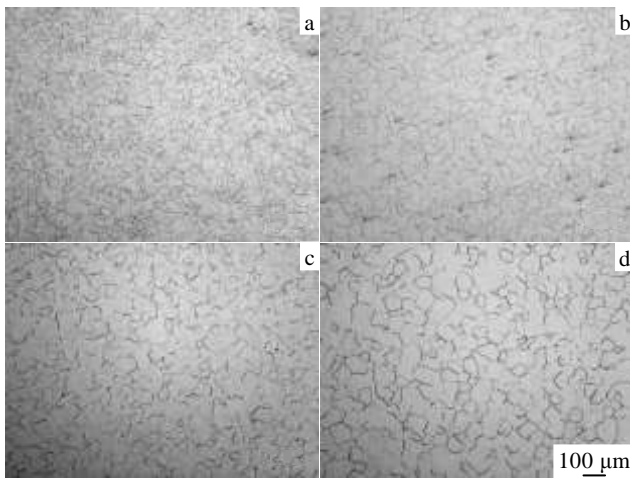


图 2 Ti15Mo 合金经不同温度固溶的显微组织

Fig. 2 Microstructures of Ti-15Mo alloy after solution treatment at 755 °C (a), 765 °C (b), 780 °C (c) and 805 °C (d) for 1 h

于热轧制过程形成的破碎组织中存在大量的变形畸变能, 而固溶温度超过一定范围后, 合金快速完成再结晶形核, 并迅速长大, 此时晶粒的长大主要依赖于已再结晶晶粒的合并方式, 而该方式进行晶粒的生长需要的较大能量只能在高温条件下得到满足。图 3 显示了固溶温度对于平均晶粒尺寸的影响关系。

2.2 固溶时间与晶粒尺寸的关系

Ti-15Mo 合金经过 780 °C (相变温度+ 25 °C) 再结晶固溶, 固溶时间分别选择 30、60、90、120、150 和 180 min。图 4 为不同固溶时间处理后的组织照片。经热轧制后, Ti-15Mo 合金在固溶过程中, β 晶粒的生成分为形核和长大 2 个阶段。图 4a 中未发现在晶界处或晶粒内部存在黑色 α 相, 说明合金经过 30 min 的固溶, 相变基本完成, 加工过程中形成的初生 α 完全固溶入 β 基体中。而固溶时间增长至 60 min, 在图 4b 中可以看出晶粒明显长大, 而 90 min 的固溶处理合金晶粒略有长大 (如图 4c)。随着固溶时间的持续增长, 合金晶粒尺寸不断增大, 由图 4d~4f 对比发现加工态合金经 90~120 min 固溶, 晶粒尺寸有所增加, 但增加幅度明显小于 30~90 min 固溶的情况。这是由于当固溶再结晶温度一定时, 随着时间的增长, 再结晶晶粒长大的动力学条件减弱, 晶粒尺寸增加速率降低。图 5 显示了固溶时间对于平均晶粒尺寸的影响关系。

2.3 合金再结晶动力学

合金在静态再结晶过程中, 晶粒长大随着时间变化的动力学关系应符合 Beck 方程, 其表达式为

$$\bar{D} = Kt^n \quad (1)$$

其中, \bar{D} 为平均晶粒直径, 单位 mm, t 为再结晶时间, K 和 n 分别是与材料和温度有关的常数。

对公式 (1) 两边取对数可转换为

$$\ln \bar{D} = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

公式 (2) 中 $\ln \bar{D}$ 与 $\ln t$ 成线性关系, 其中曲线斜率 n

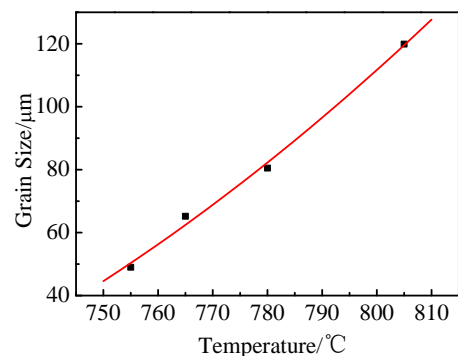


图 3 Ti15Mo 合金经不同温度固溶的平均晶粒尺寸

Fig. 3 Average grain-size of the Ti-15Mo alloy after different solution treatment

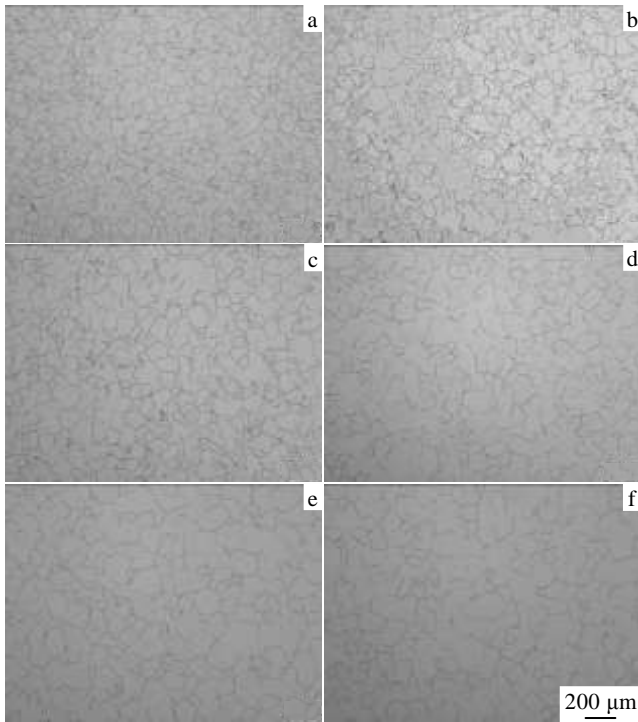


图 4 Ti-15Mo 合金在 780 °C 不同固溶时间的显微组织
Fig.4 Microstructures of Ti-15Mo alloy after solution treatment at 780 °C for 30 min (a), 60 min (b), 90 min (c), 120 min (d), 150 min (e), and 180 min (f)

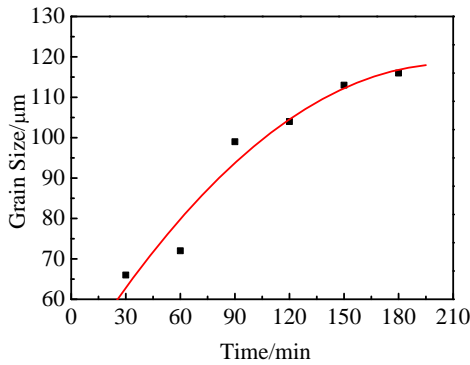


图 5 Ti-15Mo 合金在不同固溶时间的平均晶粒尺寸
Fig.5 Average grain-size of Ti-15Mo alloy after different solution duration

为与再结晶温度有关的常数，即特定温度下的晶粒生长指数。由图 6 可知， n 为 0.349 和 $\ln k$ 为 2.963。在不同固溶温度进行 β 晶粒的再结晶热处理时，如果持续时间相同，其晶粒尺寸与固溶温度应符合 Arrhenius 方程，表达式如下：

$$\bar{D} = B \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

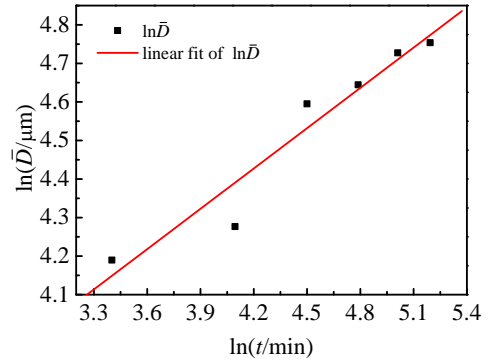


图 6 热轧 Ti-15Mo 棒材的 $\ln \bar{D} - \ln t$ 曲线
Fig.6 Curves of $\ln \bar{D} - \ln t$ for the hot-rolled Ti-15Mo alloy

其中， B 为常数， R 为气体常数， Q 为晶粒长大激活能，单位 kJ/mol， T 为再结晶加热绝对温度，单位 K。对公式 (3) 两边取对数可得下式：

$$\ln \bar{D} = \ln B - \frac{Q}{RT} \quad (4)$$

由公式 (4) 可知，再结晶温度的绝对温度 T 与 $\ln \bar{D}$ 成线性关系，其斜率为合金 β 晶粒长大的激活能 Q 。由图 7 可以看出，合金保温 60 min 时， Q/R 为 19093， $\ln B$ 为 22.5。所以 Ti-15Mo 合金 β 晶粒长大的激活能 Q 为 158.7 kJ/mol。

2.4 固溶时间与力学性能

Ti-15Mo 合金固溶态力学性能与保温时间的关系如图 8 所示。根据 780 °C 固溶处理 30~180 min 合金显微组织的演变情况，分析强度、塑性和固溶再结晶时间的关系可以发现，30 min 固溶，加工过程中形成的 α 相已经基本溶入 β 相，但其晶界的规则程度以及微区的残留 α 相均会对合金力学性能造成较大影响，故合金的强度较高、塑性稍低。当时间增加到 60 min 后，合金强度有一定程度的降低，但是塑性水平最佳，这是由于 60 min 的固溶处理，为合金提供了充足的动

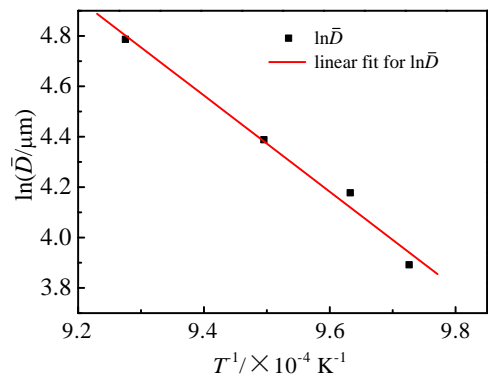


图 7 热轧 Ti-15Mo 棒材的 $\ln \bar{D} - 1/T$ 曲线
Fig.7 Curves of $\ln \bar{D} - 1/T$ for the hot-rolled Ti-15Mo alloy

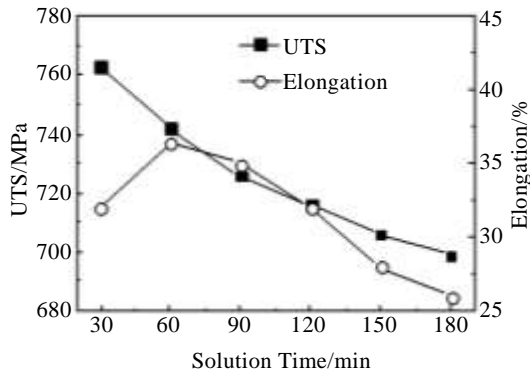


图 8 Ti-15Mo 合金固溶时间与力学性能的关系

Fig.8 Relationship of solution time and mechanical properties of the Ti-15Mo alloy

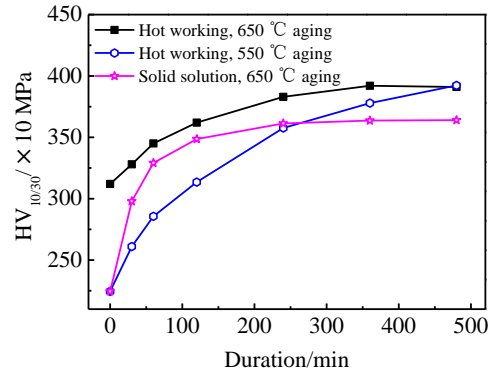


图 9 Ti-15Mo 合金时效行为与硬度的变化关系

Fig.9 Relationship of HV-hardness and aging treatment of the Ti-15Mo alloy

力学条件, 使组织中初生 α 相完全溶入 β 基体, 而晶粒并未发生急剧的粗化。从而起到了提高合金塑性的作用。当保温时间持续增加时, 合金强度和塑性同时下降, 主要原因是合金的组织已经完成了 α 相向 β 相的转变, 而随着固溶时间的增加, 仅发生 β 晶粒的长大, 所以强度和塑性同时降低。

2.5 析出条件与组织演变

亚稳 β 钛合金固溶后, 经不同条件时效产生的强化响应差异较大, 表 2 列出了实验选用的热处理条件, 图 9 显示了 Ti-15Mo 合金在热轧态和 780 °C/1 h 固溶态, 分别经历 650 和 550 °C 时效保温 30~720 min 的硬度变化情况。

从图 9 可以看出, 合金经过充分固溶后, 在 550 °C 时效时, 随着时间的增加硬度增加缓慢, 经过 6 h 的时效, Ti-15Mo 硬度逐渐达到最大值。而在 650 °C 时效时硬度增加较快, 时效保温 4 h 后基本稳定。650 °C 时效最终的硬度值小于 500 °C 时效, 产生原因为时效温度过高, 析出形核的固态相变过冷度不足, 由于热力学原因析出相形核率较低, 析出相的最终数量会有所降低。而合金由热轧态直接时效过程中, 硬度变化较慢, 主要原因为热轧后合金中的初生 α 相数量多, 成为时效相转变的基础。

图 9 中合金在不同时效条件下的硬度变化规律,

表 2 实验中选用的热处理条件

Table 2 Different heat treatment condition of the experiment

No.	Solid solution	Aging
1	Heat working, AC	650 °C/8 h, AC
2	780 °C/1 h, WQ	450 °C/8 h, AC
3	780 °C/1 h, WQ	500 °C/8 h, AC
4	780 °C/1 h, WQ	550 °C/8 h, AC
5	780 °C/1 h, WQ	650 °C/8 h, AC
6	780 °C/1 h, WQ	FC to 550 °C, AC

可以说明合金本身的强化响应规律。而该相应行为对应于时效处理过程中的显微组织变化, 图 10 反应了 Ti-15Mo 合金析出相的差异。图 10a 为热轧态合金经过 650 °C/8 h 的时效后显微组织, 对比图 1 可以看出细小的初生 α 相成为时效析出转变的基础, 时效过程基体中的过饱和 α 稳定元素向初生 α 扩散和聚集, 使得初生 α 相长大和球化, 金相观察并未发现明显的次生相 (析出相) 形成。图 10b 为合金充分固溶处理后, 经 450 °C/8 h 时效后的显微组织, 对比图 2c 可知经 8 h 的时效形成一定数量的析出物, 且在晶界和晶内位置同时析出, 其晶粒较为细小。图 10c 为固溶态合金, 500 °C 时效 8 h 的显微组织, 可以看出随着时效温度的增加, 析出物的尺寸有所增加, 且形成大量的晶界附近的析出相, 光学显微组织表现为晶界及附近析出相增多。图 10d 显示了固溶态合金经 550 °C 时效 8 h 的显微组织, 通过组织分析发现晶内析出相的数量明显增加, 其尺寸相比于 500 °C 时效也有所增大, 说明在 550 °C 下进行时效, 合金获得充足的相变热力学条件, 为析出 α 相的生长提供良好的条件, 也是该温度下时效最终硬度值较高的原因。图 10e 为固溶态合金经 650 °C 时效 8 h 的显微组织, 组织观察发现析出相尺寸进一步增加, 说明在 650 °C 下进行时效, 合金中 β 基体相的析出转变热力学条件充足, 为析出 α 相的生长提供良好的条件。但 650 °C 时效由于形核过冷度不足, 导致形核主要集中在晶界和靠近晶界的区域, 所以析出相大都聚集在晶界及附近。以上分析正好解释了 650 °C 时效最终的硬度低的原因。Ti-15Mo 合金经充分固溶后, 炉冷至 500 °C, 大约经历了 500 min, 从组织情况来看 (如图 10f), 由于炉冷过程中最初温度在相变点以上, 导致其晶粒尺寸明显大于经固溶水淬的样品。合金炉冷至相变温度以下时, 同样由于最

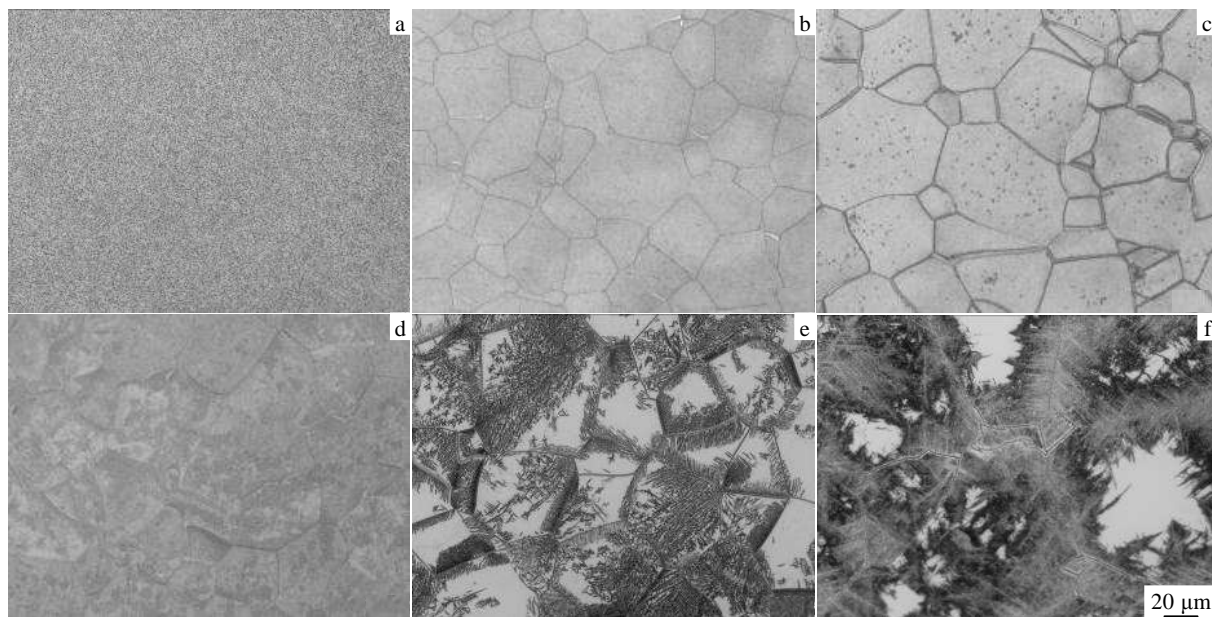


图 10 Ti-15Mo 合金不同时效条件下的显微组织:

Fig. 10 Microstructures of Ti-15Mo alloys after different aging treatments: (a) R+650 °C/8 h, AC; (b) ST+450 °C/8 h, AC; (c) ST+500 °C/8 h, AC; (d) ST+550 °C/8 h, AC; (e) ST+650 °C/8 h, AC; (f) ST, furnace-cooling to 550 °C, AC

初温度过高,析出相形核动力学条件不充分,导致形核数量少,且集中在晶界及附近,所以析出相集中在晶界附近向晶内生长,在炉冷过程中热力学条件充分,析出相尺寸较大。同时炉冷也使得晶界宽度增加,主要是晶界 α 相厚度增加的原因。从图 10 可以看出,经过充分时效后, Ti-15Mo 合金内部存在较多的未析出转变区域 (FPZ, free precipitation zone), 相比较其他亚稳 β 合金时效后组织^[6-8], 大量的 FPZ 出现主要是 Ti-15Mo 合金成分中 α 稳定元素含量极低导致的。

3 结 论

1) Ti-15Mo 合金固溶处理时,相同固溶时间下, β 晶粒尺寸随着温度的增加而增大。相同固溶温度下, β 晶粒尺寸随着时间的增加而增大,强度随着晶粒尺寸的增加而降低,塑性在固溶时间为 60 min 时最高,与该固溶时间合金初生 α 相完全溶解但晶粒未粗化有关。

2) Ti-15Mo 合金再结晶过程中, 780 °C 固溶条件下,晶粒生长指数为 0.349。合金 β 晶粒长大的激活能为 158.7 kJ/mol。

3) Ti-15Mo 合金固溶后,时效温度越高响应速度越快,但最终硬度值低于时效温度较低的硬度值,其析出相主要出现在晶界及附近位置,且粗大。时效温

度较低时,相应速度较慢,最终硬度高,析出相在晶界和晶粒内部同时出现,且细小。

参考文献 References

[1] Cherukuri B, Srinivasan R, Tamirisakandala S *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 60: 496.
 [2] Chang Hui(常 辉), Zhou Lian(周 廉), Zhang Tingjie(张延杰). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1505
 [3] Kim H Y, Satoru H, Kim J I *et al. Materials Transactions*[J], 2004, 45: 2443
 [4] Tang X, Ahmed T, Rack H J. *Journal of Materials Science*[J], 2000, 35: 1805
 [5] Wang K. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213: 134
 [6] Xu T W, Kou *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2015, 24: 3018
 [7] Xu T W, Zhang S S, Zhang F S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 654: 249
 [8] Xu Tiewei, Zhang Fengshou, Feng Yong *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(9): 2143

Recrystallization Dynamics and Aging-treated Response of Ti-15Mo Medical Alloy

Xu Tiewei^{1,2}, Li Jinshan¹, Zhang Fengshou², Han Feixiao², Liu Xianghong²

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Western Superconducting Technology Co Ltd, Xi'an 710018, China)

Abstract: The microstructure and strength variation of the biomedical Ti-15Mo titanium alloy after the solution and aging treatments were studied. And the hardness variation of the alloy in different aging conditions was also studied. The relationship of the alloy strengthening effect and microstructure was analyzed and then the alloy strengthening effect was discussed due to different transformation and microstructure. The Ti-15Mo titanium alloy strengthening process and its mechanism were revealed. The study on the mechanism of the alloy systematically, will be used to provide good theoretical basis for material evaluation and application.

Key words: medical titanium alloy; aging-treated response; microstructure; hardness performance; precipitation transformation

Corresponding author: Xu Tiewei, Ph. D., Senior Engineer, Western Superconducting Technology Co. Ltd, Xi'an 710018, P. R. China, Tel: 0086-29-86527358, E-mail: twxu@163.com